



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ADICIÓN MÚLTIPLE DE METILAMINA A FULERENOS C60 Y C80: UN
ESTUDIO POR LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE DENSIDAD**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

OSCAR FELIPE AMELINES SARRIA



TUTOR: VLADIMIR A. BASIUK

AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

Dr. Renato Lemus Casillas

VOCAL

Dra. Rubicelia Vargas Fosada

SECRETARIO

Dra. María Eugenia Costas Basín

PRIMER SUPLENTE

Dr. Marcos Martínez García

SEGUNDO SUPLENTE

Dr. Fernando Cortés Guzmán

Asesor

Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko

Sustentante

Q. Oscar Felipe Amelines Sarria

Esta Tesis esta dedicada a la memoria de mi tía, María Esperanza Amelines Zapata, la cual desafortunadamente falleció hace poco. Donde estés tía, espero que seas feliz. Tu sabes que todos te quisimos mucho y que para mis hermanos al igual que para mi, fuiste nuestra segunda mama.

Descansa en Paz Tía Linda.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi tutor, el Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko por las enseñanzas brindadas en la dirección de esta tesis y por su apoyo como tutor y también como amigo, durante todo el tiempo de la maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México mediante los proyectos DGAPA-IN100107 (responsable, Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko) y DGAPA-IN101906 (responsable, Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva). Al Instituto de Ciencias Nucleares donde realice el presente trabajo, y el cual me apoyo económicamente para asistir a diferentes congresos en mi área de interés. A los diferentes investigadores del posgrado de Química quienes me orientaron y me brindaron una muy buena formación académica a través de los diferentes cursos que tome.

Agradezco a la DGEP por apoyarme con una beca durante los últimos tres semestres de mi maestría.

Por último agradezco a mi familia por creer en mi y apoyarme siempre a pesar de la distancia y a mis compañeros tanto Mexicanos como Colombianos que han hecho de mi vida acá, una experiencia muy enriquecedora.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Descubrimiento de los fulerenos.....	1
1.2. Estructura y propiedades físicas del fullereno.....	2
1.2.1. Estructura.....	2
1.2.2. Propiedades físicas.....	6
1.2.3. Propiedades químicas.....	7
1.3. Reacciones de fulerenos con aminas alifáticas.....	7
1.4. Teoría de funcionales de la densidad.....	11
1.4.1. Principios básicos de la teoría de funcionales de la densidad	11
1.4.2. Conceptos de reactividad química en TFD.....	17
1.4.3. Conjunto de funciones base.....	19
1.5. Antecedentes teóricos de las reacciones de fulerenos con aminas.....	20
2. OBJETIVOS.....	22
3. DETALLES COMPUTACIONALES.....	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
4.1. Fullereno C ₆₀	25
4.1.1. Primera aminación al C ₆₀	25
4.1.2. Adiciones múltiples de metilamina al C ₆₀	28
4.2. Fullereno C ₈₀	42
4.2.1. Primera aminación al C ₈₀	42
4.2.2. Adiciones múltiples de metilamina al C ₈₀	43
5. CONCLUSIONES.....	52
ANEXO A.....	54
ANEXO B.....	60
BIBLIOGRAFÍA.....	65

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

IPR	Regla de los pentágonos aislados, de sus siglas en inglés.
θ_p	Ángulo de piramidalización.
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado, de sus siglas en inglés.
LUMO	Orbital molecular más bajo vacío, de sus siglas en inglés.
gap	Diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO.
TFD	Teoría de funcionales de la densidad.
LDA	Aproximación de Densidad Local, de sus siglas en inglés.
GGA	Aproximación de gradiente generalizado, de sus siglas en inglés.
PW91	Funcional de intercambio y gradiente generalizado desarrollado por Perdew y Wang en 1991.
DN	Conjunto base doble numérico.
DNP	Conjunto base doble numérico con polarización.
ΔE_f	Energía de formación.

RESUMEN

En las últimas décadas los fulerenos han sido estudiados en múltiples campos de la ciencia debido a sus propiedades físicas y químicas. Sin embargo, la baja solubilidad de los fulerenos, restringe muchas de sus aplicaciones a nivel tecnológico y biológico puesto que en dichas aplicaciones se necesita, en muchos casos, que el fullereno sea soluble en diferentes disolventes como por ejemplo el agua. Los métodos de funcionalización química han sido la solución a este problema. En estos métodos, un grupo normalmente polar se adiciona al fullereno cambiando así su solubilidad. Entre las reacciones de funcionalización química, una de las más estudiadas, son las adiciones de aminas. Teóricamente se ha estudiado la adición de una unidad amino sobre el C_{60} , sin embargo, muchos reportes experimentales, muestran que en la reacción de C_{60} con aminas (primarias o secundarias), estas pueden adicionarse hasta en 14 unidades, siendo los aductos más comunes los que corresponden a la adición de 1, 2, 3 y 6 unidades amino. Debido a esto, el objetivo del presente trabajo es estudiar por métodos teóricos, los sitios más probables en el C_{60} y C_{80} donde ocurriría una adición múltiple de metilamina y con base en éstos resultados intentar definir un patrón de adición. También se busca explorar que parámetros de reactividad local sirven para predecir o explicar dicha reactividad. Nuestros resultados indican que siempre la reacción de adición de metilamina ocurre para el C_{60} en las posiciones 6,6 C-C (unión entre hexágono-hexágono), mientras que para el C_{80} esta ocurre preferentemente en las posiciones 5,6 C-C (unión entre pentágono-hexágono). En ambos fulerenos, se observa que después de adicionada la primer unidad amino, los sitios más favorecidos energéticamente para una posterior aminación se encuentran en los carbonos vecinos a dicha aminación inicial. Por su parte un análisis del ángulo de piramidalización en todos los isómeros estudiados, nos permite concluir, que éste solo funciona, cuando se usa sobre fulerenos no derivatizados. Pero para fulerenos que hayan sufrido algún tipo de adición, el ángulo de piramidalización no se puede usar como un índice de reactividad local.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Descubrimiento de los Fullerenos

Hasta el siglo XX, el grafito y el diamante eran las únicas formas alotrópicas conocidas del carbono. A comienzos de la década de 1970, dos nuevas ramas de la Química, la Química Astrofísica y la Química de Racimos o de Agregados (cluster chemistry), abrían el camino a nuevos descubrimientos con la ayuda de la Radioastronomía (las señales de radio generadas por las nubes interestelares pueden utilizarse para detectar moléculas).¹ Mediante la Química Astrofísica se identificó un inusual espectro de emisión de un largo cúmulo (cúmulo es un conjunto de átomos unidos, con tamaño intermedio entre una molécula y un sólido) de carbón que provenía de una estrella gigante roja rica en carbón.² Al mismo tiempo el desarrollo de las técnicas de vaporización láser de cúmulos, sugirieron la posibilidad de crear agregados de carbono que presentaran el mismo espectro IR que se detectó de las estrellas gigantes rojas.³

Esto motivó en 1985 a Kroto, Smalley y colaboradores a intentar simular las condiciones de las estrellas gigantes rojas en el laboratorio.⁴ En la máquina de Smalley, un potente láser evaporaba un fragmento de grafito que se convertía en una nube caliente de partículas que se enfriaban después con He gaseoso, lo que permitía que los átomos se condensaran en clusters. La mezcla fue analizada mediante un espectrómetro de masas, el cuál indicó un gran número de moléculas con una masa de 720. Los únicos elementos presentes eran He y C. Como el He es un gas inerte, la conclusión fue que las moléculas investigadas debían estar compuestas por 60 átomos de C, cada uno de los cuales tiene una masa de 12. El pico de 720 del gráfico producido por el espectrómetro de masa era muy intenso, lo que implicaba que el C₆₀ era capaz de formarse y sobrevivir en el ambiente de alta energía del espectrómetro. Esto sólo podía significar que esa configuración de 60 átomos de C era de alguna manera extraordinariamente estable. Los investigadores entonces propusieron la

hipótesis según la cual los 60 átomos de C se organizaban en una estructura muy simétrica similar a una pelota de balompié, en donde cada C se localizaba en los vértices de un icosaedro truncado, a éste descubrimiento lo bautizaron como *buckminsterfullerene*⁴ en honor al arquitecto Buckminster Fuller, cuyas construcciones geodésicas tenían gran similitud con el agregado. Cabe anotar que por comodidad la palabra *buckminsterfullerene* se abrevia normalmente como *fullerene* (fulereno en español) o *buckyball*.

Inicialmente, debido a que sólo se podía producir cantidades muy bajas de fulerenos, muy pocos eran los experimentos que se podían hacer con ellos, sin embargo esto cambió drásticamente en 1990 cuando Wolfgang Krätschmer, Lowell Lamb, Konstantinos Fostiropoulos, y Donald Fuman descubrieron cómo producir C₆₀ puro en grandes cantidades.⁵

1.2. Estructura y Propiedades del Fulero

1.2.1. Estructura

Los fulerenos son moléculas en forma de caja cerrada formadas solamente por pentágonos y hexágonos. De acuerdo al teorema de Euler para poliedros, la estructura de los fulerenos debe contener exactamente 12 pentágonos y un número arbitrario n de hexágonos.¹ La geometría y estabilidad de los fulerenos está gobernada en muchos de los casos por la *regla de los pentágonos aislados (IPR)*,⁶ según la cual dos pentágonos adyacentes provocan una mayor curvatura local en la superficie del fulereno produciendo un aumento de la tensión entre los carbonos. Es así como en los fulerenos más estables, los pentágonos siempre están rodeados de cinco hexágonos, manteniéndolos alejados unos de otros. El fulereno más pequeño que satisface la IPR es el C₆₀(*Ih*), normalmente nombrado como C₆₀. Esta convención también se aplicará en esta tesis al otro fulereno en estudio, el C₈₀(*Ih*), que será nombrada simplemente como C₈₀.

En la estructura del fullereno C_{60} se distinguen dos tipos diferentes de enlace, el doble enlace localizado entre la unión de dos hexágonos, llamado normalmente enlace 6,6, cuya longitud es de 1.40Å y el enlace localizado en la unión pentágono-hexágono conocido como enlace 5,6 de longitud 1.46Å . Ambos enlaces se pueden ver en una sub-unidad de la molécula del C_{60} conocida como unidad *piracileno* que está compuesta de dos hexágonos y dos pentágonos. (Fig. 1.1)

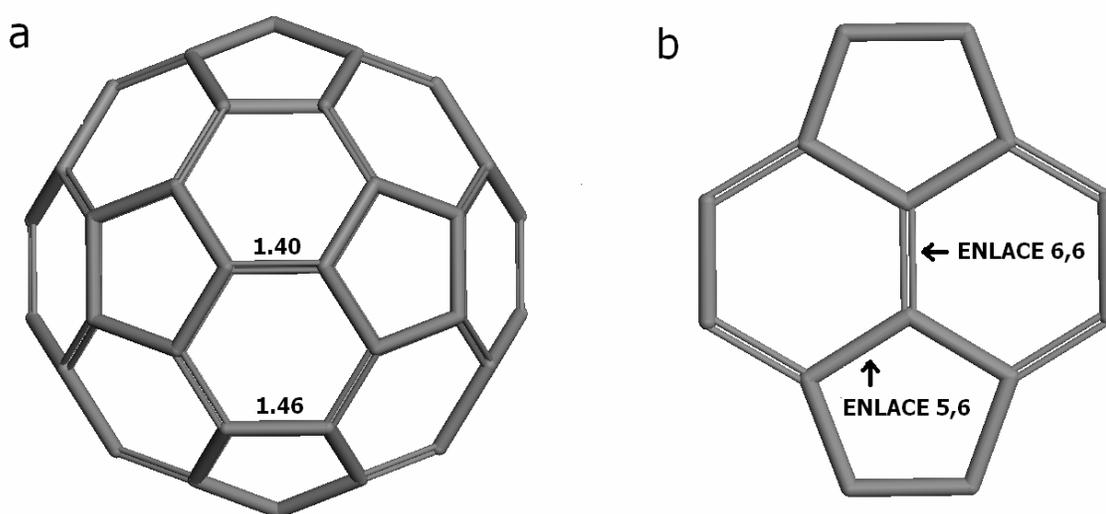


Fig. 1.1 (a) Molécula del C_{60} mostrando enlaces dobles y simples. (b) Unidad piracileno especificando los dos tipos de enlace que se presentan en la molécula.

Como se ve de la Fig. 1.1, cada carbono está unido a otros tres átomos de C, de igual forma que en las láminas de grafito (en el grafito los átomos de C se unen en forma trigonal con una hibridación sp^2). Sin embargo, en los fullerenos en general, la hibridación no es completamente sp^2 debido a que la presencia de los pentágonos da curvatura a la superficie de unión entre carbonos adyacentes, lo que conlleva a dar cierto carácter sp^3 al enlace.

La relación entre la curvatura y la reactividad química de los fullerenos es caracterizada por Haddon usando la piramidalización de los átomos de carbono.⁷ La

piramidalización se define como una distorsión de la geometría trigonal plana (hibridación sp^2) hacia una geometría molecular tetraédrica (hibridación sp^3). Dicha distorsión se puede cuantificar a través del *ángulo de piramidalización* (θ_p), definido por Haddon.⁷⁻⁹ En general el ángulo de piramidalización mide la desviación de los átomos de carbono con respecto a una hibridación sp^2 . Éste ángulo se calcula a través del análisis: *orbital- π como eje vector* (OPEV ó POAV, de sus siglas en inglés).^{10,11} Dependiendo de como se define el orbital π , el análisis OPEV puede hacerse a través de la teoría OPEV1 u OPEV2.⁷ En la teoría OPEV1, se define al orbital π como el vector que hace ángulos iguales con los orbitales σ ($\theta_{\sigma\pi}$) de los tres carbonos adyacentes al carbono en estudio (Fig. 1.2).⁷

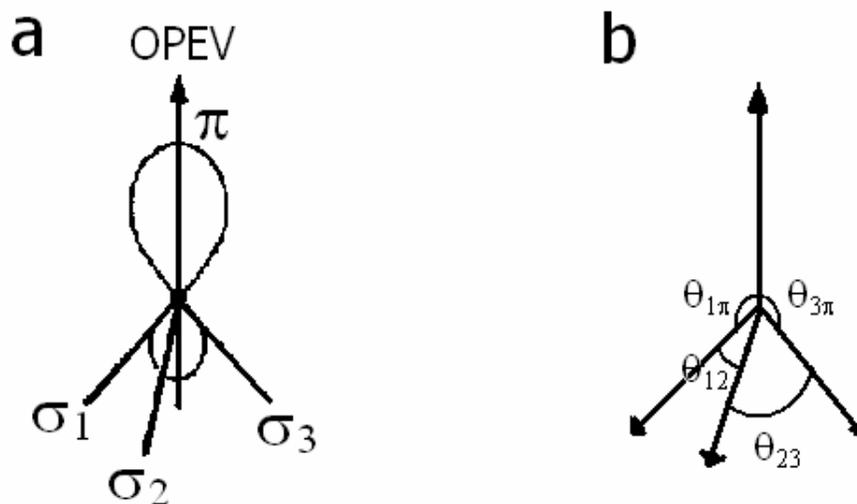


Fig. 1.2 (a) Orbital- π como eje vector (OPEV), ilustrado para un carbono en un sistema no trigonal plano, (b) cuatro de los 6 ángulos inter-orbitales. θ_{12} y θ_{23} son los ángulos entre los enlaces σ , mientras que $\theta_{1\pi}$ y $\theta_{3\pi}$ son los ángulos entre los orbitales σ y el orbital π . Los otros dos ángulos, θ_{31} y $\theta_{2\pi}$ no se muestran. Tomado de Ref [8]

Como en la teoría OPEV1, se cumple que $\theta_{1\pi} = \theta_{2\pi} = \theta_{3\pi} = \theta_{\sigma\pi}$, entonces el ángulo de piramidalización se define como $\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$. Para una geometría trigonal plana $\theta_{\sigma\pi} = 90^\circ$ y por lo tanto $\theta_p = 0^\circ$, mientras que para una geometría tetraédrica $\theta_{\sigma\pi} = 109.47^\circ$ y $\theta_p = 19.47^\circ$. (Fig. 1.3)

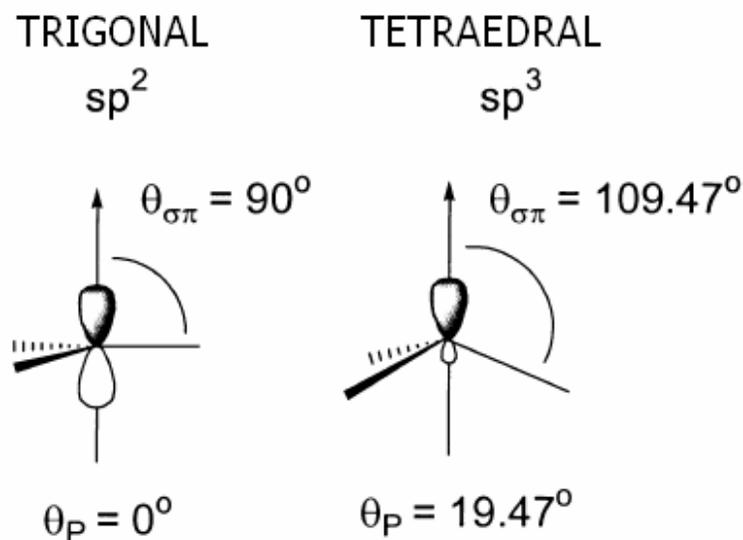


Fig. 1.3. Ángulo de piramidalización para una (a) geometría trigonal plana y una (b) geometría tetraédrica.

La piramidalización causa una energía de tensión local en los carbonos de los fullerenos.¹² Dicha energía de tensión es completamente aliviada cuando los fullerenos sufren reacciones de adición. De lo anterior se deduce que los carbonos con valores de θ_p grandes (tomando una escala de $\theta_p = 0^\circ - 19.47^\circ$), van a presentar una mayor reactividad hacia las reacciones de adición.¹²

Por otro lado, el fullereno C_{80} (al igual que el C_{60}), tiene dos tipos de enlace, uno en la unión hexágono-hexágono de longitud 1.43 \AA ¹³ y otro en la unión hexágono-pentágono de longitud 1.47 \AA ,¹³ que los llamaremos en analogía con el C_{60} , enlace 6,6 y 5,6 respectivamente (está convención no está reportada en la literatura). De acuerdo

a la regla *IPR*, en el C_{80} son posibles siete diferentes topologías moleculares, de las cuales, la topología con simetría *Ih* (Fig. 1.4) es la más simétrica pero no la más estable de las siete, debido a que su *brecha ó gap* (diferencia de energía entre HOMO y LUMO) es muy pequeña, indicando una alta reactividad y a su vez una baja estabilidad.¹³ Como se observa de la Fig 1.4, en el C_{80} , los pentágonos no están conectados entre sí a través de un enlace, por lo tanto no existe la unidad piracileno como en el C_{60} .

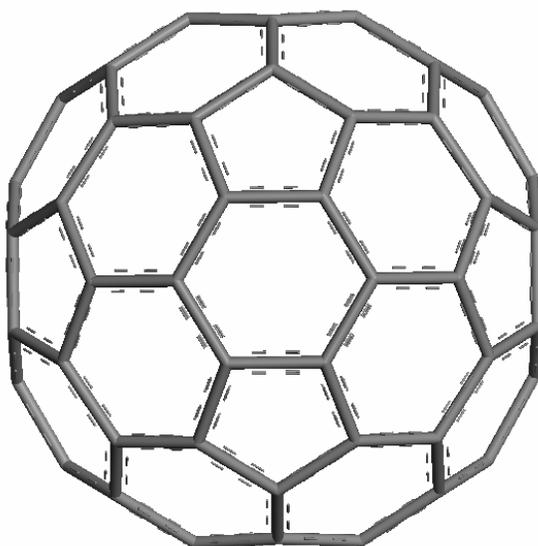


Fig. 1.4. Geometría del $C_{80}(Ih)$

1.2.2. *Propiedades Físicas*

Físicamente, los fulerenos son moléculas extremadamente fuertes, capaces de resistir grandes presiones, cualidades importantes a la hora de preparar nuevos materiales. Al igual que el grafito, los fulerenos se pueden usar como lubricantes. Las propiedades eléctricas y ópticas de los fulerenos también los hacen buenos candidatos para transistores, memoria de bits, fotoconductores, diodos de túnel, y sensores.

1.2.3. Propiedades Químicas

En general, los fulerenos son muy pocos solubles en la mayoría de disolventes, y especialmente insolubles en el agua;¹⁴ esto restringe muchas de sus aplicaciones a nivel tecnológico y biológico puesto que en dichas aplicaciones se necesita en muchos casos que el fullereno sea soluble en diferentes disolventes (por ejemplo, se ha reportado la inhibición de la enzima de la inmunodeficiencia humana y la hepatitis C, para algunos derivados del fullereno solubles en agua).¹⁵⁻¹⁷ Este problema de la solubilidad se puede resolver a través de la *funcionalización o derivatización química*, que consiste en adicionar grupos activos a las superficies de los fulerenos para aumentar su reactividad. Usando diferentes métodos de funcionalización se han logrado sintetizar una gran variedad de fulerenos derivados,¹⁸ algunos de los cuales tienen potencial aplicación en biología y ciencia de materiales.¹⁹

Uno de los métodos de funcionalización más ampliamente usados y estudiados, ha sido la reacción de adición nucleofílica en donde se aprovecha el fuerte carácter electrofílico que tienen los fulerenos. Entre estas reacciones, las interacciones con aminas alifáticas (bases neutras) fueron unas de las primeras adiciones estudiadas en la química de fulerenos y una de las más importantes en la actualidad.

1.3. Reacciones de Fulerenos con Aminas Alifáticas

Wudl *et al.* fueron los primeros en reportar la reacción entre fulerenos y aminas alifáticas tales como *n*-propilamina, *n*-dodecilamina, *tert*-butilamina, etilendiamina y morfolina.²⁰ Estas aminas se adicionan rápida y repetidamente al C₆₀ produciendo una compleja mezcla de numerosas estructuras e isómeros C₆₀H_n(NRR')_n (predominantemente *n*=6). En el caso de la reacción con *n*-propilamina se encuentran

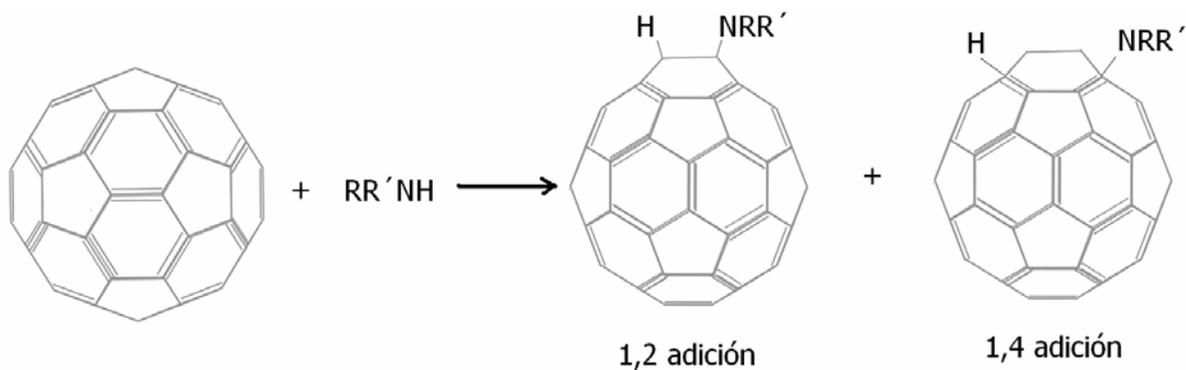


Fig. 1.5. Hidroaminación de C_{60} con aminas alifáticas primarias y secundarias. Tomado de Ref [20]

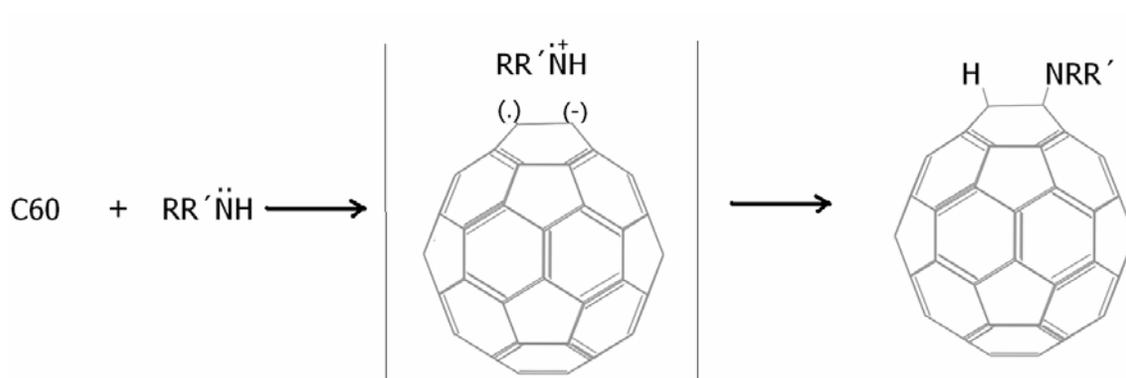


Fig. 1.6. Mecanismo propuesto para la adición de aminas alifáticas al C_{60} . Tomado de Ref [20]

hasta doce unidades amino adicionadas. Se reporta, de acuerdo a evidencia de IR, que a pesar de todas los posibles sitios de adición, ésta ocurre preferentemente en posiciones 1,2 ó 1,4 (Fig. 1.5). Mediante un análisis por UV/VIS y por espectroscopía, ellos proponen un posible mecanismo vía radicales para esta reacción que se esquematiza en la Fig. 1.6.

Seshadri *et al.* también estudiaron esta reacción, usando como reactivo de partida la metilamina.²¹ Ellos reportaron que la reacción de C_{60} con un exceso de metilamina en solución de tolueno a 298K, ocurre instantáneamente, produciendo un mezcla de

aductos de color amarillo. De estos aductos, la adición de 1, 2 y 6 unidades amina son las más favorecidas.

Debido a que los productos obtenidos después de adicionar aminas primarias y secundarias al fulereno, son difíciles de caracterizar, Kampe *et al.* reportaron un método simple para generar productos de adición de aminas bien definidas, usando diaminas secundarias tales como *N,N'*-dimetiletilendiamina (*N* y *N'* se usan para indicar que los grupos sustituyentes están unidos a diferentes átomos de Nitrógeno) ó piperazina.²² Al utilizar un exceso de diamina se produce tanto mono como bisaductos en rendimientos entre 50-80%. Butts y Jazdyk demostraron que la fotocicloaddición de piperazinas sustituidas presenta buenos rendimientos y puede ser empleada para introducir una gran variedad de grupos funcionales adicionales como alcoholes, esterés, éteres y amidas.²³

Troshina *et al.*, interesados en sintetizar derivados de fulereno solubles en agua (estos derivados tienen un amplio rango de propiedades biológicas que los hacen potenciales para el desarrollo de nuevas drogas), reportan que en la fotoadición oxidativa de diferentes *N*-piperazinas sustituidas, la selectividad de las reacciones depende de la estructura del agente reaccionante.²⁴ Por ejemplo, en la reacción con *N*-metilpiperazina y morfolina obtienen principalmente una mezcla compleja de productos con $C_{60}[\text{amina}]_3\text{OH}$, $C_{60}[\text{amina}]_4\text{O}$ y $C_{60}[\text{amina}]_5\text{OH}$. Por el contrario, para el *N*-(2-piridil) y *N*-(2-pirimidil) piperazinas, el producto obtenido con mayor rendimiento fue el $C_{60}[\text{amina}]_4\text{O}$. Para este último compuesto, ellos reportan que puede ser fácilmente convertido en una sal soluble en agua.

Isobe *et al.* reportaron la síntesis de tetra-amino fulerenos epóxido en un solo paso bajo condiciones fotoquímicas aeróbicas (Fig. 1.7).²⁵ En este procedimiento, la reacción con aminas primarias no procede, mientras con aminas secundarias su rendimiento es muy bajo. Por el contrario, las reacciones con piperazinas dan los mejores rendimientos (encima del 98%).

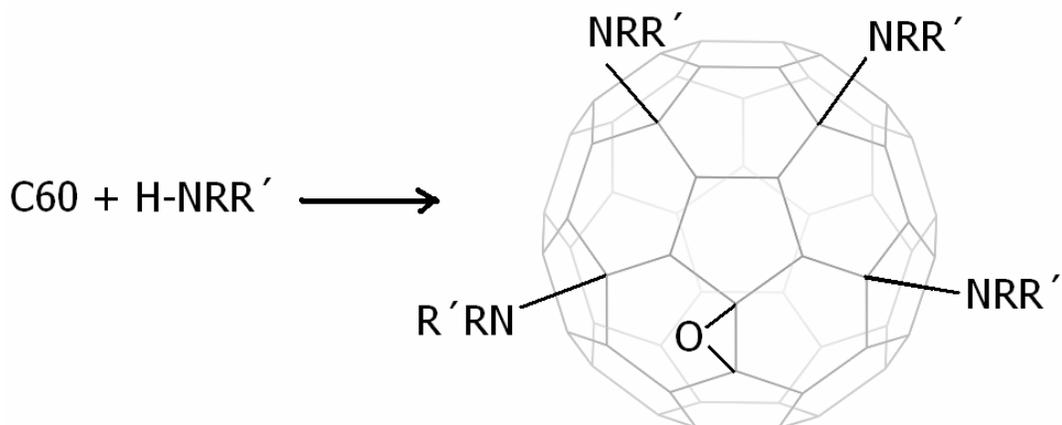


Fig. 1.7. Reacción de C₆₀ con aminas bajo condiciones fotoquímicas aeróbicas Tomado de Ref [25]

Las reacciones de fulerenos con aminas terciarias fueron identificadas inicialmente por Lawson *et al.*,²⁶ quienes notaron la fotocicloaddición de aminas alifáticas terciarias con C₆₀, produciendo un producto tipo pirrolidina simétrico. Recientemente, Wang *et al.* reportaron la adición de trietilamina al C₆₀, mientras estudiaban reacciones termales entre fulerenos e hidroclouros de ésteres de aminoácidos (Fig. 1.8).²⁷

Por último, en nuestro grupo, Basiuk *et al.* reportaron la reacción de C₆₀ (soportado en silica gel), con vapores de nonilamina a 150 °C.²⁸ Como esta reacción es llevada a cabo en fase gaseosa, tiene un alto impacto en la química verde. En este método se obtienen como productos, una mezcla de nonilamina derivatizada con C₆₀. Por análisis elemental la relación en proporción entre H:N da un total de 6 nonilaminas adicionadas en promedio, mientras que por análisis de la proporción C:N se obtiene en promedio 3 unidades de amina adicionadas.

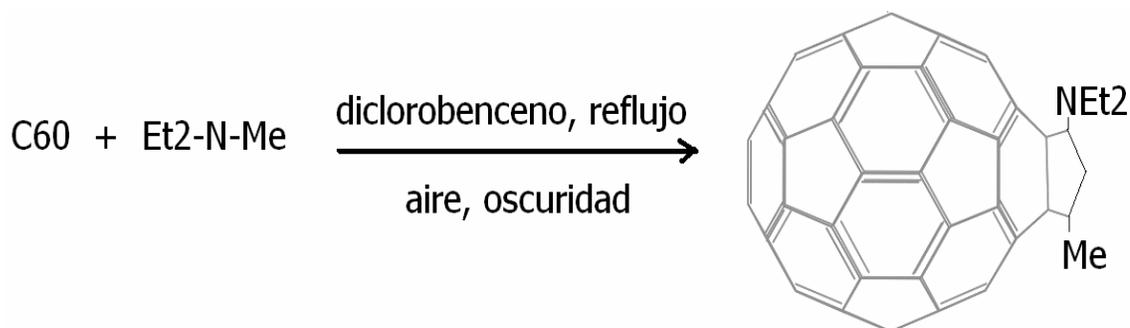


Fig. 1.8. Preparación de aductos por reacción de C_{60} con Et_3N . Tomado de Ref [27]

Recientemente debido a la importancia de las reacciones de aminas con fulerenos, éstas han sido objeto de estudios no solamente experimentales, sino también teóricos (como se demostrará en los siguientes párrafos). Para este fin, el método TFD (Teoría de Funcionales de la Densidad) es una herramienta particularmente poderosa, por eso en la siguiente sección se da una información general y esencial acerca de esta teoría.

1.4. Teoría de Funcionales de la Densidad

1.4.1. Principios básicos de la teoría de funcionales de la densidad

Las primeras nociones de una teoría del funcional (*un funcional $F[f]$ es una función que toma funciones como su argumento; es decir, una función cuyo dominio es un conjunto de funciones*) de la densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 20.^{29,30} Ellos calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como un funcional de la densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de la densidad electrónica). El modelo fue mejorado por Dirac, quien añadió un funcional de energía de intercambio en 1928.

Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, debido a la mala representación del funcional de energía cinética.

La base teórica para TFD fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn.³¹ Para ver un poco los fundamentos de esta teoría, inicialmente hay que tener en cuenta que en un sistema de n -electrones dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer no relativista, el Hamiltoniano queda determinado completamente al definir el potencial externo $v(r_i)$. Es decir, que n y $v(r_i)$ determinan todas las propiedades del estado basal.

En lugar de utilizar n y $v(r_i)$, Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(r)$, determina el potencial externo (excepto por una constante arbitraria) y el número de electrones. Por tanto, la función de onda del estado fundamental y la energía están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(r)$. Por esta razón, E_0 (funcional de la función $\rho_0(r)$) se puede expresar como $E_0 = E_v[\rho_0]$, donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 con el potencial externo. Como la energía total es la suma de la energía cinética, de repulsión electrón-electrón y de atracción núcleo-electrón y éstas son propiedades del sistema, entonces deben, al igual que la energía, ser funcionales de la densidad.³² Lo anterior se expresa como,

$$\begin{aligned} E_0 = E_v[\rho_0] &= T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \\ &= \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \end{aligned} \quad (1.1)$$

donde,

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (1.2)$$

Por simplicidad, en esta última ecuación y en las posteriores se omite el cero de ρ . El funcional $F[\rho]$ es independiente del potencial externo $v(r)$; sin embargo, la forma explícita de este funcional, conocido como *universal*, es aún desconocida hasta hoy. Por lo tanto (1.1) no proporciona una vía práctica para calcular E_0 a partir de ρ_0 .

La solución a este problema se obtiene al unir el segundo teorema de Hohenberg y Kohn y una aproximación desarrollada por Kohn y Sham. El teorema de Hohenberg y Kohn provee el principio variacional de la energía y demuestra que para toda función de prueba $\rho_{pr}(r)$ tal que $\rho_{pr}(r) \geq 0$ y $\int \rho_{pr}(r) dr = n$,

$$E_0 \leq E_v[\rho_{pr}], \quad (1.3)$$

donde $E_v[\rho_{pr}]$ es el funcional de energía de (1.1).

Por su parte, el método de Kohn-Sham (KS) nos muestra cómo obtener la densidad del estado basal (y por ende la E) a partir de un funcional aproximado.³³ En este método se considera un sistema de referencia ficticio, s , de n electrones no interactuantes donde cada uno experimenta la misma función de energía potencial $v_s(r_i)$. Kohn y Sham usando éste modelo rescribieron (1.1),³²

$$E_{elec} = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (1.4a)$$

con

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (1.4b)$$

y

$$E_{xc}(\rho) = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (1.4c)$$

donde, θ_i^{KS} representan la parte espacial de los espín-orbitales de Kohn-Sham, sin embargo, es bueno recalcar que estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir el cálculo de $\rho(r)$ (Ec. 1.4b). El término $E_{xc}(\rho)$ es el *funcional de la energía de correlación e intercambio*, el cual contiene *la energía cinética de correlación* ($\Delta T[\rho]$ es la diferencia entre $T[\rho]$ para la molécula real y el sistema de referencia de electrones no interactuantes), *la energía de intercambio* (asociada con el requerimiento de antisimetría), *la energía de correlación coulombiana* (asociado a las repulsiones interelectrónicas) y una *corrección de autointeracción* (SIC).³¹ Nótese que al ignorar $E_{xc}(\rho)$ el significado en (1.4) es igual a la aproximación de Hartree-Fock. Así, de la misma forma que en HF los orbitales satisfacen la ecuación de Fock, en el método de Kohn-Sham los θ_i^{KS} (que según el teorema variacional de Hohenberg y Kohn minimizan (1.4)), satisfacen la siguiente ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1), \quad (1.5)$$

donde v_{xc} es el *potencial de correlación de intercambio*, que se define como,

$$v_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (1.6)$$

La ecuación (1.5) debe solucionarse mediante un método de campo autoconsistente, calculando v_{xc} en cada ciclo (Ec. 1.6) con una aproximación apropiada para E_{xc} . Es

muy importante recalcar que si la forma de E_{xc} y por ende de v_{xc} fueran conocidas, el método de Kohn-Sham podría calcular la energía exacta del sistema.

Para usos prácticos de esta teoría, se necesita una buena aproximación para E_{xc} . Una forma simple y eficaz de resolver esto, es a través de la *Aproximación de Densidad Local (LDA)*,³⁴

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \equiv \int \varepsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)dr \quad (1.7)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas hipotético de electrones homogéneo y con densidad electrónica ρ . Kohn y Sham sugirieron el uso de (1.7) y v_{xc}^{LDA} como una aproximación de la energía y potencial de intercambio y correlación verdaderos. A este método se le conoce con el nombre de *LDA*. Se puede demostrar que ε_{xc} se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y de correlación. La parte de intercambio está dada por,

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3}, \quad (1.8)$$

mientras que para la parte de correlación $\varepsilon_c(\rho)$, existen valores exactos calculados.³⁴ Teniendo expresiones y valores para la energía de intercambio y correlación, es fácil calcular $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$.

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como *Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA)*,³⁴ estas son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan

mejores resultados que LDA, como por ejemplo, en el cálculo de las energías del estado fundamental.³⁴

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr, \quad (1.9)$$

donde f es una función de las densidades electrónicas y sus gradientes. Usualmente E_{xc}^{GGA} se separa en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (1.10)$$

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido usados, son el funcional de Perdew y Wang de 1991 designados como PW91³⁵, el funcional de Becke de 1988, nombrado como B88 ó B.³⁶ Por su parte, los funcionales de correlación de gradiente corregido más usados son el funcional Lee-Yang-Parr (LYP),³⁷ el funcional de Perdew-Wang de 1991 (PW91)³⁵ y el de Becke llamado B96.³⁸ En principio cualquier combinación entre funcionales de intercambio y correlación es válida. Por último existen *funcionales híbridos*, los cuales se definen por una combinación de teorías. Entre dichos funcionales, el más famoso es el B3LYP,³⁹ en donde se usa el funcional híbrido de Becke (B) y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (LYP). El subíndice 3 indica un funcional de tres parámetros. Los valores de los parámetros se eligieron de forma tal que se obtuvieran buenos ajustes a las energías de atomización experimentales Este funcional es híbrido porque se mezclan funcionales que dependen de la densidad con la expresión de la energía de intercambio en Hartree-Fock. El número 3 en B3LYP, se debe a que hay tres coeficientes que definen el tipo de combinación.

1.4.2. Conceptos de Reactividad Química en TFD

Dentro de TFD varias cantidades locales y globales intrínsecas del sistema pueden ser usadas para explicar la reactividad en un cambio químico. Entre los indicadores globales se encuentran, el potencial químico (μ),⁴⁰ la dureza (η),⁴¹ y el índice de electrofilia (ω),⁴² entre otros. En el método de Hartree-Fock, el teorema de Koopmans nos dice que el potencial de ionización y la afinidad electrónica son el negativo de la energía del HOMO y el LUMO respectivamente.⁴³ Usando dicho teorema, el potencial químico y la dureza se pueden calcular como:

$$\mu = \frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2}, \quad \eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad (1.11)$$

Diversos reportes muestran que la Ec. (1.11) se puede aplicar en TFD,⁴⁴⁻⁴⁶ mientras que otros trabajos muestran que el negativo de la energía del HOMO y LUMO en TFD no son iguales al potencial de ionización y a la afinidad electrónica respectivamente, y por ende la Ec. (1.11) no se puede aplicar en teoría de funcionales de la densidad.⁴⁷⁻⁴⁹

También se pueden usar índices locales como la *función de Fukui*.⁵⁰ Esta se puede interpretar, como el cambio en la densidad electrónica $\rho(r)$ en cada punto r , cuando el número total de electrones (n) cambia, ó como la sensibilidad en un punto particular r , del potencial químico de un sistema frente a una perturbación externa.⁵¹ Matemáticamente lo anterior se expresa así:

$$f(r) \equiv \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(r)} \right)_n = \left(\frac{\partial\rho(r)}{\partial n} \right)_{v(r)}. \quad (1.12)$$

Puesto que $f(r)$ representa una variación del potencial químico inducida por una perturbación externa, mientras mayor sea esta variación más reactivo será el sistema

en el punto r , porque se generará un gradiente de potencial químico que inducirá una mayor transferencia de carga. Es decir, a mayor $f(r)$ mayor reactividad de sitio.⁵¹

Las discontinuidades en la gráfica de $\rho(r)$ vs n proveen tres diferentes tipos de función de Fukui:

$$f^+(r) = \rho_{n+1}(r) - \rho_n(r) \quad \text{para un ataque nucleofílico} \quad (1.13a)$$

$$f^-(r) = \rho_n(r) - \rho_{n-1}(r) \quad \text{para un ataque electrofílico} \quad (1.13b)$$

$$f^0(r) = (\rho_{n+1}(r) - \rho_{n-1}(r)) / 2 \quad \text{para un ataque radical} \quad (1.13c)$$

La función de Fukui es una función en el espacio tridimensional, y por lo tanto a cada punto del espacio le asigna un valor. Si bien es posible representarla mediante isosuperficies o mapas de contorno, muchas veces, especialmente cuando se requiere comparar el valor numérico entre una región y otra o entre una molécula y otra, es más conveniente tener solo un número que represente el valor en un átomo de la molécula o en una zona de enlace. A este proceso de discretizar la función de Fukui se le ha dado el nombre de *función de Fukui condensada*. Esta función fue introducida por Yang y Mortier en 1986,⁵² basados en la idea de integrar la función de Fukui sobre las regiones atómicas, similar al procedimiento seguido en las técnicas de análisis de población, y combinando esto con la aproximación de diferencias finitas, se obtiene

$$\begin{aligned} f_k^- &= q_k(n) - q_k(n-1) \\ f_k^+ &= q_k(n+1) - q_k(n) \end{aligned} \quad (1.14)$$

donde $q_k(n)$ es la carga (dada por algún análisis de población) sobre el átomo k para el sistema con n electrones.

1.4.3. Conjunto de funciones base

La elección del conjunto de funciones base es el punto de partida para casi todos los cálculos mecánico cuánticos incluyendo el TFD. Un conjunto o función base (χ_μ) es una descripción matemática de los orbitales en un sistema molecular. Los conjuntos bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales porque imponen pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio, sin embargo tienen como desventaja un alto costo computacional.

Los dos tipos de funciones más usados como bases, son los orbitales tipo Slater (STO) y los tipo gaussianos (GTO).⁵³ Al usar las funciones gaussianas se pierde exactitud en el cálculo, sin embargo gracias al hecho de que la multiplicación de dos gaussianas es otra gaussiana, las integrales bielectrónicas se calculan en forma más rápida y eficiente.

Otra clase de funciones de base usadas, son las funciones numéricas.⁵⁴ Estas describen el orbital numéricamente como valores sobre una red esférica polar centrada sobre el átomo en estudio. Nótese la diferencia con los orbitales gaussianos, los cuales se describen como funciones analíticas con forma gaussiana.

La base más pequeña disponible se denomina base mínima, ya que sólo usa las funciones base necesarias para contener todos los electrones de los átomos neutros. Una mejora a estas funciones consiste en aumentar el tamaño de la base duplicando todas las funciones para producir las funciones doble zeta, DZ. Así mismo, se puede trabajar con una base triple zeta TZ, en la cual se triplica la base mínima. Cuando se trabaja con un conjunto de base numérico, se pueden tener bases doble numéricas (DN), que son las equivalentes a las DZ y bases con polarización (DNP) y con funciones difusas (DND).

Las bases de la forma K-nlmG como la STO-3G, 3-21G, 3-21G(*), 6-31G, etc, fueron desarrolladas por Pople y colaboradores. Estas bases son ampliamente utilizadas; se pueden encontrar en diferentes programas como el Gaussian 03. Un resumen completo de dichas bases se puede encontrar en el sitio. <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html> del Environmental Molecular Sciences Laboratory.

1.5. Antecedentes Teóricos de la Reacción de Aminas con Fullerenos

Los reportes teóricos de las reacciones de aminas con fullerenos son muy escasos. Basiuk *et al* fueron los primeros en estudiar teóricamente las reacciones de aminas con fullerenos.²⁸ Usando como reactivos de partida, el fullereno C₆₀ y *nonilamina*, ellos calcularon las *energías de formación* (con respecto al nivel de los reactivos) para los dos posibles isómeros monoadductos a un nivel de teoría B3LYP/STO-3G (Fig. 1.9). La gran diferencia de energías entre los dos isómeros, les permitió concluir que la reacción de adición procede preferiblemente a través del enlace 6,6 de la unidad piracileno y no a través del enlace 5,6.

Lin *et al.* mediante un estudio TFD a un nivel GGA-PW91/DNP (fino) usando el software DMol3,⁵⁴ investigaron la reacción de adición de metilamina en C₅₀, C₆₀ y en nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs).⁵⁵ En estos estudios teóricos se confirmó que la adición de una unidad de amino en el C₆₀ ocurre preferentemente a través de los enlaces 6,6 de la unidad de piracileno (y no a través de los enlaces 5,6). Una de las principales conclusiones de su trabajo es que, tanto en fullerenos como en nanotubos, la reactividad crece al aumentar el valor del ángulo de piramidalización, θ_p .

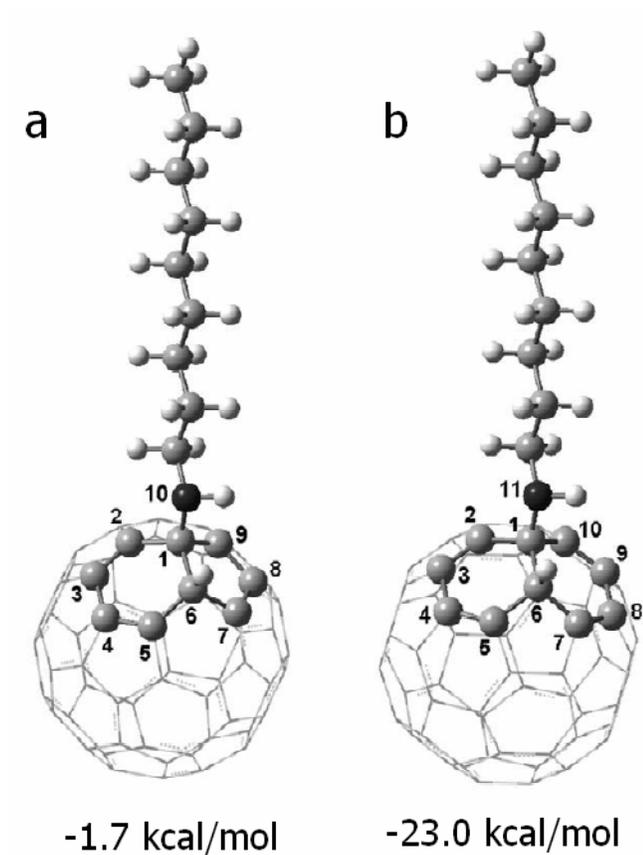


Fig. 1.9. Geometrías y energías de formación a nivel B3LYP/STO-3G para los dos posibles productos de adición de nonilamina a (a) enlace 5,6 y (b) enlace 6,6 de la unidad piracileno. Tomado de Ref [28].

En ambos estudios teóricos se analiza solamente la adición de una unidad amino. Sin embargo, se sabe experimentalmente que en esta reacción se obtienen aductos $C_{60}[\text{amina}]_n$, donde n varía entre 1-14 dependiendo del método que se use para funcionalizar el fullereno. Lo anterior exige un estudio teórico más congruente con estas observaciones experimentales, es decir, un estudio que permita analizar adiciones múltiples de grupos amino al fullereno.

2. OBJETIVOS

2.1 Generales

Encontrar por métodos teóricos los sitios más reactivos del C₆₀ y del C₈₀ frente a una reacción de adición múltiple de *metilamina*, y con base en éstos resultados intentar definir un patrón de reactividad.

Específicos

- Determinar si para múltiples aminaciones, los sitios más probables de reacción en el C₆₀ siguen siendo los enlaces 6,6 de la unidad piracileno.
- Comparar el comportamiento químico de C₆₀ y C₈₀ frente a las reacciones de adición con nucleófilos neutros.
- Confirmar si los carbonos con mayor θ_p son los más reactivos y también explorar qué otros parámetros juegan un papel relevante en la reactividad.

3. DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos de estructura electrónica fueron realizados a un nivel TFD en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y usando como funcional el PW91.³⁵ Como conjunto de base, se usó una DN, que es una base doble numérica (todos los electrones fueron tratados). Los cálculos fueron realizados usando DMol3⁵⁴ un software implementado en el Materials Studio Modeling 3.1 package de Accelrys, Inc. El DMol3 tiene como ventaja principal el uso de funciones base numéricas, las cuales son más exactas que una gaussiana del mismo tamaño. Los parámetros de convergencia fueron escogidos como finos, es decir, el cambio de energía, la fuerza máxima y el máximo desplazamiento entre cada ciclo de optimización son 10^{-5} Hartree, 0.002 Hartree/Å y 0.005 Å, respectivamente. La tolerancia del SCF fue escogida como fina. Esto es importante puesto que indica la exactitud con que las ecuaciones en el SCF convergen.

El límite del potencial de confinamiento, usado en DMol3 para asegurar la localización estricta del conjunto base dentro de una distancia r_c , se escogió como fino.

Las cargas de Hirshfeld y la función de Fukui condensada son obtenidas al mismo nivel de teoría usado para hacer las optimizaciones de geometría. El análisis poblacional para obtener f_k a partir de $f(r)$ se hizo a través de las cargas de Hirshfeld.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las energías de formación son las energías relativas calculadas para los productos finales referidos al nivel de las especies reaccionantes. En este trabajo, estas energías se usan como nuestro principal parámetro para definir la reactividad. La forma general en que se calcularon es:

$$\begin{aligned} \Delta E_{f_1} &= E_{\text{producto}_1} - (E_{C_{60} \text{ ó } C_{80}} + E_{CH_3-NH_2}) \\ \Delta E_{f_2} &= E_{\text{producto}_2} - (E_{\text{producto}_1} + E_{CH_3-NH_2}) \\ &\vdots \\ \Delta E_{f_n} &= E_{\text{producto}_n} - (E_{\text{producto}_{n-1}} + E_{CH_3-NH_2}) \end{aligned}, \quad (4.1)$$

donde E en todos los casos, corresponde a la energía molecular absoluta (sin corrección de punto cero), y los subíndices indican la cantidad de aminas adicionadas al fulereno. $E_{\text{producto}_{n-1}}$, corresponde a las energías de los isómeros más favorecidos energéticamente en la adición inmediatamente anterior a la aminación en estudio. Es claro, que dichos isómeros (junto con metilamina), siempre se toman como los reactivos de partida de la siguiente aminación.

Un parámetro muy importante en este trabajo, para intentar definir el porque de la reactividad mostrada por cada uno de los isómeros estudiados, es el ángulo de piramidalización, el cual se cálculo usando la fórmula dada por Haddon⁹ para el caso general cuando $\theta_{12} \neq \theta_{23} \neq \theta_{31}$ (§ 1.2.2).

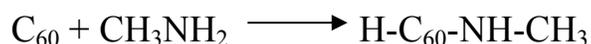
Todos los resultados mostrados a continuación fueron obtenidos de las estructuras ya optimizadas a través de TFD.

4.1. Fulereo C_{60}

En la reacción de aminas con C_{60} se ha reportado la adición de hasta de 14 grupos amino.²¹ Sin embargo, diferentes reportes experimentales indican que uno de los aductos predominante, es el que tiene 6 unidades amino adicionadas.^{20,21,28} Por lo tanto en este trabajo se simulará la adición múltiple de metilamina al C_{60} desde 1 hasta 6 grupos amino.

4.1.1 Primera Aminación al C_{60}

La primera reacción de adición de metilamina con el fulereo C_{60} se puede esquematizar como:



Inicialmente se optimizaron las estructuras de los reactivos, el C_{60} y la metilamina (CH_3NH_2). Luego usando estas geometrías, se optimizaron las dos posibles estructuras de los productos, obtenidas tanto para la adición en los enlaces 5,6 como para la adición en los enlaces 6,6 de la unidad piracileno (Fig. 4.1).

En la tabla 4.1 se reportan las distancias de enlace iniciales para los enlaces 6,6 y 5,6 del C_{60} y las distancias de enlace obtenidas para los dos posibles productos de adición. El valor de las distancias de enlace iniciales concuerda muy bien con datos experimentales de difracción de electrones, en donde las distancias encontradas fueron de 1.458 y 1.401 para el enlace 5,6 y 6,6 respectivamente.⁵⁶

El ángulo de piramidalización reportado para el C_{60} en la Tabla 4.1, se obtuvo después de promediar este valor para varios carbonos. El valor obtenido concuerda exactamente con el reportado en la literatura.⁵⁷ Como el ángulo de piramidalización

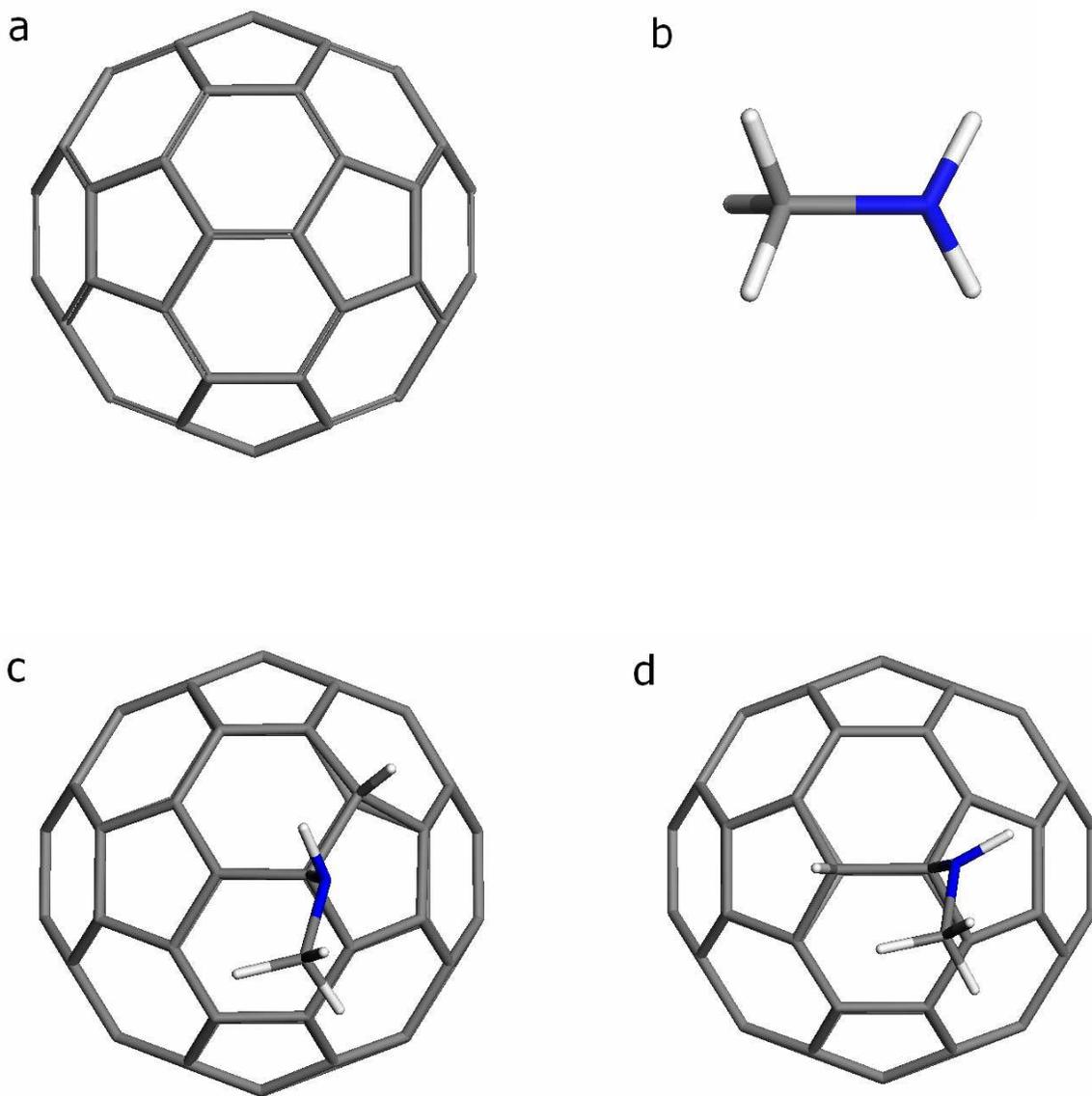


Fig. 4.1. Geometrías optimizadas de los reactivos (a) $C_{60}(Ih)$, (b) metilamina y de los productos (c) adición en 5,6 y (d) adición en 6,6, obtenidos para la adición de una unidad de metilamina al C_{60} . Por claridad, los dobles enlaces no se muestran.

Tabla 4.1. Parámetros calculados para reactivos y productos en la primera aminación del C₆₀

Parámetro a calcular	Reactivos		Posibles Productos	
	C ₆₀	CH ₃ NH ₂	Adición en enlace 5,6	Adición en enlace 6,6
Distancia de Enlace (Å)	1.402 (C-C 6,6) 1.461 (C-C 5,6)	-	1.62 (C-C)	1.60 (C-C)
Angulo de Piramidalización θ_p°	11.64	-	-	-

Tabla 4.2. Energía de reacción para la primera aminación.

Sitio de la adición iN-jH ^a	Enlace de adición	Energía de Formación (ΔE_f) kcal mol ⁻¹	
		DMol3 PW91/DNP (fino) ^c	DMol3 PW91/DN (fino)
53N-36H	5,6	14.0	13.0
53N-54H	6,6	-2.9	-4.3

^a Ver Anexo A para cualquier aclaración acerca de ésta convención.

^b T. Lin, et al. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 13755. Ref [55].

mide la desviación con respecto a la hibridación sp^2 , resulta obvio el porque no se reporta para los productos o para la metilamina.

Aplicando la Ec (4.1), se obtuvieron las energías de formación, ΔE_f , para cada uno de los posibles productos (Tabla 4.2). Nuestros resultados indican que la *reacción más estable energéticamente y por ende la más probable, es la adición que ocurre sobre los enlaces 6,6*, lo cual ya había sido predicho por otros reportes.^{28,55}

Al comparar nuestras energías de formación, con las reportadas en la literatura⁵⁵ (Tabla 4.2), se observa una diferencia de 1 kcal mol^{-1} para el producto obtenido de la adición 5,6 y $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el producto obtenido en la adición 6,6. Estas diferencias de energía se deben a que nuestro conjunto base no presenta polarización, a diferencia del usado por Lin et al.⁵⁵ La resta de nuestras energías de formación para ambos tipos de adiciones nos da un valor de $17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que con la base DNP⁵⁵ dicha diferencia es de $16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, es decir, que existe un desfase de tan solo $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Las anteriores comparaciones nos permiten concluir dos cosas acerca de la confiabilidad de nuestros resultados: 1) Cuantitativamente debido a que no existen reportes experimentales es muy imposible decir que tan confiable son los ΔE_f reportados en la Tabla 4.2. Sin embargo, si podemos afirmar que nuestras energías de formación obtenidas con una base DN, se asemejan mucho a las obtenidas con una base DNP. 2) La base DN modela de forma muy similar que la base DNP, las diferencias en el comportamiento químico entre una reacción y otra ($0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Por lo tanto, en general, nuestros resultados son muy confiables cualitativamente y dan una estimación cuantitativa inicial de las energías de formación para múltiples adiciones de metilamina a C_{60} (y también a C_{80}).

4.1.2. Adiciones Múltiples de Metilamina al C_{60}

Un resumen completo de todos los isómeros estudiados en cada una de las aminaciones se muestra en las tablas IA-VA (Anexo A). El ángulo de piramidalización, las cargas de Hirshfeld, la función de Fukui (calculadas a través de las cargas de Hirshfeld), las distancias de enlace iniciales y las energías de formación para todos los isómeros estudiados, se reportan en el Anexo A.

La numeración usada en cada tabla para especificar el sitio de la adición proviene del diagrama de Schlegel⁵⁸ (Fig. 4.2). El enlace repintado en negrilla corresponde a la adición más estable energéticamente en cada aminación.

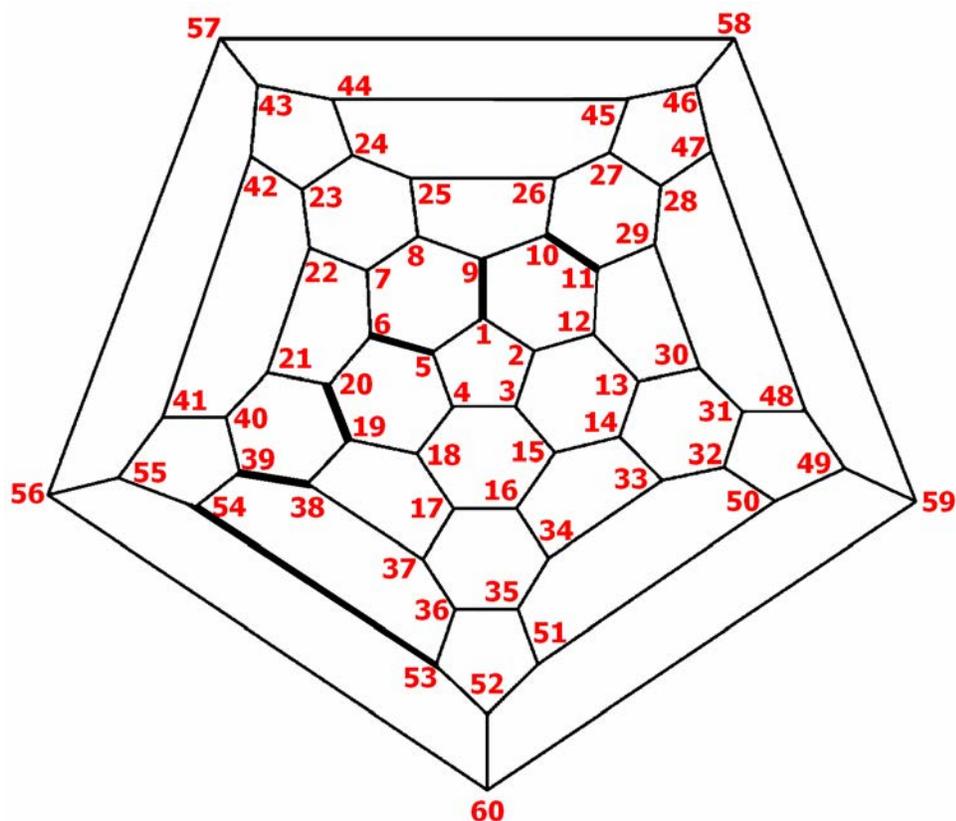


Fig. 4.2. Diagrama de Schlegel para el C_{60} donde los enlaces en negrilla indican los sitios más favorecidos en cada aminación.

En cada adición, la reacción más estable se escoge como reactivo de partida para la posterior aminación, así su posición en esta figura queda ya fijada, mientras que las otras posiciones quedan libres, es por eso que las numeraciones en el Anexo A se repiten. Por ejemplo, al hacer la primera adición de metilamina, se estudian las adiciones en las posiciones 53N-54H (adición 6,6) y 51N-52H (adición 5,6), se debe entender que la N significa la adición del grupo $-NHCH_3$ y H significa la adición de hidrógeno. Como la reacción más favorecida energéticamente es la adición en 6,6, esta se toma como el reactivo de partida para la segunda adición de dos unidades de metilamina, lo cual implica que los carbonos en las posiciones 53 y 52 (que antes indicaban la adición en el enlace 5,6) quedan ahora libres. Siempre al aumentar el número de unidades amino adicionadas, los únicos carbonos que quedan fijos en la

nueva estructura de partida serán los más estables energéticamente, mientras que el resto de posiciones quedarán libres. Usando este mismo razonamiento, se completaron las tablas del Anexo A para todos los posibles isómeros hasta llegar a la adición de 6 unidades amino.

En la Fig. 4.3a se muestran las energías de formación para todos los isómeros estudiados en cada una de las aminaciones. En el eje x, se enumeran todos los isómeros estudiados, organizados de mayor a menor facilidad de formación. De la gráfica se observa que para la adición de 2 unidades de metilamina la mayor parte de los isómeros estudiados presentan energías de formación exotérmicas. Sin embargo a medida que se aumenta la cantidad de aminos adicionadas, la proporción de isómeros que presentan energías por debajo de cero decrece. Lo anterior indica, que al aumentar el número de unidades amino, la fracción de posibles sitios de adición disminuye, es decir, la adición se vuelve más restringida.

En la Fig. 4.3 solo se muestran los isómeros para los cuales las adiciones ocurrieron en los enlaces 6,6. Sin embargo, en el Anexo A (Tabla IA y IIA) se reportan para la segunda y tercera aminación, isómeros en donde la adición ocurre en enlaces 5,6. Las energías de formación para dichos isómeros son muy altas y todas son endotérmicas, lo que fácilmente nos permite concluir que las adiciones en posiciones 6,6 siguen siendo las más favorecidas al adicionar más de 1 unidad amino.

Por su parte la Fig. 4.3b indica la variación de la energía de formación para los isómeros más favorecidos en cada aminación. Se observa que a medida que aumentamos el número de aminos adicionadas, la energía disminuye hasta llegar a un mínimo ubicado en 5 aminos y luego aumenta al pasar a 6 aminos adicionadas. Si seguimos la tendencia sería de esperarse que a partir de 6 unidades amino en adelante la energía de formación siguiera creciendo, lo cual no implica que la adición para estos casos no proceda, pero sí indica que dicha adición sería cada vez menos

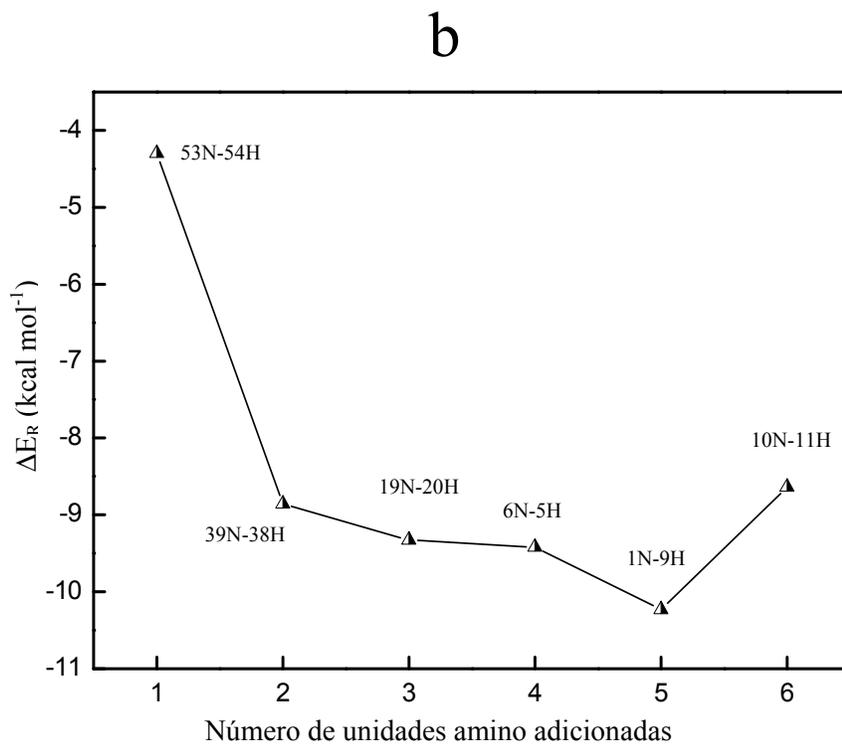
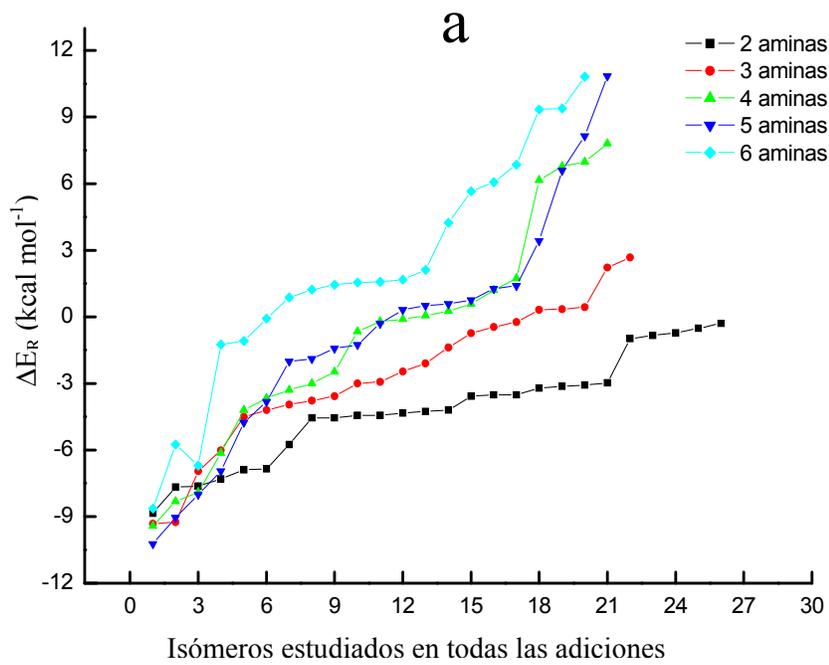


Fig. 4.3 Comportamiento de la energía de formación para (a) todos los isómeros en cada una de las aminaciones y (b) los isómeros más estables en cada aminación del C₆₀.

probable. Lo anterior concuerda con reportes experimentales, donde el número máximo de unidades amino adicionadas en promedio, siempre se encuentra entre 1 y 6 (§ 1.3).^{20,21,28}

Las estructuras optimizadas para los isómeros más favorecidos energéticamente en cada aminación se muestran en la Fig. 4.4. Contrariamente a lo que intuitivamente se pensaría, los sitios preferentes en cada adición se encuentran siempre en los carbonos vecinos a donde han ocurrido las anteriores adiciones. Una posible respuesta a este comportamiento, surge al analizar la distorsión de la geometría del C_{60} causada por la adición de metilamina en la posición 6,6. (Fig. 4.5). Aquí se observa un pequeño alargamiento de los enlaces donde ocurre la adición, lo cual provoca una reestructuración de los carbonos en el C_{60} . Dicha reestructuración imprime una tensión sobre el resto de carbonos en el fullereno, pero como es lógico, la tensión sentida por los carbonos vecinos a la adición, será mucho mayor que la sentida por un carbono que se encuentre lejos de este punto. Esta tensión en los carbonos es aliviada cuando sobre este ocurre una reacción de adición. Lo anterior es equivalente a decir que los carbonos vecinos al sitio donde se ha efectuado una adición, son lo que más se favorecen cuando ocurre una nueva reacción, y por ende se convierten en los sitios más probables para una posterior adición de metilamina.

Como se observa de la Fig. 4.4, los isómeros además de reaccionar preferentemente al lado de los carbonos que ya han sufrido una adición, se organizan de modo que las especies $-NHCH_3$ y $-H$ forman una “cadena” en dirección recta, en donde ambos grupos se van alternando las posiciones. Este arreglo geométrico se puede explicar teniendo otra vez en cuenta la distorsión estructural causada al adicionar una metilamina al fullereno. Como ya se dijo, el producto de adición de una unidad de metilamina al C_{60} produce un alargamiento de la estructura. Al hacer reaccionar este producto otra vez con metilamina, existen muchos posible sitios de adición que se pueden agrupar en dos clases: La primera, no muy favorable

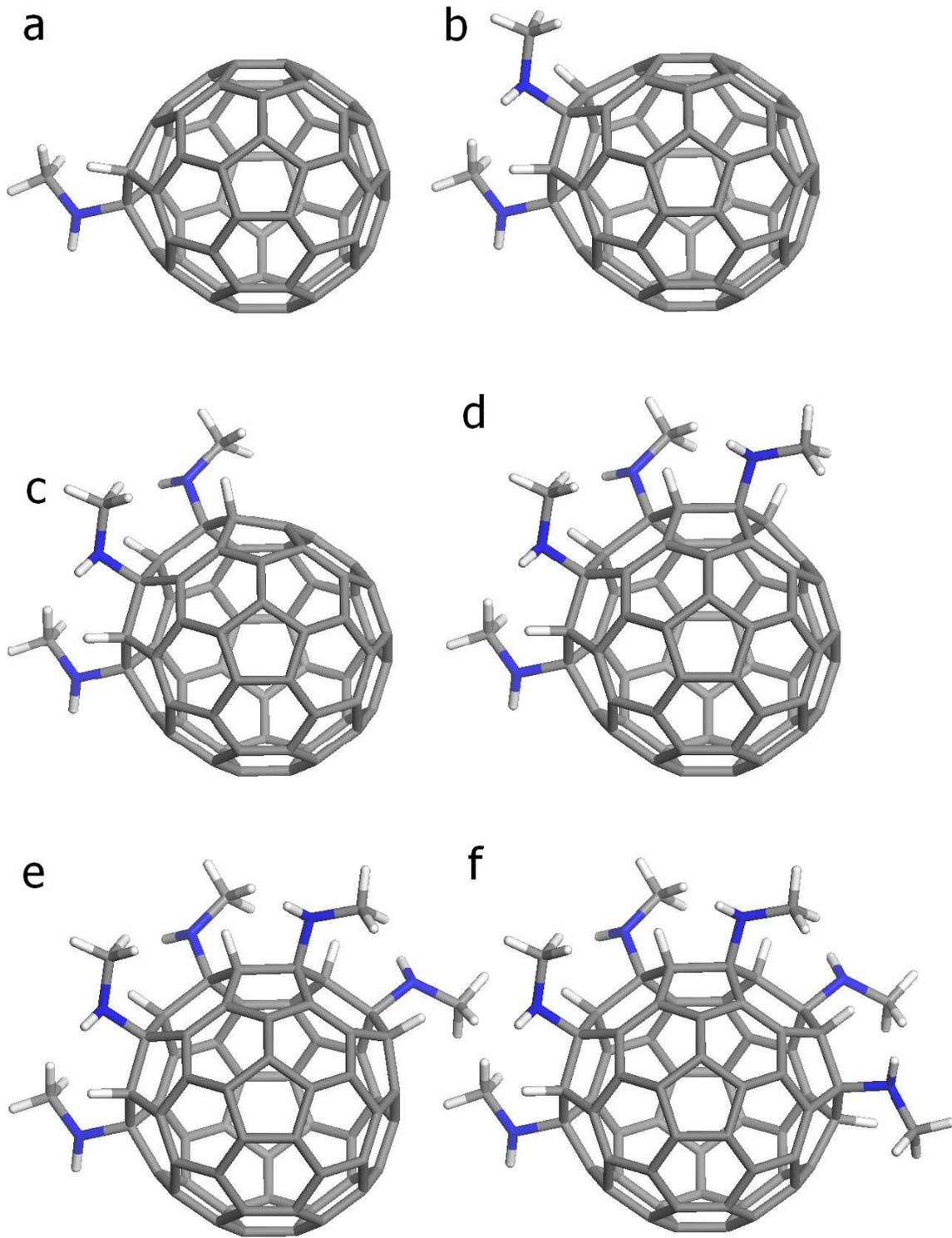


Fig. 4.4. Estructuras optimizadas de los isómeros más estables energéticamente al adicionar (a) una (b) dos (c) tres (d) cuatro (e) cinco y (f) seis unidades amino al C₆₀.

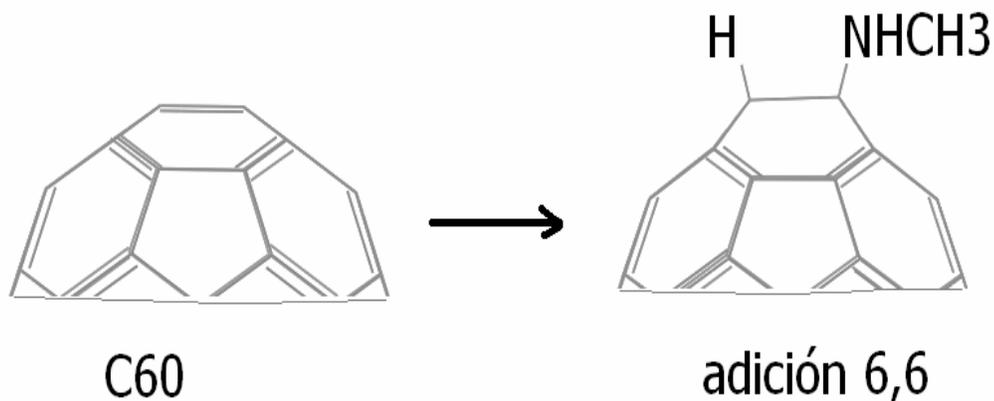


Fig. 4.5. Distorsión de la geometría del C_{60} cuando ocurre una adición de metilamina en el enlace 6,6.

energéticamente donde las adiciones ocurren en carbonos apartados a la adición inicial, provocando una nueva tensión de la estructura del fullereno, independiente de la ya existente, y otro grupo en donde las adiciones ocurren cerca al sitio inicial de adición creando una tensión estructural en el C_{60} que “correlaciona” con la anterior distorsión. Para el último caso, también existen dos posibilidades, una donde la nueva adición produce una tensión global que desestabilice la estructura y otra donde la nueva tensión global estabilice la estructura. Evidentemente los isómeros mostrados en la Fig. 4.4 pertenecen a esta última categoría, puesto que las reacciones se ubican en carbonos adyacentes a la adición previa, produciendo una tensión que apunta en dirección contraria a la ya existente, y que genera una geometría más relajada y por lo tanto más estable.

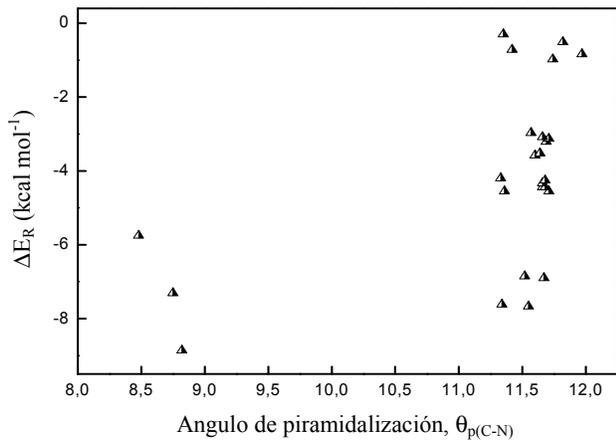
Otra forma de intentar explicar el comportamiento observado en la Fig. 4.4, se puede obtener de los valores reportados en las tablas del Anexo A. En estas tablas se muestran los principales índices de reactividad local definidos en TFD y usados en fullerenos (§1.4.2). En la siguiente sección analizaremos cada uno de éstos parámetros. Cabe anotar que todas las gráficas que se mostrarán en adelante, se construyeron con los valores de las Tablas IA-VA (Anexo A).

Índices de Reactividad local en el C₆₀

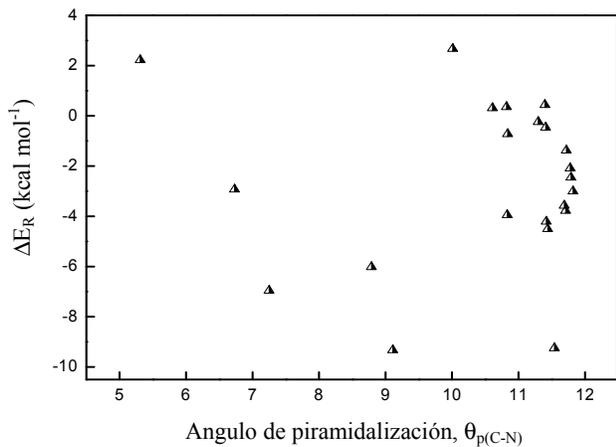
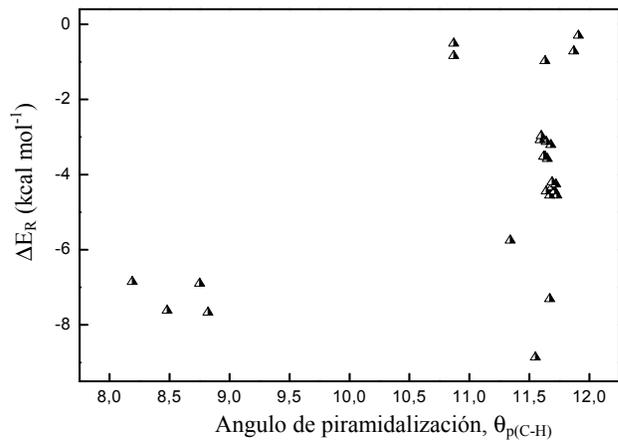
A través de los índices de reactividad local se intenta analizar el porqué de la reactividad mostrada por cada isómero dentro de una aminación dada. Los parámetros de reactividad local calculados son el ángulo de piramidalización, las cargas de Hirshfeld y la función de Fukui. Las distancia de enlace son un indicativo del carácter del enlace, por eso también se toman como un índice de reactividad local.

- *Angulo de piramidalización*

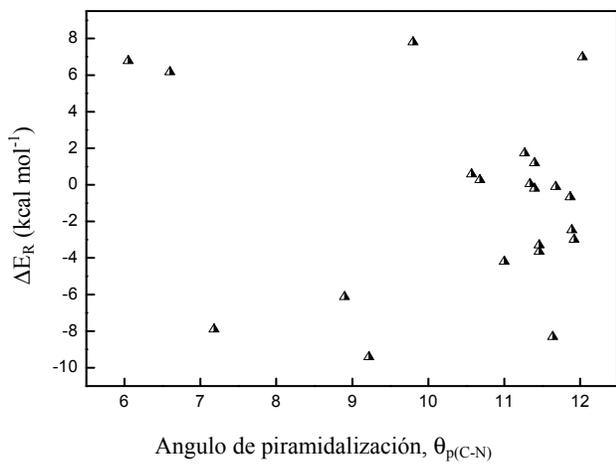
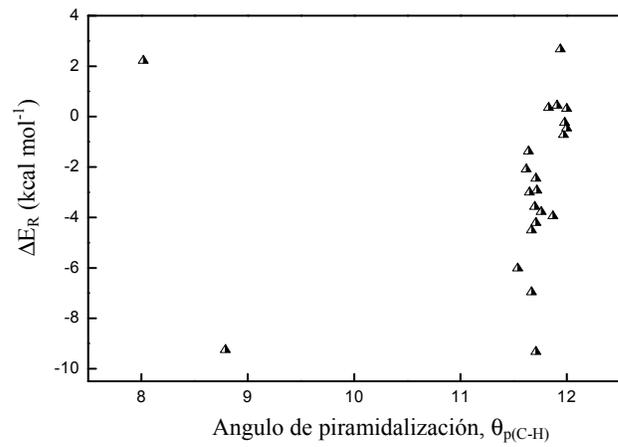
El ángulo de piramidalización se ha tomado como uno de los principales parámetros para definir el comportamiento químico en fulerenos.^{7,12,55} Por lo tanto nosotros graficamos las energías de formación (que es nuestro principal parámetro de reactividad) vs el ángulo de piramidalización inicial (obtenido del reactivo de partida) para cada carbono donde se adiciona el $-NHCH_3$, $\theta_{p(C-N)}$, y el $-H$, $\theta_{p(C-N)}$, (Fig. 4.6). Apelando a los numerosos reportes que indican que a mayor ángulo de piramidalización mayor reactividad, en estas gráficas se esperaría encontrar un comportamiento lineal en alguno de los dos sitios de adición. Sin embargo el comportamiento observado en ambos casos, difiere mucho de ser lineal y no muestra una relación clara en ninguna de las aminaciones realizadas. Se puede entonces concluir que *al efectuar aminaciones sucesivas sobre el fullereno C₆₀ el ángulo de piramidalización no sirve como parámetro para definir la reactividad local*. Esto talvez se debe, a que la energía de tensión causada por la piramidalización,¹² es menor que la tensión causada por el reacomodo que sufren estructuralmente los carbonos (principalmente los carbonos vecinos al sitio de la adición) después de ocurrida una reacción de adición en el fullereno. Como el alivio de esta última tensión implica una mayor ganancia de estabilidad, el ángulo de piramidalización deja de ser el principal parámetro de reactividad local.



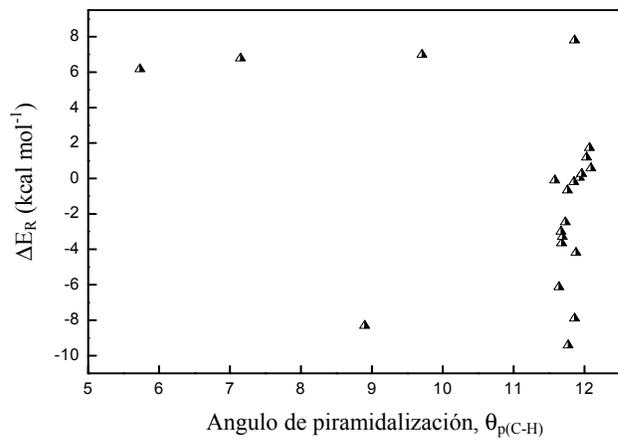
a



b



c



Continúa en la otra hoja

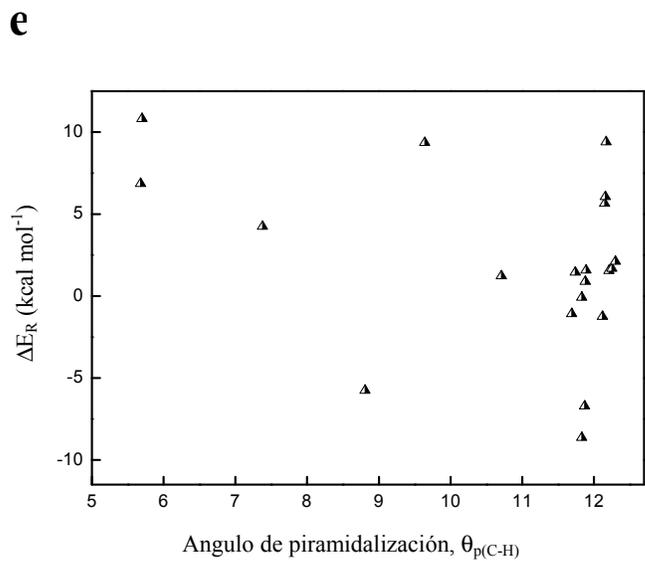
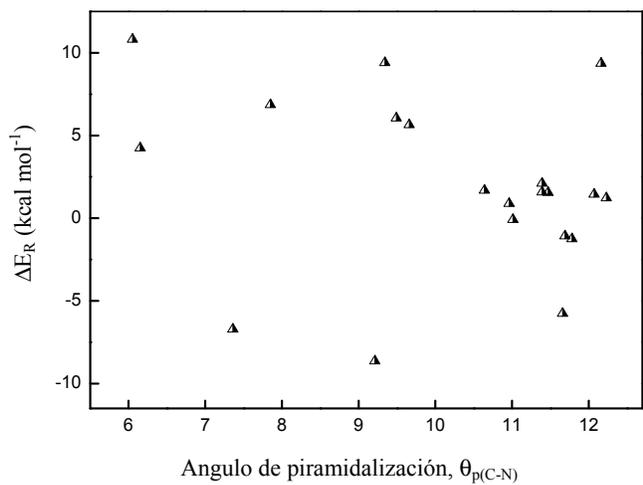
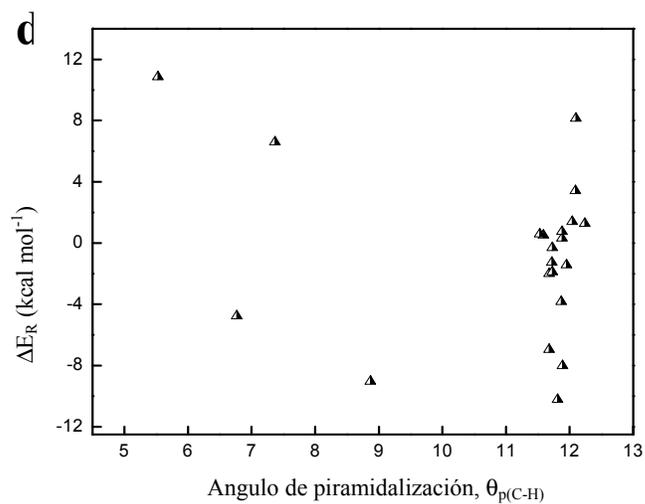
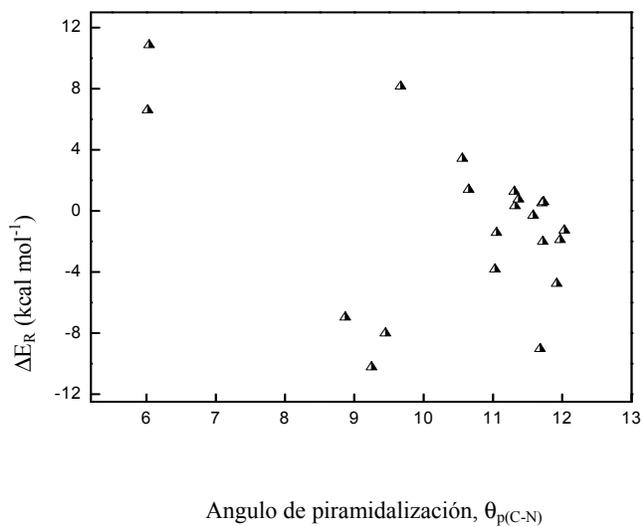


Fig. 4.6. Angulo de Piramidalización inicial para todos los carbonos de los isómeros analizados (Anexo A) al adicionar, (a) dos, (b) tres, (c) cuatro, (d) cinco, y (e) seis unidades amino.

|

Teniendo en cuenta que el ángulo de piramidalización indica la desviación con respecto a la hibridación sp^2 , la cantidad $\Delta\theta_p \equiv \left| \theta_{p(C-N)} - \theta_{p(C-H)} \right|$ indicaría la diferencia en el comportamiento químico de los carbonos en un enlace en particular. En la Fig. 4.7 se gráfica $\Delta\theta_p$ vs la energía de formación para cada uno de los isómeros. Aunque las gráficas no muestran una tendencia bien definida, sí indican que las reacciones más favorecidas presentan por lo general altos valores de $\Delta\theta_p$, sin embargo esto no es completamente cierto en todas las aminaciones.

En las tablas del Anexo A se observa que en las adiciones más favorecidas siempre $\theta_{p(C-N)} \square \theta_{p(C-H)}$ y de la Fig. 4.7 se ve que $\Delta\theta_p$ varía en promedio en 2.6 unidades para éstos mismos isómeros. Lo anterior podría indicar las condiciones óptimas que deberían tener los carbonos de un enlace en el amino-fulereno para que ocurra una adición sobre ellos, pero también podría ser una simple causa de la posición de dichos carbonos en el reactivo de partida. Esta última teoría se apoya en el hecho de que todos los carbonos sobre los que ocurre la adición más favorecida están en posiciones similares en cada una de las aminaciones, por lo tanto van a tener ángulos similares.

- *Cargas de Hirshfeld y función de Fukui condensada*

La adición de metilamina al C_{60} ocurre tras una adición nucleofílica. Por lo tanto es de esperar que la reactividad disminuya conforme las cargas de Hirshfeld del carbono donde se adiciona el $-NHCH_3$ se vuelve menos positivas, mientras que las del carbono donde se adiciona el $-H$ se vuelvan menos negativas. Sin embargo un análisis de los valores reportados para cada isómero (Anexo A), evidencia que esto no ocurre. Los valores de las cargas para todos los isómeros dentro de una aminación dada se comportan de forma completamente aleatoria, con lo cual se concluye que *esta partición de cargas no sirve para dilucidar la reactividad local hacia una adición múltiple de aminas en el C_{60} .*

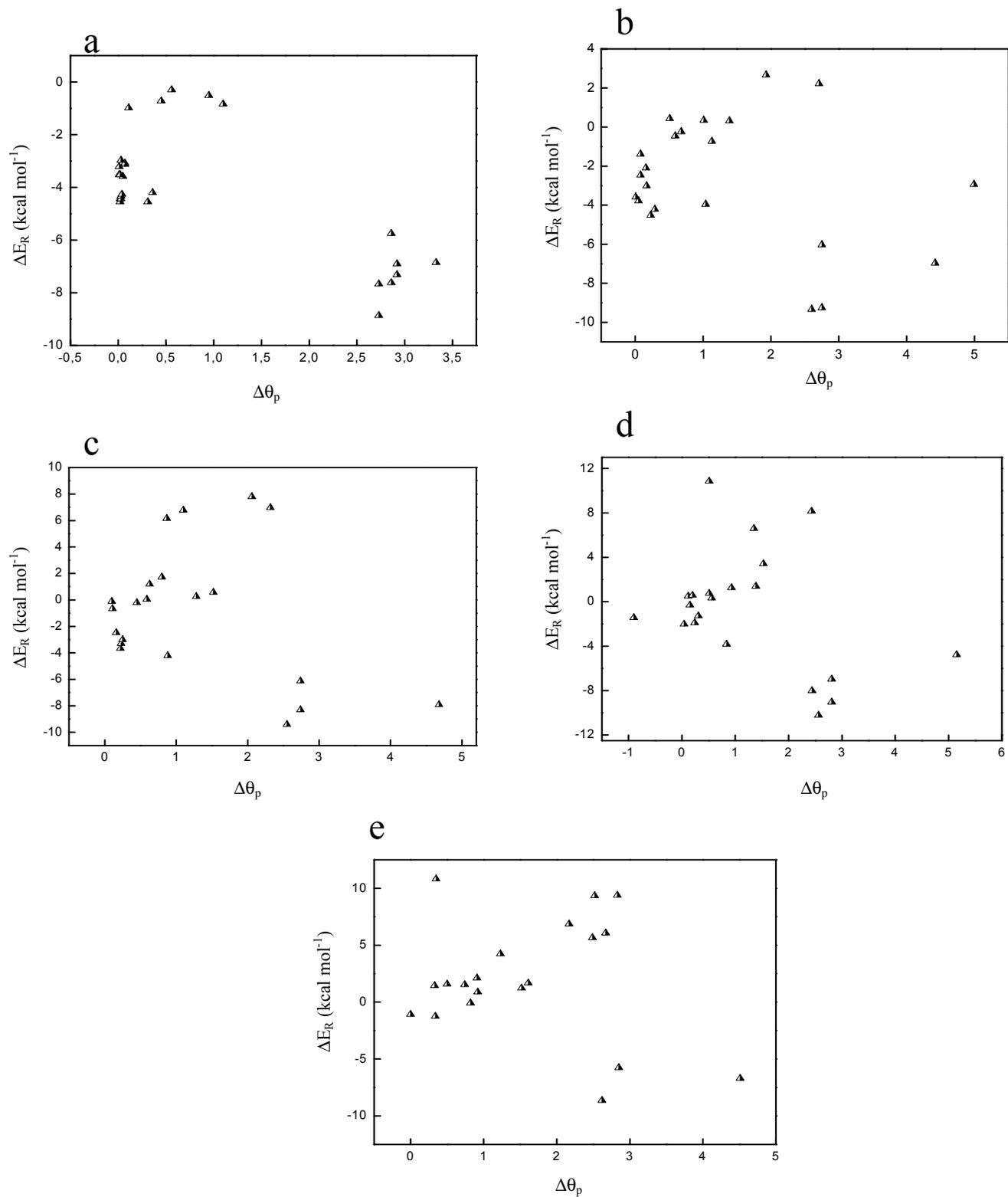


Fig. 4.7. $\Delta\theta_p$ para los isómeros estudiados al adicionar (a) dos, (b) tres, (c) cuatro, (d) cinco, y (e) seis unidades amino al C_{60} .

Otro parámetro muy usado para definir la reactividad local, es la función de Fukui condensada. En las tablas del Anexo A se reporta el valor inicial de la función de Fukui condensada (obtenida a partir del análisis poblacional de Hirshfeld) para el caso de un ataque nucleofílico y de un ataque radical. Aquí hay que tener en cuenta que un posible mecanismo de reacción vía radicales se ha propuesto para la reacción de aminas alifáticas con el C_{60} .²⁰ De acuerdo a §1.4.2. el carbono que presente mayor valor de f debería tener la mayor reactividad de sitio. Sin embargo, esto no se cumple para el caso del ataque radical ni para el caso de ataque nucleofílico. En ambos casos el comportamiento de estas cargas, para los isómeros dentro de una aminación, es completamente aleatorio. Se concluye entonces, que *la función de Fukui condensada no sirve como parámetro de reactividad local para este tipo de reacciones*. Lo anterior puede ser causa, de que el análisis poblacional usado para obtener la función de Fukui condensada, no sea el adecuado para este sistema.

- *Distancia de enlace*

Un enlace sencillo es una indicación de un carbono saturado y poco reactivo, mientras que un enlace doble expresa un carbono insaturado y reactivo. Las distancias aproximadas de ambos enlaces son respectivamente 1.53 y 1.35 Å. Desde este punto de vista, la distancia de enlace nos sirve para definir el carácter y por ende la reactividad de un enlace. En la Fig. 4.8 se grafican las distancias de enlace iniciales para los carbonos donde ocurre la adición en cada una de las aminaciones. En esta figura se observa que los carbonos que presentan distancias de enlace pequeñas (≈ 1.38 Å) forman los isómeros más favorecidos energéticamente. Lo anterior se puede entender al tener en cuenta que dicha distancia de enlace se aproxima mucho a la de un enlace $C=C$, y como se sabe, a mayor carácter de enlace doble, mayor reactividad hacia las reacciones de adición. De la Fig.4.8b hasta la 4.8e se observa que existen isómeros que a pesar de tener distancias de enlace iniciales muy pequeñas, sus energías de formación presentan valores muy altos. Esto se debe a en

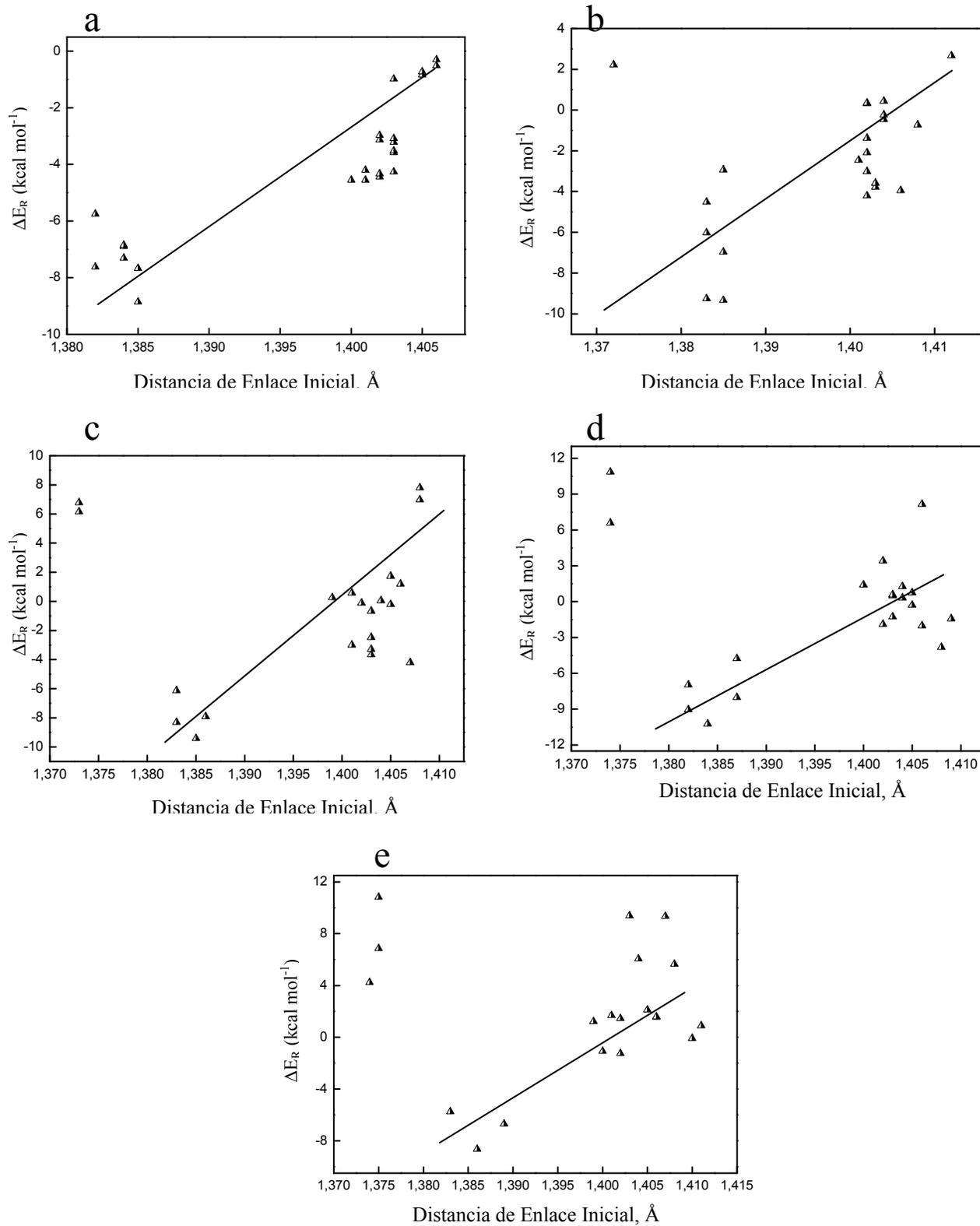


Fig. 4.8. Distancias de enlace iniciales para cada uno de los isómeros obtenidos al adicionar (a) dos unidades amino, (b) tres unidades amino, (c) cuatro unidades amino, (d) cinco unidades amino, y (e) seis unidades amino al C_{60} .

dichos isómeros, la adición ocurre en carbonos en donde el impedimento estérico, provocado por los grupos $-NHCH_3$ del reactivo de partida, es muy grande.

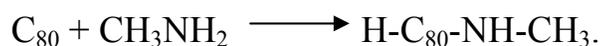
Es de recalcar que según el ángulo de piramidalización, entre más alejado este un carbono de tener una hibridación sp^2 , más susceptible será a presentar reacciones de adición. Mientras que el anterior análisis se basó, en que a menor distancia de enlace, mayor carácter sp^2 y por lo tanto, mayor reactividad. Esto no debe presentar confusión, puesto que ya se había concluido, que θ_p no funciona como parámetro de reactividad local en estas reacciones. El hecho de que los carbonos con distancias de enlace similares a las de un enlace doble, fueran los más reactivos (Fig. 4.8), es una prueba de que el ángulo de piramidalización no se puede usar como parámetro de reactividad local cuando se estudian reacciones de adición en compuestos de fórmula $H_n-C_{60}-(NHCH_3)_n$.

4.2. Fulereo C_{80}

En el $C_{80}(Ih)$ no existen reportes teóricos o experimentales acerca de reacciones con aminas, así que en este caso, se estudió la múltiple adición a este fulereo, desde una a tres unidades de metilamina. Aquí cabe recordar que este fulereo por ser más grande que el C_{60} presenta más sitios posibles de adición, lo que hace su estudio más costoso computacionalmente.

4.2.1 Primera Aminación al C_{80}

La reacción de adición inicial de metilamina con el C_{80} se puede esquematizar como:



La estructura optimizada para el C₈₀ y para los dos posibles productos de adición de metilamina en los enlaces 5,6 y 6,6 del C₈₀, se muestran en la Fig. 4.9.

En la Tabla 4.3, se observa que a diferencia del C₆₀ donde el ángulo de piramidalización era el mismo para los enlaces 6,6 y 5,6, en el C₈₀ existen dos ángulos diferentes en cada tipo de enlace. Para el enlace 6,6 este ángulo es en promedio, menor que el obtenido para el enlace 5,6, lo cual indicaría una mayor reactividad para este último enlace. Esto se confirma al observar de la Tabla 4.3 que la energía de formación para la adición en 6,6 ($-0.99 \text{ kcal mol}^{-1}$) tiene un valor muy alto comparado con la obtenida para la adición en el enlace 5,6 ($-11.06 \text{ kcal mol}^{-1}$). Con esto se puede concluir que *la reacción más favorecida energéticamente al adicionar una unidad de metilamina al C₈₀, es la adición que ocurre a través del enlace 5,6 y no del enlace 6,6. Acerca de θ_p , se puede concluir que funciona muy bien como parámetro de reactividad local para este caso.*

Nótese que para el C₆₀, la adición de una unidad amino ocurría preferentemente entre los carbonos con enlace 6,6. Esto marca la primera gran diferencia en el comportamiento químico entre ambos fullerenos.

4.2.2. Adiciones Múltiples de Metilamina al C₈₀

En las tablas IB-IIB (Anexo B) se muestran los mismos parámetros reportados en el Anexo A para el C₆₀. La numeración usada en cada tabla del Anexo B para especificar el sitio de la adición proviene del diagrama de Schlegel para el C₈₀ (Fig. 4.10). El enlace repintado en negrilla corresponde a la adición más estable energéticamente en cada aminación.

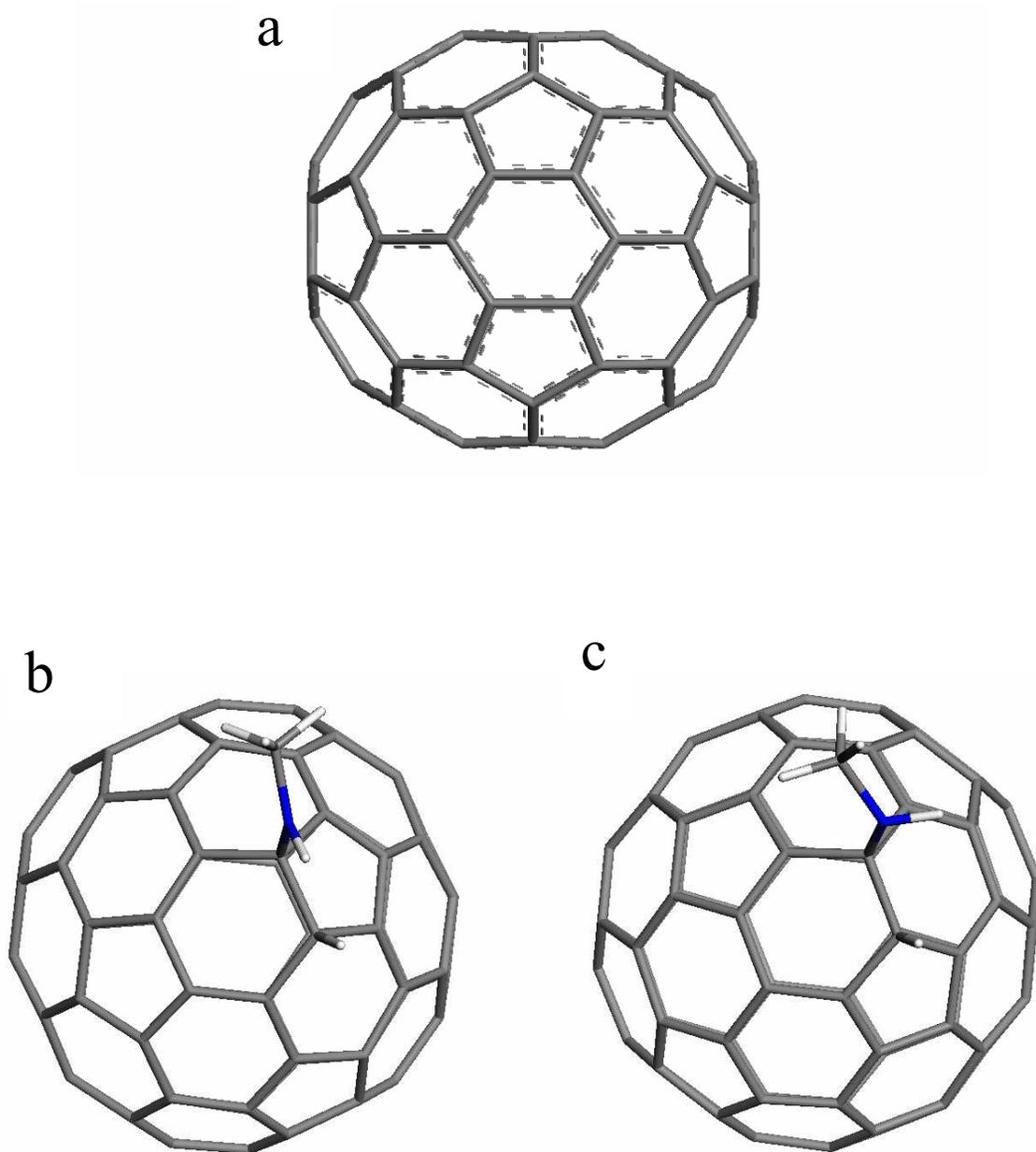


Fig. 4.9. Geometría optimizada para el (a) $C_{80}(Ih)$ y para la adición de metilamina a través del enlace (b) 5,6 y (c) 6,6 de este mismo fullereno. Por claridad, los dobles enlaces no se muestran.

Tabla 4.3. Parámetros calculados para el C₈₀ y para los dos posibles productos obtenidos al hacer la primera adición de metilamina.

Parámetro a calcular	Reactivo	Productos	
	C ₈₀	Adición en enlace 5,6	Adición en enlace 6,6
Distancia de Enlace (Å)	1.444 (C-C 5,6) 1.432 (C-C 6,6)	1.607 (C-C)	1.596 (C-C)
Angulo de Piramidalización θ_p°	10.51 (C-C 5,6) 8.78 (C-C 6,6)	-	-
Energía de Formación (ΔE_f) kcal mol ⁻¹	-	-0.99 (2N-15H)*	-11.06 (2N-3H)*

* Numeración basada en el diagrama de Schlegel para el C₈₀ (Fig. 4.10).

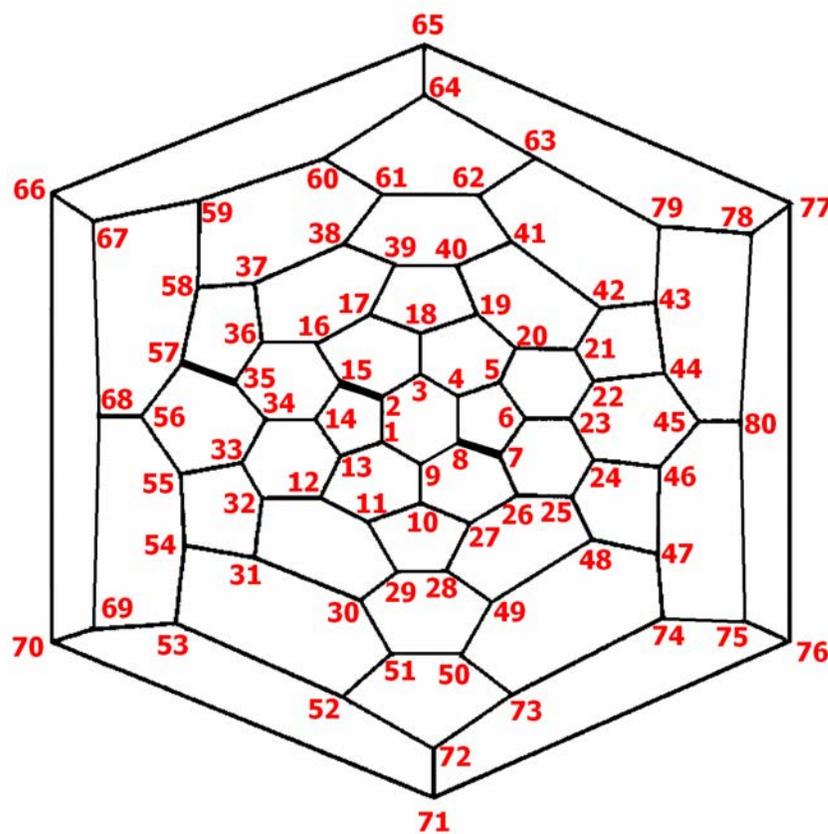


Fig. 4.10. Diagrama de Schlegel para el C₈₀ donde los enlaces en negrilla indican los sitios más favorecidos para una primera y segunda aminación consecutiva.

La metodología usada en el C₆₀ en cuanto a la numeración, cálculo de las energías de formación y de los índices de reactividad (Anexo A) es la misma usada para el C₈₀ (Anexo B).

Las energías de formación para todos los isómeros estudiados en cada una de las aminaciones se muestran en la Fig. 4.11a. El comportamiento es muy similar al observado en la Fig. 4.3a para el C₆₀, con la diferencia de que para el C₈₀ hay mayor cantidad de posibles sitios donde la adición de metilamina con el fullereno se da de forma exotérmica. Además los valores de energía de formación reportados, tienen valores más negativos que los reportados para el C₆₀.

Por otro lado la Fig. 4.11b indica la variación de la energía de formación para los isómeros más favorecidas en cada aminación. Se observa que la energía de formación disminuye al pasar de la primera a la segunda adición y luego sube considerablemente al adicionar un tercer grupo amino. Sin embargo, debido a que en ésta figura se muestran pocos datos, no se puede asegurar que para adiciones de más de cuatro unidades amino, la tendencia hacia un aumento de ΔE_f continúe. El comportamiento mostrado en esta gráfica difiere del obtenido para el C₆₀ (Fig. 4.3b), en donde la energía de formación disminuía constantemente desde la adición de 1 a 5 unidades amino.

Las estructuras optimizadas para los isómeros más favorecidos energéticamente en cada aminación se muestran en la Fig. 4.12. Como se observa, estos se encuentran ubicados en los pentágonos vecinos al pentágono de adición inicial, así, se concluye que en general al hacer una adición de metilamina a un amino-fullereno derivado del C₈₀, los sitios más probables para una posterior adición, se encuentran en los carbonos en enlaces 5,6 ubicados en dichos pentágonos vecinos al pentágono de adición inicial. La razón de este acomodo geométrico se debe, al igual que para el C₆₀, a un relajamiento de la estructura que favorece una mayor estabilidad.

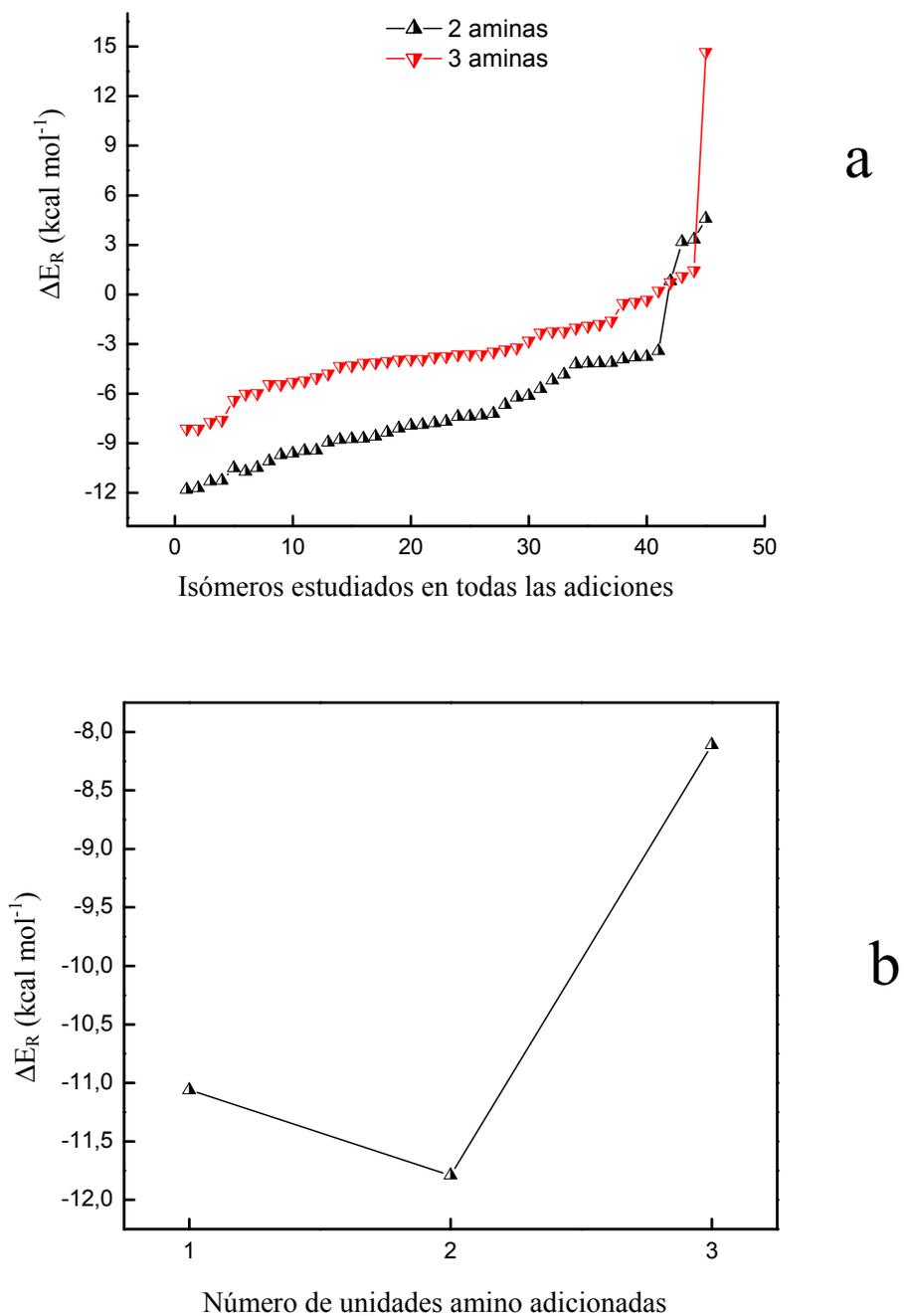


Fig. 4.11. Comportamiento de la energía de formación para (a) todos los isómeros en cada una de las aminaciones y (b) los isómeros más estables en cada aminación del C₈₀.

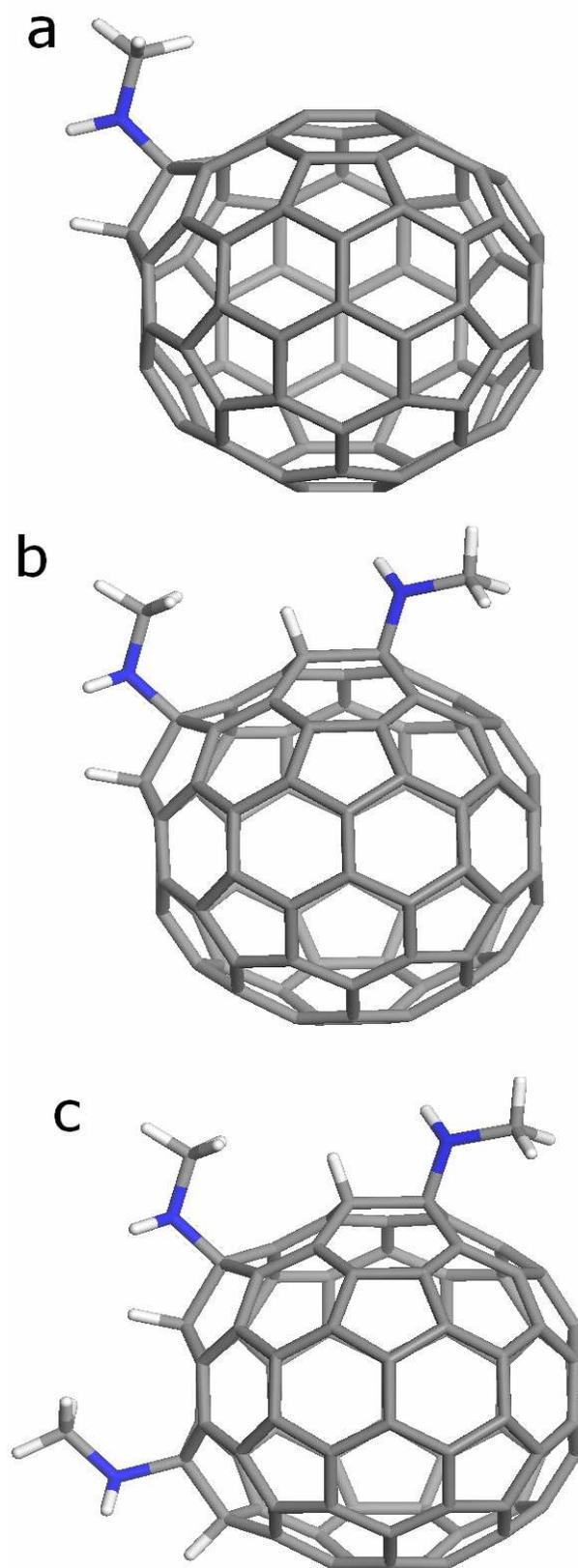


Fig. 4.12. Estructuras optimizadas de los isómeros más estables energéticamente al adicionar (a) una (b) dos y (c) tres unidades amino al C₈₀.

En la siguiente sección se usarán los índices reportados en el Anexo B, con el fin de explicar el comportamiento observado en la Fig. 4.12.

Índices de Reactividad local en el C₈₀

- *Ángulo de piramidalización*

Un análisis de los valores del ángulo de piramidalización reportados en el Anexo B, nos permite concluir que no existe ninguna relación entre estos valores y la reactividad observada al adicionar dos y tres unidades amino al C₈₀. La misma conclusión se obtuvo cuando se calculo, y se gráfico $\Delta\theta_p$ vs ΔE_f . Debido a que no se encontró una relación de ΔE_f ni con θ_p ni con $\Delta\theta_p$, no se mostrara ninguna gráfica en ésta sección. De lo anterior se concluye que para el C₈₀, *el ángulo de piramidalización no sirve como parámetro para definir la reactividad local cuando se adiciona más de dos unidades de metilamina al fulereno.*

- *Cargas de Hirshfeld y Función de Fukui condensada*

Un análisis de los valores reportados para cada isómero (Tabla IB y IIB del Anexo B), muestran que las cargas de Hirshfeld y la función de Fukui condensada, se comportan de forma completamente aleatoria para todos los isómeros dentro de una aminación dada, con lo cual se concluye que ninguno de estos dos parámetros se puede usar para dilucidar la reactividad local hacia una adición múltiple de aminas en el C₈₀.

- *Distancia de enlace*

En la Fig. 4.13 se observa que para la adición de dos y tres unidades amino al C₈₀, el sitio más favorecido energéticamente se encuentra en los carbonos que presentan

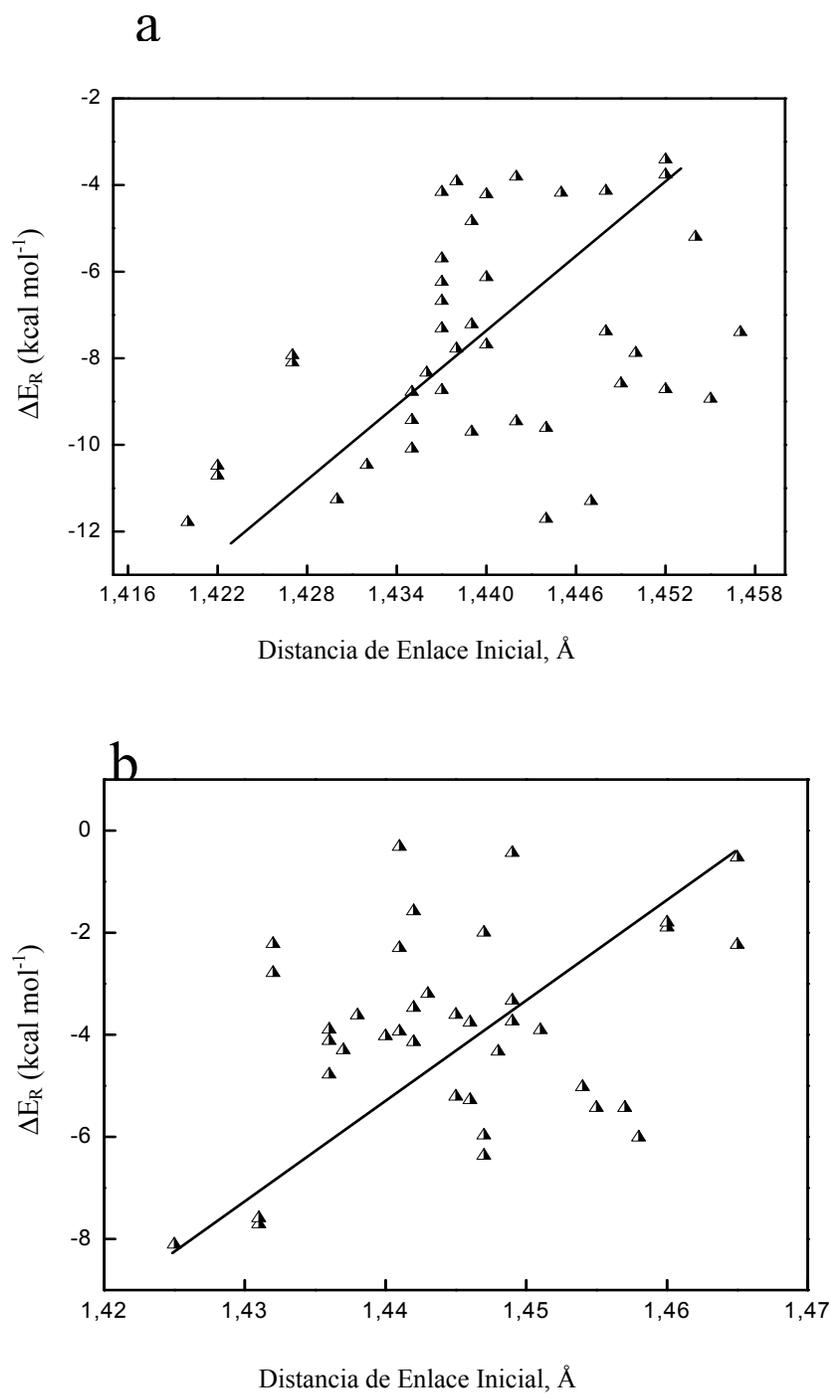


Fig. 4.14. Distancias de enlace iniciales para cada uno de los isómeros obtenidos al adicionar (a) dos unidades amino y (b) tres unidades amino al C_{80} .

menor distancia de enlace, es decir en los carbonos que presentan un poco más de carácter sp^2 . Sin embargo como se observa de las dos gráficas, este comportamiento sólo aplica para el isómero más favorecido, porque después la distancia de enlace se comporta de forma oscilante con respecto a la energía de formación. De lo anterior se deduce que la distancia de enlace en el C_{80} , no se relaciona con la reactividad mostrada por cada uno de los isómeros en el Anexo B.

Después de hacer el análisis para ambos fullerenos por separado, se puede concluir que en términos generales, el comportamiento químico de ambos fullerenos hacia las reacciones de adición nucleofílicas es relativamente similar, la diferencia fundamental en la reactividad de ambos, radica en que para el C_{60} los enlaces 6,6 de la unidad piracileno son los más reactivos hacia la adición múltiple de metilamina, mientras que para el C_{80} los enlaces 5,6 ubicados en la unión de un pentágono y hexágono son los sitios más favorecidos.

Por su parte, los resultados obtenidos para ambos fullerenos, indican que el ángulo de piramidalización solo funciona cuando se usa sobre fullerenos no derivatizados (como paso para el C_{80}). Para fullerenos que hayan sufrido algún tipo de adición, el ángulo de piramidalización no se puede usar como un índice de reactividad local.

5. CONCLUSIONES

- En el C_{60} , el sitio más favorecido energéticamente hacia una adición múltiple de metilamina siempre se ubica en el enlace 6,6 de la unidad piracileno, a diferencia del C_{80} en donde dichos sitios de adición ocurren preferentemente a través de los enlaces 5,6 que se encuentran ubicados entre la unión de un pentágono y un hexágono y no a través de los enlaces 6,6 ubicados en la unión de dos hexágonos.
- Después de la primera adición de metilamina al fullereno, los sitios preferentes hacia una posterior aminación se encuentran para el C_{60} , en los carbonos en enlace 6,6 más próximos al sitio de adición inicial, mientras que para el C_{80} estos sitios se encuentran en los carbonos en enlaces 5,6 del pentágono más próximo al pentágono de adición inicial. Esto se debe a que al adicionar un grupo en un fullereno, éste se deforma, alterando principalmente la naturaleza química de los carbonos más vecinos a dicha deformación. Por lo tanto, en general para cualquier fullereno después de ocurrida una adición, los sitios más activos hacia una posterior reacción se encuentren en carbonos cercanos a la dicha adición inicial.
- Para el C_{60} el ángulo de piramidalización no sirve como parámetro para definir la reactividad local de los carbonos hacia una adición múltiple de metilamina. Mientras que para el C_{80} , este ángulo sólo funciona para definir la reactividad local al adicionar una unidad amino. Por lo tanto, se concluye que en general, el ángulo de piramidalización solo funciona cuando se usa sobre fulerenos no derivatizados (como paso para el C_{80}). Pero para fulerenos que hayan sufrido algún tipo de adición, el ángulo de piramidalización no se puede usar como un índice de reactividad local.

- La función de Fukui condensada y las cargas de Hirschfeld no sirven como parámetro de reactividad local para ninguno de los dos fullerenos.

ANEXO A

En las siguientes tablas se muestran los diferentes parámetros calculados para todos los isómeros estudiados en cada adición sucesiva de metilamina al C₆₀. Estos parámetros son importantes al intentar definir el porqué de la reactividad observada en cada caso.

A partir del isómero más favorecido energéticamente encontrado en cada aminación, se calcularon los índices de reactividad local. Estos valores se usan como una herramienta para intentar explicar la reactividad de los posibles isómeros en una posterior aminación. Estos parámetros son: El ángulo de piramidalización θ_p (grados), para los carbonos donde se va a adicionar la amina ($\theta_{p(C-N)}$) y el hidrógeno ($\theta_{p(C-H)}$). Las cargas de Hirshfeld (a.u.) para los átomos de carbono donde se adicionan el grupo $-NHCH_3$ (Q_{C-N}) y el $-H$ (Q_{C-H}); la función de Fukui condensada obtenida a partir del análisis poblacional de Hirshfeld, para un ataque nucleofílico o radical. Para el carbono donde se adiciona el grupo amino, la función de Fukui condensada es f_{C-N} , mientras que donde se adiciona el hidrógeno se usa f_{C-H} . Por último se reportan las distancias de enlace *iniciales* (Å), de los carbonos donde ocurre la adición.

Para cada isómero dentro de una aminación, se calcula las energías de formación (ΔE_f) en $kcal\ mol^{-1}$ usando (4.1) y teniendo en cuenta que $E_{producto_{n-1}}$ es la energía de la adición más favorecida en la aminación que la precede.

El superíndice (^a) indica reacciones que ocurrieron en carbonos que estaban en posiciones 5,6; el resto de reacciones ocurren en posiciones 6,6.

Tabla IA. Isómeros para la adición de 2 unidades de metilamina al C₆₀.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\ast(10^{-3})$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\ast 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q_{C-N}	Q_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
39N-38H	8.82	11.55	6.1	-9.2	11	15	7	10	1.385	-8.86
38N-39H	11.55	8.82	-9.2	6.1	15	11	10	7	1.385	-7.67
60N-52H	11.34	8.48	-1.5	2.7	16	11	12	4	1.382	-7.62
55N-56H	8.75	11.67	11.9	-6.5	12	16	6	11	1.384	-7.31
56N-55H	11.67	8.75	-6.5	11.9	16	12	11	6	1.384	-6.90
37N-36H	11.52	8.19	-6.1	-1.0	14	9	14	3	1.384	-6.85
52N-60H	8.48	11.34	2.7	-1.5	11	16	4	12	1.382	-5.75
50N-32H	11.71	11.73	-1.7	-1.6	12	11	12	12	1.400	-4.55
58N-46H	11.36	11.67	2.8	-0.7	27	25	17	19	1.401	-4.55
25N-24H	11.66	11.64	-0.3	-1.2	19	19	16	15	1.402	-4.44
8N-7H	11.68	11.71	-0.3	-1.2	20	22	17	16	1.402	-4.44
13N-14H	11.66	11.69	-0.5	-1.2	20	22	16	15	1.402	-4.33
30N-31H	11.68	11.72	-0.7	-1.4	19	21	16	15	1.403	-4.26
18N-4H	11.33	11.69	2.0	-0.9	26	25	17	19	1.401	-4.20
1N-2H	11.60	11.65	-0.5	-1.2	15	13	13	12	1.403	-3.58
27N-26H	11.64	11.63	-0.6	-1.1	14	12	13	12	1.403	-3.52
29N-28H	11.64	11.62	-0.9	-1.1	12	14	12	13	1.403	-3.52
44N-45H	11.69	11.68	-0.3	-2.4	15	15	13	13	1.403	-3.21
6N-5H	11.71	11.64	-0.4	-2.3	15	15	13	14	1.402	-3.13
48N-47H	11.66	11.59	-1.2	-1.2	16	15	13	14	1.403	-3.08
11N-10H	11.57	11.6	-1.2	-0.3	12	12	11	12	1.402	-2.97
15N-3H	11.74	11.63	-1.1	-2.0	15	15	12	15	1.403	-0.98
50N-51H	11.97	10.87	-7.0	-2.4	23	17	17	8	1.405	-0.84
17N-16H	11.42	11.87	-4.8	-5.9	14	15	11	16	1.405	-0.72
42N-41H	11.82	10.87	-5.6	-0.6	23	17	18	12	1.406	-0.51
57N-43H	11.35	11.91	-3.7	-6.5	13	14	12	14	1.406	-0.30
38N-19H ^a	11.54	11.35	-9.2	-4.3	15	14	10	11	1.450	7.39
55N-41H ^a	8.75	10.87	11.9	-0.6	12	17	6	12	1.444	8.65
39N-40H ^a	8.82	10.9	6.1	-1.1	11	16	7	12	1.444	10.05

Tabla IIA. Isómeros para la adición de 3 unidades de Metilamina al C₆₀.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\cdot(10^{-3})$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\cdot 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q _{C-N}	Q _{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
19N-20H	9.11	11.71	4.9	-9.6	15	19	11	13	1.385	-9.33
60N-52H	11.54	8.79	-3.2	3.0	19	14	14	0	1.383	-9.25
55N-56H	7.25	11.67	7.7	-9.6	12	19	6	13	1.385	-6.96
52N-60H	8.79	11.54	3.0	-3.2	14	19	0	14	1.383	-6.02
58N-46H	11.44	11.67	2.0	-1.2	25	22	16	17	1.383	-4.51
7N-8H	11.42	11.71	1.5	-1.4	25	22	17	17	1.402	-4.21
51N-50H	10.83	11.87	-2.0	-7.5	20	24	9	18	1.406	-3.95
13N-14H	11.71	11.76	-1.5	-2.0	23	24	17	17	1.403	-3.78
12N-2H	11.69	11.70	-1.7	-1.8	15	17	13	13	1.403	-3.58
24N-25H	11.82	11.65	-2.2	-2.6	16	14	13	14	1.402	-3.01
40N-21H	6.73	11.72	-3.7	-9.5	10	16	6	14	1.385	-2.93
33N-32H	11.79	11.71	-2.0	-3.0	14	14	12	12	1.401	-2.46
15N-3H	11.78	11.62	-2.0	-2.8	13	14	12	13	1.402	-2.09
1N-9H	11.72	11.64	-1.1	-2.4	19	16	16	14	1.402	-1.38
18N-4H	10.84	11.97	-1.4	-7.1	20	24	14	19	1.408	-0.73
22N-23H	11.41	12.00	-4.0	-7.5	13	13	12	14	1.404	-0.46
57N-43H	11.30	11.98	-3.3	-8.3	13	13	11	14	1.404	-0.24
17N-16H	10.61	12.00	-3.2	-9.3	12	15	9	15	1.402	0.31
35N-34H	10.82	11.83	-4.9	-10.2	11	14	4	13	1.402	0.35
59N-49H	11.40	11.91	-4.5	-5.3	11	12	10	12	1.404	0.44
37N-36H	5.31	8.02	1.4	-9.8	8	7	8	0	1.372	2.22
41N-42H	10.01	11.94	-9.0	-8.5	18	25	11	18	1.412	2.67
35N-36H ^a	10.82	8.02	-4.9	-9.8	11	7	4	0	1.447	14.76
57N-58H ^a	11.30	11.44	-3.3	2.0	13	25	11	16	1.459	39.50

Tabla IIIA. Isómeros para la adición de 4 unidades de Metilamina al C₆₀.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\ast(10^{-3})$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\ast 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q _{C-N}	Q _{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
6N-5H	9.22	11.77	5.0	-9.9	12	20	10	14	1.385	-9.42
52N-60H	11.64	8.90	-3.0	2.9	12	20	0	13	1.383	-8.31
55N-56H	7.18	11.86	8.6	-10.7	53	19	9	14	1.386	-7.91
60N-52H	8.90	11.64	2.9	-3.0	20	12	13	0	1.383	-6.13
51N-50H	11.00	11.88	-2.7	-7.7	23	24	11	18	1.407	-4.20
58N-46H	11.46	11.68	1.0	-2.0	23	19	15	15	1.403	-3.66
2N-12H	11.46	11.69	0.5	-2.5	23	19	17	15	1.403	-3.30
24N-25H	11.92	11.67	8.6	-3.3	16	15	13	15	1.401	-3.00
14N-13H	11.89	11.73	-3.0	-3.7	20	18	15	15	1.403	-2.47
44N-45H	11.87	11.76	-2.3	-3.9	21	18	15	15	1.403	-0.67
1N-9H	11.40	11.85	-5.1	-7.4	14	13	13	12	1.405	-0.21
10N-11H	11.68	11.58	-1.7	-2.8	14	13	12	12	1.402	-0.11
59N-49H	11.34	11.93	-4.3	-6.1	15	12	11	13	1.404	0.05
35N-34H	10.68	11.96	-3.9	-12.0	11	13	5	12	1.399	0.26
22N-23H	10.57	12.09	-2.0	-11.1	12	13	12	14	1.401	0.58
3N-15H	11.40	12.03	-5.5	-7.4	10	11	11	10	1.406	1.19
57N-43H	11.27	12.07	-4.3	-8.0	10	12	10	12	1.405	1.73
21N-40H	6.60	5.73	-1.7	-11.8	10	7	10	3	1.373	6.16
37N-36H	6.05	7.15	-2.6	-12.3	8	11	7	3	1.373	6.78
16N-17H	12.03	9.71	-11.7	-11.3	19	16	16	10	1.408	6.98
41N-42H	9.80	11.86	-10.0	-11.4	16	19	9	15	1.408	7.80

Tabla IVA. Isómeros para la adición de 5 unidades de Metilamina al C₆₀.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\ast(10^{-3})$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\ast 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q _{C-N}	Q _{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
1N-9H	9.25	11.81	4.9	-10.6	21	23	16	17	1.384	-10.23
60N-52H	11.68	8.87	-3.9	3.4	23	20	16	5	1.382	-9.04
55N-56H	9.45	11.89	8.0	-9.9	23	22	11	16	1.387	-8.01
52N-60H	8.87	11.68	3.4	-3.9	20	23	5	16	1.382	-6.96
8N-7H	11.92	6.77	-9.6	-4.6	21	19	16	12	1.387	-4.76
51N-50H	11.03	11.87	-3.3	-8.6	20	21	9	16	1.408	-3.82
31N-30H	11.72	11.68	-3.5	-3.6	11	11	10	11	1.406	-2.01
14N-13H	11.97	11.73	-3.5	-4.4	22	19	15	17	1.402	-1.89
2N-12H	11.05	11.95	-2.2	-8.7	21	21	15	16	1.409	-1.43
44N-45H	12.03	11.72	-3.3	-4.1	16	14	13	13	1.403	-1.27
26N-27H	11.58	11.73	0.4	-3.1	18	13	14	13	1.405	-0.30
59N-49H	11.32	11.88	-4.9	-6.5	11	12	9	12	1.404	0.32
48N-47H	11.71	11.59	-2.9	-3.2	17	14	13	13	1.403	0.51
29N-28H	11.73	11.53	-2.9	-3.5	17	14	14	12	1.403	0.58
10N-11H	11.37	11.88	-5.9	-7.4	10	12	10	11	1.405	0.75
57N-43H	11.31	12.24	-4.6	-9.8	10	12	10	13	1.404	1.27
35N-34H	10.65	12.04	-4.7	-11.6	10	11	4	11	1.400	1.40
3N-15H	10.56	12.09	-3.0	-10.9	10	11	11	10	1.402	3.42
37N-36H	6.02	7.37	-2.9	-13.2	8	8	8	2	1.374	6.59
41N-42H	9.67	12.10	-9.4	-13.4	4	17	10	14	1.406	8.15
21N-40H	6.04	5.53	-5.3	-14.2	12	10	8	5	1.374	10.85

Tabla VA. Isómeros para la adición de 6 unidades de Metilamina al C₆₀.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\times 10^{-3}$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\times 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q _{C-N}	Q _{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
10N-11H	9.21	11.83	4.6	-11.3	14	16	11	12	1.386	-8.64
60N-59H	11.66	8.81	-4.2	2.9	16	12	11	10	1.383	-5.75
55N-56H	7.36	11.87	7.4	-10.8	11	13	4	9	1.389	-6.71
32N-33H	11.78	12.12	-4.8	-4.7	9	13	10	11	1.402	-1.25
48N-47H	11.69	11.69	-3.6	-4.0	19	20	14	15	1.400	-1.08
51N-50H	11.01	11.83	-3.3	-8.9	16	23	7	16	1.410	-0.08
26N-27H	10.96	11.88	-2.7	-8.3	18	24	13	18	1.411	0.88
34N-35H	12.23	10.71	-13.2	-5.0	19	19	15	6	1.399	1.22
44N-45H	12.07	11.74	-3.7	-5.0	12	12	11	11	1.402	1.45
13N-14H	11.47	12.21	-7.1	-9.6	15	15	13	13	1.406	1.54
29N-28H	11.39	11.89	-6.9	-8.3	12	12	11	12	1.406	1.58
25N-24H	10.64	12.25	-3.8	-12.3	14	14	12	14	1.401	1.68
57N-43H	11.39	12.30	-5.6	-10.3	15	15	12	14	1.405	2.11
37N-36H	6.15	7.38	-2.7	-12.7	13	7	9	1	1.374	4.24
3N-15H	9.66	12.15	-11.5	-13.0	16	16	12	13	1.408	5.65
22N-23H	9.49	12.16	-11.3	-15.2	10	10	8	11	1.404	6.06
8N-7H	7.85	5.68	-1.7	-13.2	7	11	7	7	1.375	6.86
42N-41H	12.16	9.64	-12.9	-10.3	16	15	13	9	1.407	9.35
17N-16H	9.34	12.17	-11.4	-15.4	9	10	6	11	1.403	9.39
21N-40H	6.05	5.70	-5.6	-14.9	14	9	11	4	1.375	10.82

ANEXO B

Al igual que para el C₆₀, las siguientes tablas muestran los parámetros calculados para todos los isómeros estudiados en cada adición sucesiva de metilamina al C₈₀. El cálculo de los parámetros reportados en éste anexo, se hizo de la misma forma que en el Anexo A.

Se reporta el ángulo de piramidalización θ_p (grados) para los carbonos donde se va a adicionar la amina, $\theta_{p(C-N)}$ y el hidrógeno $\theta_{p(C-H)}$. Las cargas de Hirshfeld (a.u.) para los átomos de carbono donde se adicionan el grupo $-NHCH_3$ (Q_{C-N}) y el $-H$ (Q_{C-H}); la función de Fukui condensada obtenida a partir del análisis poblacional de Hirshfeld, para un ataque nucleofílico o radical. Para el carbono donde se adiciona el grupo amino, la función de Fukui condensada es f_{C-N} , mientras que donde se adiciona el hidrógeno se usa f_{C-H} . Por último se reportan las distancias de enlace *iniciales* (Å), de los carbonos donde ocurre la adición.

Aquí a diferencia de lo ocurrido para el C₆₀, todas las reacciones ocurren en posiciones 5,6 y no en posiciones 6,6.

Tabla IB. Isómeros para la adición de 2 unidades de Metilamina al C₈₀.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\ast(10^{-3})$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\ast 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q _{C-N}	Q _{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
7N-8H	10.53	11.10	-13.2	-10.7	9	9	11	13	1.420	-11.79
54N-31H	11.04	10.44	-18.5	1.4	10	21	13	15	1.444	-11.71
28N-29H	10.96	10.46	-17.2	1.2	12	9	15	9	1.447	-11.30
69N-70H	10.38	10.41	-8.6	-5.0	10	16	14	15	1.430	-11.26
35N-57H	11.23	10.65	-10.8	-13.6	10	10	14	11	1.422	-10.49
57H-35N	10.65	11.23	-13.6	-10.8	10	10	11	14	1.422	-10.71
48N-47H	10.28	10.45	-6.1	-5.4	18	12	17	13	1.432	-10.47
78N-77H	10.49	10.2	-15.7	-3.6	12	11	15	10	1.435	-10.09
78N-80H	10.49	10.12	-15.7	-0.9	12	19	15	14	1.439	-9.70
69N-68H	10.38	10.28	-8.6	-0.9	10	21	14	15	1.444	-9.61
48N-25H	10.28	10.41	-6.1	-1.9	18	10	17	9	1.442	-9.46
22N-44H	10.62	10.33	-9.8	-1.6	14	11	14	11	1.435	-9.43
67N-68H	10.65	10.28	-15	-0.9	10	21	16	15	1.455	-8.94
43N-42H	10.73	10.31	-14.9	-0.8	10	21	11	16	1.435	-8.78
60N-64H	10.53	10.32	-9.2	-1.8	12	19	13	15	1.437	-8.74
75N-80H	10.72	10.12	-20.9	-0.9	9	19	14	14	1.452	-8.72
52N-51H	10.87	10.37	-13.4	1.2	10	15	11	13	1.449	-8.59
63N-62H	10.76	11.45	-14.7	-3.2	11	9	11	9	1.436	-8.34
67N-66H	10.65	10.69	-15.0	-14	10	11	16	14	1.427	-8.10
24N-46H	10.67	10.65	-14.7	-13.4	10	10	16	13	1.427	-7.93
54N-55H	11.04	10.46	-18.5	-6.5	10	14	13	13	1.450	-7.88
33N-55H	10.12	10.46	-7.00	-6.5	11	14	12	13	1.438	-7.78
52N-72H	10.87	10.3	-18.4	-2.3	10	20	11	14	1.440	-7.69
24N-25H	10.67	10.41	-14.7	-1.9	10	10	16	9	1.457	-7.40
72N-73H	10.30	10.34	-2.3	-3.9	20	9	14	9	1.448	-7.38
37N-58H	10.10	10.44	-6.6	-3.1	18	10	14	11	1.437	-7.31
50N-73H	10.80	10.34	-16.9	-3.9	9	9	10	9	1.439	-7.22
58N-37H	10.44	10.10	-3.1	-6.6	10	18	11	14	1.437	-6.68
17N-39H	10.13	10.46	-12.1	-10.8	8	9	8	9	1.437	-6.24

Continuación de la tabla.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\cdot(10^{-3})$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\cdot 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q_{C-N}	Q_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
27N-10H	10.44	10.07	-7.4	-5	12	17	11	15	1.440	-6.13
6N-5H	10.37	10.26	-2.6	-8	19	10	15	10	1.437	-5.70
76N-77H	10.63	10.2	-19.1	-3.6	9	11	13	10	1.454	-5.20
36N-37H	9.89	10.10	-14	-6.6	10	18	10	14	1.439	-4.84
33N-32H	10.12	10.91	-7	-17.6	11	9	12	9	1.440	-4.22
11N-29H	10.90	10.46	-16	1.2	10	9	10	9	1.445	-4.18
5N-6H	10.26	10.37	-8	-2.6	10	19	10	15	1.437	-4.16
32N-31H	10.91	10.44	-17.6	1.4	9	21	9	15	1.448	-4.14
4N-5H	9.99	10.26	-11.3	-8	12	10	10	10	1.438	-3.92
10N-11H	10.07	10.90	-5	-16	17	10	15	10	1.442	-3.81
42N-21H	10.31	10.81	-0.8	-7.9	21	10	16	10	1.452	-3.76
62N-61H	10.45	10.77	-3.2	-8.4	9	12	9	12	1.452	-3.41
13N-1H	8.26	6.82	3.2	14.3	10	7	8	7	1.416	0.81
14N-13H	7.09	8.26	19.8	3.2	015	10	12	8	1.417	3.18
14N-34H	7.09	8.34	19.8	8.4	15	13	12	10	1.419	3.34
18N-17H	11.73	10.13	-7.3	-12.1	18	8	14	8	1.463	4.59

Tabla IIB. Isómeros para la adición de 3 unidades de Metilamina al C₈₀.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\ast(10^{-3})$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\ast 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q_{C-N}	Q_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
35N-57H	11.29	10.69	-12.4	-14.5	11	9	16	11	1.425	-8.11
24N-46H	11.32	10.66	-13.3	-13.1	9	10	15	11	1.425	-8.11
77N-78H	10.24	10.45	-5.6	-14.7	15	14	15	17	1.431	-7.71
70N-69H	10.26	10.46	-5	-14.4	16	14	15	17	1.431	-7.59
40N-39H	10.32	10.79	3.7	-18	20	10	17	14	1.447	-6.37
70N-66H	10.26	10.79	-5	-20.3	16	10	15	13	1.458	-6.01
29N-28H	10.26	10.69	4.9	-19.5	19	10	17	12	1.447	-5.97
77N-76H	10.24	10.69	-18.9	-5.6	15	9	15	13	1.457	-5.43
55N-54H	10.46	11.03	-5.7	-19.7	16	11	14	13	1.455	-5.43
62N-63H	10.38	10.85	-0.2	-20.4	18	9	14	11	1.446	-5.28
80N-78H	10.17	10.45	-2	-14.7	9	14	8	17	1.445	-5.21
44N-43H	10.38	11.00	-5.4	-20.6	15	10	13	11	1.454	-5.02
37N-58H	10.03	10.45	-5	-3.7	10	18	10	16	1.436	-4.78
68N-67H	10.17	10.68	-3	-19.6	10	8	9	17	1.448	-4.33
55N-33H	10.46	10.18	-5.7	-11.1	16	13	14	14	1.437	-4.30
64N-63H	10.31	10.85	-4.4	-20.4	9	9	8	11	1.442	-4.14
48N-47H	9.94	10.50	-5.4	-5.6	9	18	10	17	1.436	-4.12
73N-50H	10.37	10.96	-5.6	-17	18	10	14	10	1.440	-4.03
60N-61H	10.38	10.94	-5.7	-17.9	18	10	15	9	1.441	-3.94
51N-50H	10.36	10.96	0.9	-17	20	10	15	10	1.451	-3.91
31N-54H	10.48	11.03	-0.9	-19.7	8	11	9	13	1.436	-3.90
72N-73H	10.3	10.37	-3.4	-5.6	10	18	9	14	1.446	-3.76
62N-61H	10.38	10.94	-0.2	-17.9	18	10	14	9	1.449	-3.74
44N-22H	10.38	10.32	-5.4	-11.6	15	14	13	13	1.438	-3.62
51N-52H	10.36	10.90	0.9	-21.2	20	9	15	10	1.445	-3.61
68N-69H	10.17	10.46	-3	-14.4	10	14	9	17	1.445	-3.61
17N-39H	10.24	10.79	-8.3	-18	16	7	13	14	1.442	-3.47
80N-75H	10.17	10.76	-2	-21.2	9	8	8	17	1.449	-3.33
72N-52H	10.3	10.90	-3.4	-21.2	10	9	9	10	1.443	-3.20

Continuación de la tabla.

Sitio de la Adición	θ_p		Cargas Hirshfeld $\cdot(10^{-3})$		Función de Fukui condensada (Hirshfeld $\cdot 10^{-3}$)				Distancia de enlace inicial C-C	ΔE_f
					Ataque Nucleofílico		Ataque Radical			
	$\theta_{p(C-N)}$	$\theta_{p(C-H)}$	Q_{C-N}	Q_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}	f_{C-N}	f_{C-H}		
18N-19H	9.24	10.54	4.9	-19.9	10	8	9	8	1.432	-2.79
37N-36H	10.03	9.91	-5	-11.1	10	17	10	13	1.441	-2.30
36N-35H	9.91	11.29	-11.1	-12.4	17	11	13	16	1.465	-2.24
10N-11H	9.49	10.61	0	-19	9	8	9	8	1.432	-2.22
64N-60H	10.31	10.38	-4.4	-5.7	9	18	8	15	1.447	-2.00
47N-46H	10.5	10.66	-5.6	-13.1	18	10	17	11	1.460	-1.90
58N-57H	10.45	10.69	-3.7	-14.5	18	9	16	11	1.460	-1.80
27N-28H	9.94	10.69	-4.2	-19.5	16	10	12	12	1.442	-1.58
25N-24H	9.64	11.32	-5.7	-13.3	15	9	10	15	1.465	-0.53
42N-21H	10.35	11.10	0.7	-16.6	8	11	9	11	1.449	-0.44
22N-21H	10.32	11.10	-11.6	-16.6	14	11	13	11	1.441	-0.32
33N-32H	10.18	11.03	-11.1	-16.2	13	11	14	10	1.440	0.24
29N-11H	10.22	10.61	4.9	-19	19	8	8	17	1.445	0.74
31N-32H	10.48	11.03	-0.9	-16.2	8	11	10	9	1.452	1.12
40N-19H	10.32	10.54	3.7	-19.9	20	8	17	8	1.447	1.46
13N-1H	8.17	6.08	-5.9	-8.2	10	10	9	9	1.430	14.65

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y P. C. Eklund. *Science of Fullerene and Carbon Nanotubes*. Academic Press, California, 1996.
- [2] E. Herbig. *Astrophys. J.* **1975**, 196, 129.
- [3] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D.E. Powers y R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6511.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley. *Nature*. **1985**, 318, 162.
- [5] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos y D. Fuman. *Nature*. **1990**, 347, 354.
- [6] H. W. Kroto. *Nature*. **1987**, 329, 529.
- [7] R. C. Haddon. *Science*. **1993**, 261, 1545.
- [8] R. C. Haddon. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3385.
- [9] R. C. Haddon. *J. Phys. Chem. A*. **2001**, 105, 4164.
- [10] R. C. Haddon. *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 243.
- [11] R. C. Haddon y L. Scott. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 137.
- [12] Park S., Srivastava D. y Cho K. *Nanotechnology*. **2001**. 12, 245.
- [13] K. Nakao, N. Kurita, y M. Fujita. *Phys. Rev. B*. **1994**, 49, 11415.
- [14] M. T. Beck y G. Mandi. *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, 5, 291.
- [15] T. Mashino, K. Shimotohno, N. Ikegami, D. Nishikawa, K. Okuda, K. Takahashi, S. Nakamura y M. Mochizuki. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 1107.
- [16] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, J. Balzarini y M. Prato. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 4437.
- [17] S. H. Friedman, P. S. Ganapathi y Y. Rubin, G. L. Kenyon. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 2424.
- [18] a) A. Hirsch. *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994; b) A. Hirsch. *Synthesis*. **1995**, 895; c) F. Diederich y C. Thilgen. *Science*. **1996**, 271, 317.
- [19] a) F. Diederich y M. Gromez-Lopez. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 263; b) E. Nakamura y H. Isobe. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 807; c) D. M. Guldi, F. Zerbetto, V. Georgakilas y M. Prato. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 38.

- [20] a) A. Hirsch, Q. Li y F. Wudl. *Angew. Chem.* **1991** 103, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1309. b) F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, H. E. Koch, G. Srdanov, y H. M. Webb. Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters (Eds.: G. S. Hammond, V. J. Kuck), ACS Symp. Ser. 1992, Vol. 48, Chapter 11, p. 161.
- [21] R. Seshadri, A. Govindaraj, R. Nagarajan, T. Pradeep y C. N. R. Rao. *Tetrahedron Lett.* **1992**. 33. 2069.
- [22] K. D. Kampe, N. Egger y M. Vogel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1174.
- [23] a) C. P. Butts y M. Jazdzyk. *Chem. Commun.* **2003**, 1530; b) C. P. Butts, M.D.S. Jazdzyk. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1209.
- [24] A. O. Troshina, P. A. Thoshin, A. S. Peregodov, V. I. Kozlovski y R. N. Lyubovskaya. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5569.
- [25] H. Isobe, N. Tomita y E. Nakamura. *Organic. Letters.* **2000**, 2, 3663.
- [26] G. E. Lawson, A. Kitaygorodskiy, B. Ma, C.E. Bunker y Y.-P. Sun. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2225.
- [27] G. W. Wang, X. P. Chen y X. Cheng. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7246.
- [28] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. P. Shabel'nikov, V. G. Golovaty, J. O. Flores y J. M. Saniger. *Carbon.* **2003**, 41, 2339.
- [29] E. H. Lieb. *Rev. Mod. Phys.* **1981**, 53, 603.
- [30] L. Spruch. *Rev. Mod. Phys.* **1991**, 63, 151.
- [31] P. Hohenberg y W. Kohn. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [32] I. N. Levine. *Química Cuántica*. Pearson Educación, España-Madrid, 2001.
- [33] W. Kohn y L.J. Sham. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [34] R. G. Parr y W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, University Press, New York, 1989.
- [35] J. K. Burke, J. P. Perdew y Y. Wang. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Plenum Press, New York, 1998.
- [36] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098.
- [37] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr. *Physical Review B.* **1988**, 37, 785.
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1040.

- [39] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [40] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy y E. W. Palke. *J. Phys.* **1978**, 68, 3801.
- [41] R. G. Parr y R.G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
- [42] R. G. Parr, L. V. Szentpaly y S. J. Liu. *J Am Chem Soc.* **1999**, 121, 1922.
- [43] T. Koopmans. *Physica.* **1934**, 1, 104.
- [44] W. J. Fan, R. Q. Zhang y S. Liu. *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 967.
- [45] K. Chocho, W. Langenaeker, G. Van de Woude y P. Geerlings. *Theochem.* **1996**, 362, 305
- [46] P. Geerlings, F. De Proft y W. Langenaeker. *Chem Rev.* **2003**, 103, 1793.
- [47] J. Gázquez y J. Garza. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 214105.
- [48] J. Garza. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 6029.
- [49] R. Vargas, J. Garza y A. Cedillo. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, 109, 8880.
- [50] R. G. Parr y W. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1976.
- [51] P. Geerlings, F. De Proft y W. Langenaeker. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793.
- [52] W. Yang y W. J. Mortier. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5708.
- [53] S. F. Boys. *Proc. Roy. Soc.* **1950**, A200, 542.
- [54] a) B. Delley. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 508.
b) http://www.accelrys.com/mstudio/ms_modeling/dmol3.html.
- [55] T. Lin, W. D. Zhang, J. Huang y C. He. *J. Phys. Chem. B.* **2005**. 109, 13755.
- [56] K. Hedberg, L. Hedberg, D. Bethune, C. Brown, H. Dorn, R. Jonson y M. de Vries. *Science.* **1991**, 254, 410.
- [57] M. A. Hamon, M. Itkis, S. Niyogi, T. Alvaraez, C. Kuper, M. Menon y R. C. Haddon. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11292.
- [58] En este documento la convención para el diagrama de Schlegel es comenzar a nombrar desde un pentágono situado en el centro y de ahí seguir un camino que corresponde a una expansión en espiral.