



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**REACCIONES DEL FULERENO C₆₀ MICROCRISTALINO CON
COMPUESTOS AMINO Y AZA-MACROCÍCLICOS
EN AUSENCIA DE DISOLVENTES**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

QUÍMICA DIANA ELENA TAHUILAN ANGUIANO

TUTOR

**DR. VLADIMIR BASSIOUK EVDOKIMENKO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

Ciudad de México, junio, 2018.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Margarita Rivera Hernández	Instituto de Física, UNAM
Vocal	Dra. América Rosalba Vázquez Olmos	ICAT, UNAM
Vocal	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Secretario	Dr. Fernando Cortés Guzmán	Instituto de Química, UNAM

El proyecto de investigación se desarrolló en el Laboratorio de Nanomateriales que forma parte del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, bajo la tutoría del Dr. Vladimir Bassiouk Evdokimenko.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

D. E. Tahuilan-Anguiano, V. Meza-Laguna, E. V. Basiuk, T. Yu. Gromovoy, V. A. Basiuk. “*Nucleophilic addition of macrocyclic amines to fullerene C₆₀*”. Chemistry, Physics and Technology of Surface, Kiev, Ucrania, 2017.

D. E. Tahuilan-Anguiano, V. Meza-Laguna, E. V. Basiuk, T. Yu. Gromovoy, V. A. Basiuk. “*Adición nucleofílica de aminas macrocíclicas a fullereno*”. 2º Congreso de la Asociación Mexicana del Carbono, SLP, México, 2017.

Además de ser aceptados para publicarse en:

V. A. Basiuk, **D. E. Tahuilan-Anguiano**, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, E. V. Basiuk. “Reactions of microcrystalline fullerene C₆₀ with amino and aza macrocyclic ligands under solvent-free conditions”, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018. DOI: 10.1080/1536383X.2018.1452735

Agradecimientos:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM, por la oportunidad de realizar mis estudios profesionales.
- Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por la infraestructura, espacio y material provisto.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por la beca a nivel de Maestría otorgada para la realización de la presente tesis.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo mediante el proyecto CONACyT-250655.
- A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico de la UNAM, por el apoyo mediante proyectos de investigación DGAPA-IN200516 e IN101118.
- Al Dr. Vladimir Basiuk por darme la oportunidad de trabajar en su equipo de investigación. Además de su apoyo incondicional, sus consejos y sus valiosos comentarios en la presente tesis.
- A la Dra. Elena Golovataya del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología-UNAM por su aportación en la parte experimental y escrita del presente trabajo.
- Al Dr. Victor Meza Laguna del ICN-UNAM por su apoyo en las técnicas de caracterización: SEM, FTIR y Raman de los nanohíbridos obtenidos. Además de sus consejos en la parte experimental.
- Al Dr. Edgar Álvarez Zauco de la Facultad de Ciencias-UNAM por su apoyo en la caracterización TGA.

- Al Dr. Taras Yu. Gromovoy del Instituto de Química de Superficies, Academia Nacional de Ciencias en Ucrania por su apoyo en la caracterización de espectrometría de masas.
- A los miembros del jurado: Dres. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez, Margarita Rivera Hernández, América Rosalba Vázquez Olmos, Ernesto Rivera García y Fernando Cortés Guzmán por sus valiosos comentarios de la presente tesis.

ÍNDICE

1. Resumen.....	1
2. Antecedentes.....	2
2.1 Fulereo.....	2
2.1.1 Estructura	4
2.1.2 Síntesis de fulereo.....	7
2.1.3 C ₆₀ cristalino.....	8
2.1.4 Reactividad.....	9
2.1.4.1 Adición nucleofílica.....	10
2.1.5 Aplicaciones.....	11
2.1.5.1 Derivados hidrofílicos de fulereo C ₆₀	11
2.1.5.2 Derivados de fulereo activos biológicamente.....	12
2.1.5.3 Polímeros.....	12
2.1.5.4 Películas delgadas.....	13
2.1.5.5 Dispositivos electroópticos.....	14
2.1.5.6 Cristales líquidos.....	14
2.1.5.7 Híbridos de fulereo C ₆₀ con macrociclos.....	15
2.2 Química verde	16
2.3 Macrociclos: azamacrociclos y éteres corona.....	17
2.4 Química computacional.....	19
2.4.1 Mecánica molecular (MM).....	20
2.4.2 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).....	21

2.4.3	Análisis mediante métodos computacionales de C ₆₀	23
3.	Hipótesis.....	25
4.	Objetivos.....	25
4.1	Objetivo general.....	25
4.2	Objetivos específicos.....	25
5.	Metodología.....	27
5.1	Materiales.....	27
5.2	Reacciones libres de solvente.....	27
5.3	Caracterización.....	28
5.4	Cálculos de mecánica molecular.....	28
5.5	Cálculos DFT.....	29
6.	Resultados y discusión.....	30
7.	Conclusiones.....	50
8.	Anexo.....	52
9.	Referencias.....	63



1. Resúmen

El fulereno C_{60} es un alótopo de carbono cero dimensional que ha sido altamente estudiado desde la década de los setenta debido a su versatilidad química. Posee una naturaleza electrofílica, por lo que es capaz de llevar a cabo reacciones de adición nucleofílica con los componentes adecuados. Los compuestos macrocíclicos que contienen grupos amino resultan buenos candidatos debido a que podrían interactuar covalentemente con C_{60} .

En la presente tesis se estudiaron las reacciones de fulereno microcristalino con cuatro compuestos macrocíclicos: 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano, *rac*-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 2-aminometil-18-corona-6 y 2-aminometil-15-corona-5, por medio de una adición nucleofílica en ausencia de disolvente. Los productos de reacción fueron caracterizados mediante las técnicas experimentales: espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido y espectrometría de masas LDI/TOF.

Además se utilizaron métodos computacionales como mecánica molecular (MM+) y DFT (PBE-D/DNP) para la optimización de la geometría y el cálculo de las energías de formación de los compuestos resultantes de la funcionalización.

Los resultados reflejan una interacción covalente de fulereno con los macrociclos, mostrando una tendencia de reactividad según la naturaleza de las aminas que forman parte de los aza-macrociclos utilizados.

Se destaca un cambio en la conformación del ligando 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano y la formación de productos oligoméricos/poliméricos en la mayoría de los macrociclos.



2. Antecedentes

2.1 *Fulereo*

La estructura regular de un icosaedro truncado regular fue conocida por Leonardo da Vinci en el año 1500 (figura 1a).^[1] Una interpretación cercana de un icosaedro truncado fue dibujado por Albrecht Dürer mostrando la construcción de un icosaedro por la unión de 12 caras pentagonales y 20 hexagonales.^[2]

La identificación experimental de la molécula de C_{60} como un icosaedro regular truncado ocurrió en dos áreas de investigación independientes. Los astrofísicos trabajaron en colaboración con espectroscopistas^[3] para identificar una emisión infrarroja inusual de grandes clusters de carbono, la cual había sido mostrado que era transmitido por una gigante roja.^[4]

Al mismo tiempo, el desarrollo de la técnica de vaporización láser por Smalley y colaboradores en Rice University para la síntesis de clusters^[5], sugerían la posibilidad de crear una molécula basada en carbono que tenía el mismo espectro de IR en la tierra que el observado en el espacio exterior. Esta motivación permitió la colaboración entre Kroto, Smalley y colaboradores para usar la vaporización láser de un blanco de grafito para la síntesis y estudio de cianopoliacetilenos.^[6]

Usando los cálculos de Hückel, se encontró que el C_{60} debería tener una gran diferencia entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el de menor energía desocupado (LUMO).^[7,8]

El nombre fulereo fue dado por estos investigadores, debido al gran parecido de estas moléculas a los domos geodésicos diseñados y construidos por R. Buckminster Fuller. El nombre buckminsterfullereno o simplemente buckyball fue dado específicamente a la molécula de fulereo (figura1b).^[9]

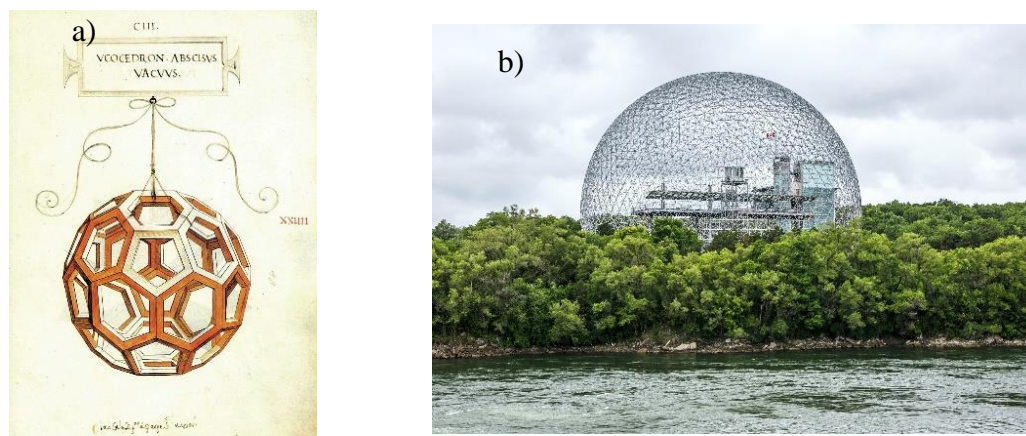


Figura 1. a) Representación del icosaedro truncado regular por Leonardo da Vinci, tomado de [10]; b) Domos geodésicos diseñados por R. Buckminster Fuller, tomado de [11] .

Durante este estudio descubrieron un clúster de sesenta átomos de carbono con alta estabilidad. Poco después, este equipo de investigadores propuso que el clúster C_{60} era en realidad una molécula de simetría icosaédrica (figura 2).

La primera síntesis de fulerenos fue realizada usando ablación láser de blancos de grafito en gas helio para crear fulerenos en fase gas.^[12] Un pulso láser intenso (energía de 10-100 mJ, pulsos 5ns, de una frecuencia doble Nd:láser YAG) fue usado para la vaporización del material de una superficie de grafito, creando un plasma de carbón caliente. Este plasma fue enfriado y arrastrado en flujo de gas inerte para formar clústers de carbono. La agrupación fue dada en 30-200 μ s, después de lo cual la corriente de gas se dejó expandir y enfriar, terminando de este modo el crecimiento del conglomerado. Esta fuente de ablación láser fue acoplada a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo el cual permitió obtener el espectro de masas de los clústers y las moléculas formadas.^[13,14]

El espectro de masas mostraba dos grupos principales de conglomerados: a) aquellos con masas bajas (<30 átomos de carbono) que predominantemente contienen números impares de átomos de carbono y b) los clústers con mayor masa (arriba de 36 átomos de carbono) que contienen solo números pares de átomos de carbono.^[15]



Kroto fue el primero en inferir a partir del espectro de masas que el C_{60} tenía una estructura de jaula formada por hexágonos y pentágonos, con átomos de carbono en los 60 vértices de un icosaedro regular truncado. En esta estructura los átomos de carbono no tienen enlaces de carbono colgantes y los pentágonos en la jaula de fullereno deben estar aislados unos de otros, creando una gran estabilidad química y electrónica.^[16]

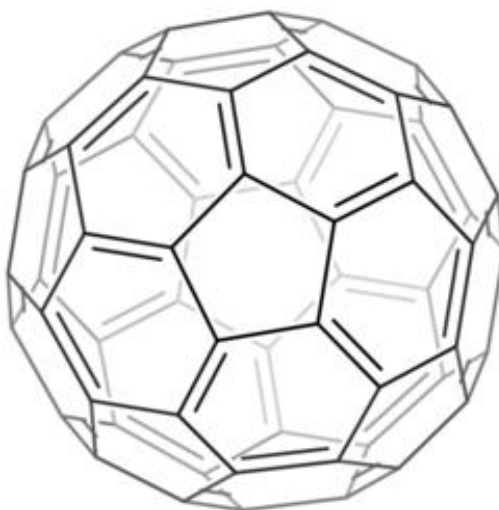


Figura 2. Estructura de fullereno C_{60} .

2.1.1 Estructura

El fullereno, también conocido como fullereno, buckyball, [60]fullereno y buckyfullereno; tiene una masa exacta de 720 g/mol. Es un sólido cristalino oscuro, insoluble en solventes polares y ligeramente soluble en solventes aromáticos y disulfuro de carbono. Su densidad calculada es de 1.72 g/cm³ y exhibe fuertes bandas de absorción en 213, 257 y 329 nm.^[17]

Los sesenta átomos de carbono en C_{60} se localizan en los vértices de un icosaedro truncado donde todos los sitios del carbono son equivalentes. El promedio de distancia de átomos de carbono vecinos más cercanos es 1.44 Å, cada átomo de carbono se encuentra enlazado triangularmente a otros tres átomos de carbono una configuración derivada de sp^2 y la cual, contiene 20 caras hexagonales y 12 pentagonales. Son localizados dos enlaces sencillos de C-C a lo largo del borde pentagonal en la fusión de un hexágono y un pentágono (enlace [6,5]), la longitud promedio de los enlaces sencillos es 1.45 Å. El segundo enlace es



localizado en la fusión de dos hexágonos (enlace [6,6]), su longitud promedio es de 1.38 Å.^[18]

Debido a que el buckyball cumple los requerimientos de enlace de todos los electrones de valencia, se espera que tenga todos los niveles moleculares llenos. Las propiedades de capa cerrada de la molécula contienen enlaces sp^2 entre los carbonos adyacentes que están dados en una superficie curva; esta curvatura de enlaces permite tener una mezcla de enlaces sp^3 . Una unidad de pentágono está rodeada de cinco hexágonos, el pentágono junto con sus cinco hexágonos vecinos forman parte de una molécula de coranuleno (figura 3a). Otra subunidad del C_{60} es el piracileno, el cual consiste en dos pentágonos y dos hexágonos en su arreglo (figura 3b). Dicha molécula es útil para mostrar la separación entre pentágonos vecinos, en el cual se utiliza la regla del pentágono aislado, donde la distancia entre pentágonos en una capa de fullereno es maximizada para reducir la curvatura y estrés local y darle mayor estabilidad al fullereno.^[19]

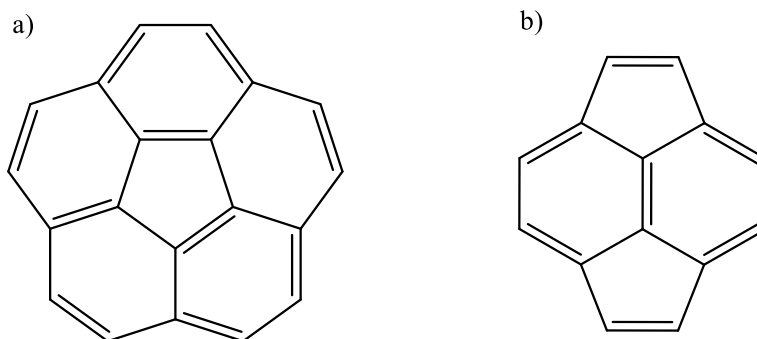


Figura 3. Estructuras de a) coranuleno y b) piracileno.

Las operaciones de simetría del icosaedro truncado consisten en la operación identidad, seis ejes quíntuples a través de los centros de las doce caras pentagonales, diez triples ejes a través de los centros de las veinte caras hexagonales y quince dobles ejes a través de los centros de los treinta bordes donde se unen dos hexágonos. Cada una de las sesenta operaciones rotacionales puede ser compuesta con la operación de inversión, resultando en ciento veinte operaciones de simetría en el grupo puntual I_h .^[20] Las moléculas con dicha simetría tienen el mayor grado de simetría conocido (figura 4).

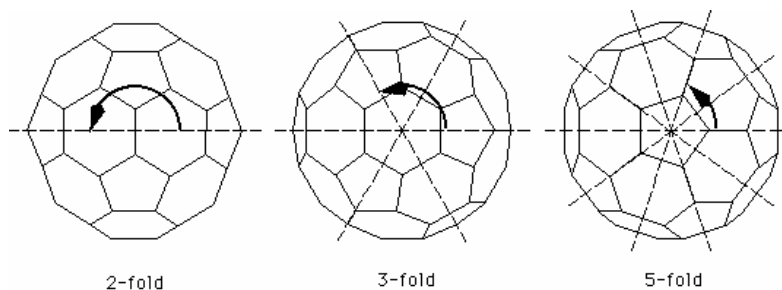


Figura 4. Operaciones de simetría de C_{60} , tomado de [21].

El fullereno tiene un diámetro geoméricamente calculado de 7.09 \AA ^[22] y el determinado experimentalmente por mediciones de RMN es 7.10 \AA .^[23] Cuando se toman en cuenta el tamaño de la nube de electrones asociada a los átomos de carbono, el diámetro externo puede ser estimado como $7.09+3.35 \approx 10.34 \text{ \AA}$, donde 3.35 \AA es un estimado del grosor de la nube electrónica alrededor de los átomos de carbono en una capa de C_{60} . La energía de enlace por átomo de carbono calculada por varios autores es $6.7-7.0 \text{ eV}$.^[24]

Una desestabilización causada por pentágonos adyacentes ocurre por i) los sistemas de 8 electrones π , que conduce a la desestabilización por resonancia y ii) por el incremento de la tensión, como consecuencia de los ángulos de enlace forzados.^[25] Debido a la forma esférica de los carbonos insaturados, la red de átomos de C son piramidalizados. Esto tiene diversas consecuencias:

- La desviación de la planaridad promueve una gran cantidad de energía de tensión. En términos termodinámicos, C_{60} es considerado menos estable que el grafito. El calor de formación del fullereno determinado experimentalmente por calorimetría es de 10.16 kcal/mol por átomo.^[26]
- Los átomos conjugados de un fullereno responden a una desviación de la planaridad por rehibridación sp^2 de los orbitales σ y π , ya que el carácter p puro de los orbitales π es solamente posible en situaciones estrictamente planas.^[27]

La estructura electrónica de las moléculas orgánicas conjugadas no planares fue analizada por Haddon usando un análisis de vectores del eje orbital π . Para C_{60} , fue encontrado un promedio de la hibridación de enlaces σ $sp^{2.278}$ y una fracción de carácter s de 0.085 .^[28] Como consecuencia, los orbitales π se extienden más allá de la superficie exterior que en el interior



de C_{60} . Esta consideración implica, que la molécula sea muy electronegativa, debido a la rehibridación los orbitales π^* bajos también presentan un carácter s considerable.^[29]

Otro aspecto estructural es la importancia y rol que juega el comportamiento químico de fullereno. Los enlaces en las uniones en dos hexágonos (enlaces [6,6]) son más cortos que los enlaces en las uniones de un hexágono y un pentágono (enlaces [5,6]).^[30] Como consecuencia, la energía más baja de la estructura de Kekulé de C_{60} de los dobles enlaces toman lugar en la unión de dos hexágonos (enlaces [6,6]) y no hay dobles enlaces en los anillos pentagonales. Topológicamente, cada pentágono exhibe un carácter de [5]-radialeno (figura 5a) y cada hexágono un carácter ciclohexatrieno (figura 5b).^[31]

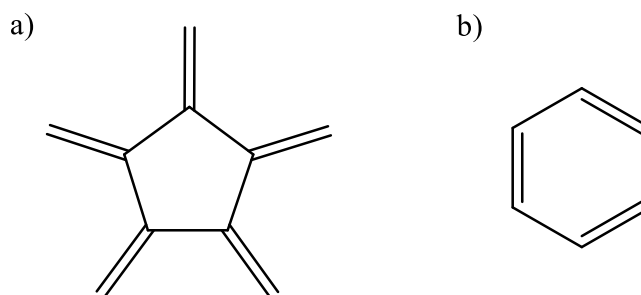


Figura 5. Estructuras químicas de a) [5]radialeno y b) ciclohexatrieno.

2.1.2 Síntesis de fullereno

Los fullerenos existen de manera natural en algunas formas de hollín; en shungit, un carbón mineral y en fulgurita.^[32]

En un principio, para la síntesis de fullereno se usaban técnicas de vaporización láser, las cuales solo producían cantidades microscópicas. Dichos productos en fase gas fueron estudiados en un aparato de haz molecular contiguo. Los primeros experimentos de Kroto y colaboradores en 1985, usaban estas técnicas, encontrando una alta estabilidad de las moléculas.^[33]

El nuevo reto que se presentaba era la síntesis de fullereno en cantidades macroscópicas. En 1990, los investigadores Krätschmer, Huffman y colaboradores,



descubrieron que las barras de carbono con calentamiento resistivo en una atmósfera de helio, podían generar grandes cantidades de fulerenos embebidos en hollín.^[34] También se necesitaba investigación para descubrir métodos eficientes para la extracción de C₆₀ y C₇₀ proveniente del hollín, así como métodos para el aislamiento subsecuente de la extracción de acuerdo con la masa y forma isomérica.

Una manera eficiente de hacer grandes cantidades de fulerenos en un laboratorio es la descarga de arco en corriente alterna o directa de helio a ~200 torr entre electrodos de grafito.^[35] Ha sido reportado que la presión mínima del gas para la producción de fulereno es ~25 torr,^[36] se sabe que un incremento en la presión del gas mejora la producción de fulerenos de mayor masa.^[37]

El calor generado en la descarga entre los electrodos evapora el carbón para formar hollín y fulerenos, los cuales se condensan en las paredes refrigerantes del reactor.

En el proceso de formación de fulereno a partir de vapores de carbono generan varios materiales carbonaceos o gases de hidrocarburos, el hollín insoluble a nanoescala es generado junto con fulerenos solubles e impurezas solubles. Existen dos métodos que son empleados para la extracción de fulereno de hollín. El más común es el denominado “método solvente”,^[38] utiliza tolueno u otro solvente apropiado para disolver los fulerenos pero el solvente trae consigo otras impurezas. El hollín y otras especies insolubles son separadas por filtración o simplemente decantadas. El segundo método es el “método de sublimación”, donde el hollín en crudo que contiene al fulereno es calentado en un tubo de cuarzo en gas helio o en vacío (~10⁻⁵ torr), para sublimar los fulerenos.

Los cuales después se condensan en una sección fría del tubo, dejando detrás el hollín y otras especies no volátiles en la sección caliente del tubo. Ambos métodos de extracción tienen una tendencia a tener impurezas junto con los fulerenos más estables (C₆₀ y C₇₀).^[39]

2.1.3 C₆₀ cristalino

En estado sólido, las moléculas de C₆₀ cristalizan dentro de una estructura cúbica con un parámetro de red de 14.17 Å, la distancia de su vecino más cercano C₆₀-C₆₀ es 10.02 Å y



una densidad de 1.72 g/cm^3 (correspondiente a 1.44×10^{21} moléculas de $\text{C}_{60}/\text{cm}^3$).^[40] Mientras que las moléculas de C_{60} son en sí mismas incompresibles, el sólido molecular es muy compresible. En consecuencia, bajo presión hidrostática, se espera que la densidad de masa del C_{60} sólido debe incrementar. En el diagrama de fases, se encuentra que mientras incrementan la presión y temperatura, son identificadas dos distintas fases densas.^[41]

Los centros moleculares son arreglados en una red cúbica centrada en las caras (fcc) con una molécula de C_{60} por celda unitaria fcc, o cuatro moléculas por celda unitaria cubica simple. Como las moléculas se encuentran girando rápidamente dentro de sus posiciones de red, no hay un orden en la orientación y todas las moléculas son equivalentes en las mediciones (figura 6).^[42]

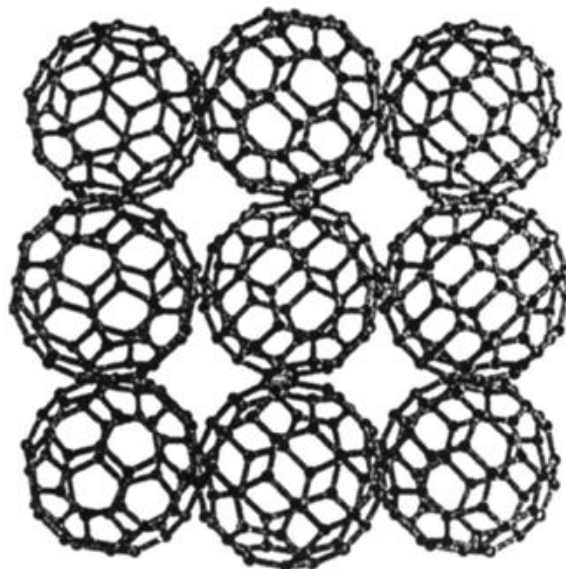


Figura 6. Proyección plana basal de la estructura cristalina de C_{60} en baja temperatura, tomado de [43].

2.1.4 Reactividad

Los sitios reactivos en el fullereno, en la mayoría de los casos, son los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ localizados en la fusión de dos anillos hexagonales en una unidad de piracileno.^[44] La reactividad química del C_{60} puede ser fuertemente fotosensible y sensible a oxígeno. Por ejemplo, puede ser polimerizado por luz UV-visible.^[45] Para comprender la reactividad química, los investigadores visualizan la molécula como no traslapable, con un arreglo



octaédrico de seis unidades de piracileno con un doble enlace reactivo localizado en cada unidad.^[46]

La presencia de pentágonos en el buckyball, con sus enlaces simples, localiza los enlaces dobles en sitios específicos, diferente a la típica situación de las moléculas aromáticas como el benceno, en el cual los electrones π en los enlaces dobles están deslocalizados alrededor del anillo. Los anillos pentagonales carecen de enlaces dobles debido a la energía de tensión. A diferencia de los alquenos, el C_{60} tienen muchos sitios de reacción equivalentes, permitiendo la posibilidad de un gran número de diferentes productos de reacción resultado de reacciones con un solo reactivo.^[47]

En general, los fullerenos son atrayentes de electrones, también conocidos como especies electrofílicas.^[48] Por tanto, preferentemente se dan reacciones químicas con especies electrodonadoras. El C_{60} es fácilmente reducido, consecuentemente, es considerado como un agente oxidante. La funcionalización es un término que se utiliza para referirse a la introducción de un nuevo grupo químico en la molécula con el propósito de alterar las propiedades físicas o químicas.^[49]

2.1.4.1 Adición nucleofílica

Como se mencionó anteriormente, el fullereno C_{60} es capaz de reaccionar como nucleófilo para dar aductos alquilados, arilados, aminados y fosforilados.^[50] En este tipo de adiciones, el intermediario inicial $Nu_n C_{60}^{n-}$ puede ser estabilizado por i) la adición de electrófilos E^+ , por ejemplo H^+ , o carbocationes para dar $C_{60}(ENU)_n$,^[51] ii) la adición de electrófilos neutros como E-X como halogenuros de alquilo para dar $C_{60}(ENU)_n$,^[52] iii) un S_{Ni} o una reacción interna para dar metanofulerenos y ciclohexenofulerenos respectivamente^[53] o iv) por una oxidación para dar por ejemplo $C_{60}Nu_2$.^[54]

Aunque un gran número de isómeros posibles por la adición son segregados, el modo de adición preferente es 1,2. Dicha omisión es debida a la combinación de la demanda estérica de la adición 1,4, aunque la adición 1,6 puede ser tomar lugar alternativamente o exclusivamente.



A inicios de la década de 1990, fue descubierta una reacción de [60]fullereno con aminas primarias y secundarias a temperatura ambiente,^[49] con el C₆₀ disuelto en aminas líquidas o en sus soluciones en DMF, DMSO, clorobenceno, etc.^[55-58] La estequiometría de la reacción varía significativamente dependiendo del tamaño de la molécula de amina utilizada como reactante. Para moléculas de amina pequeñas, la relación promedio que puede reaccionar es 10:1 (amina:C₆₀).^[58] Con la mayoría de las implementaciones experimentales de estas reacciones no es posible tener el control total de la estequiometría, debido a que se producen mezclas de productos con un número variable de moléculas de amina agregadas al fullereno y de estequiometría incierta.^[59]

Un procedimiento novedoso para esta reacción es la técnica en fase gas para la derivatización química de óxidos orgánicos.^[60] y materiales de carbono.^[61] Algunas ventajas de este procedimiento es que es relativamente rápido (~1 hora), debido al uso de temperaturas elevadas (>150 °C) y por lo cual no se necesita solvente, además de que el exceso de reactivo es fácilmente removido del medio de reacción.^[61]

2.1.5 Aplicaciones

2.1.5.1 Derivados hidrofílicos de fullereno C₆₀

Cuando el buckyball es funcionalizado con residuos hidrofílicos, se obtienen derivados anfifílicos. La solubilidad en agua de estos derivados, permite explorar sus propiedades en medios fisiológicos para la medicina, biotecnología y nanotecnología.^[62]

Como por ejemplo las fulleropirrolidinas (figura 7) donde se ha encontrado que con el sustituyente adecuado son capaces de formar películas de Langmuir altamente organizadas que pueden transferirse dentro de sustratos sólidos.^[63] Las fulleropirrolidinas N-sustituidas pueden ser N-alkiladas para dar sales de fulleropirrolidinio. La inserción de cargas positivas, aumenta la solubilidad de los compuestos que contienen fullereno en medio acuoso, dando lugar a una nueva variedad de compuestos con aplicaciones en diversos campos. La N-funcionalización con cadenas de oligoetilenglicol teniendo sales de amonio terminales, permite la construcción de arquitecturas supramoleculares. Las cadenas polares enriquecen



la solubilidad en agua, mientras las interacciones fullereno-fullereno son responsables de la agregación debido a las grandes interacciones energéticas cohesivas. La combinación de estas propiedades propicia la formación de esferas y nanobarras en agua.^[64]

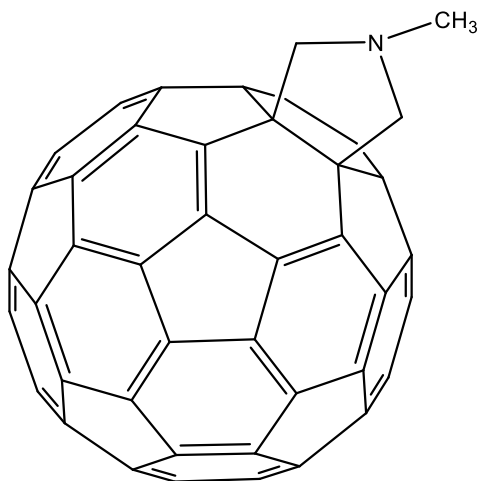


Figura 7. Ejemplo de estructura de fulleropirrolidina, tomado de [63].

2.1.5.2 Derivados de fullereno activos biológicamente

La funcionalización con fragmentos polares^[65] y con grupos cargados positivamente,^[66] enriquecen la solubilidad en altas concentraciones para el estudio de la actividad biológica de fullerenos. En 2001, fue reportada la síntesis de un fullereno funcionalizado con un ácido desoxirribonucleico (ADN) y una cadena de oligonucleótido unida a fullereno.^[67] La construcción de materiales híbridos fullereno-ADN permiten imágenes de ADN con la microscopía electrónica de transmisión (TEM) sin el uso de algún metal pesado. Estos compuestos se volvieron disponibles y mostraron unirse al ADN a través de interacciones electrostáticas con los grupos fosfato proporcionando un excelente contraste para obtener imágenes de moléculas de DNA individuales.^[68]

2.1.5.3 Polímeros

La incorporación de fullerenos en polímeros permite potenciar las propiedades de dicho material. Obteniendo polímeros electroactivos o limitando sus propiedades ópticas



(figura 8).^[69] Por otro lado, los fulerenos embebidos en polímeros podría ser un procedimiento fácil, los materiales resultantes podría ser usados para cubrir una superficie con un sustrato, dispositivos fotoconductores y además crear nuevas redes moleculares.^[70]

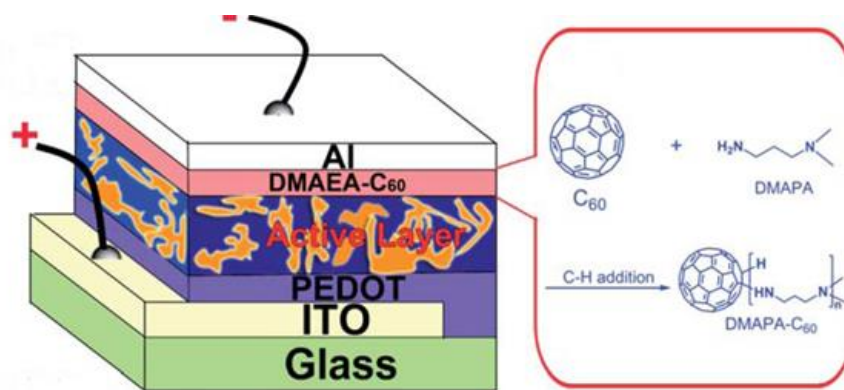


Figura 8. Un polímero de fulereno fue utilizado en la capa activa de un prototipo de una celda solar, dicho material permite un transporte óptimo de electrones del fulereno aceptor al cátodo, tomado de [71].

2.1.5.4 Películas delgadas

Las películas delgadas son de gran interés, debido a la posibilidad de transferir las propiedades interesantes del fulereno a materiales en bulto con un simple recubrimiento de la superficie. En ese sentido, las monocapas autoensambladas^[72,73,74] y películas Langmuir han sido utilizadas principalmente, para obtener estructuras organizadas (figura 9).

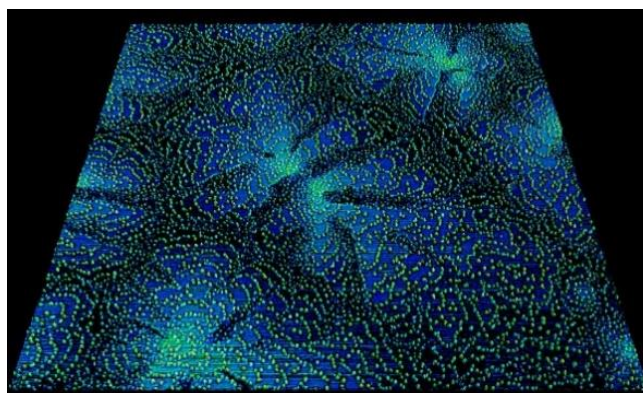


Figura 9. Imagen AFM de una película fina de C₆₀ y pentaceno, tomado de [75].



2.1.5.5 Dispositivos electroópticos

La combinación entre las propiedades electrónicas y electroquímicas con aquellas especies electroactivas abrió un gran campo de investigación, por lo que se pensaba que los fulerenos modificados químicamente podrían jugar un papel importante en el diseño de novedosos dispositivos moleculares electrónicos y en particular en la fotosíntesis artificial (figura 10). Para esto, un gran número de grupos ricos en electrones han sido unidos covalentemente al C_{60} , el cual actúa como un aceptor de electrones, para la creación de gran cantidad de diodos. [70] Las unidades donadoras usadas incluyen especies aromáticas, [76,77,78] porfirinas [79,80] y ftalocianinas, [81] un rotaxano, [82] una unidad de caroteno, [83] ferroceno, [84] entre otras.

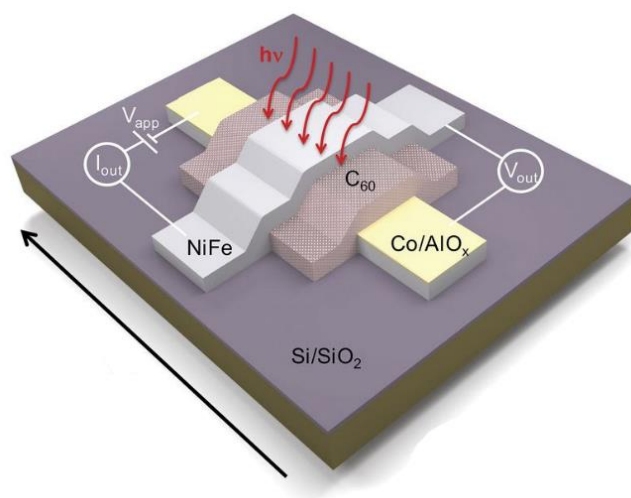


Figura 10. Dispositivo spin-fotovoltaico basado en fulereno C_{60} , el cual, permite conservar la polarización de la corriente eléctrica de spin en la escala de milisegundos para medir la corriente electrónica de spin, tomado de [85].

2.1.5.6 Cristales líquidos

Fue sintetizado un cristal líquido termotrópico conteniendo dos unidades de colesterol unido a un metanofulero y se estudió su comportamiento mesomórfico. [86] Fue obtenido un alto punto de fusión el cual se atribuye al fulereno. Otros grupos mesogénicos fueron unidos covalentemente al C_{60} . Fueron detectadas transiciones de fase en temperatura relativamente bajas. [87]



2.1.5.7 Híbridos de fullereno C₆₀ con macrociclos

En la literatura, se encuentran algunos ejemplos de la unión de macrociclos con fullereno, utilizando por ejemplo éteres corona aromáticos o compuestos aza-macrocíclicos saturados.

En 2015, se logró el ataque covalente de aminobenzo-coronas a fullereno (figura 11), bajo condiciones libres de solventes a 160 °C por cuatro horas en ampollas selladas al vacío. Se propuso una adición nucleofílica en los enlaces [6,6] de las unidades de piracileno.^[88,89]

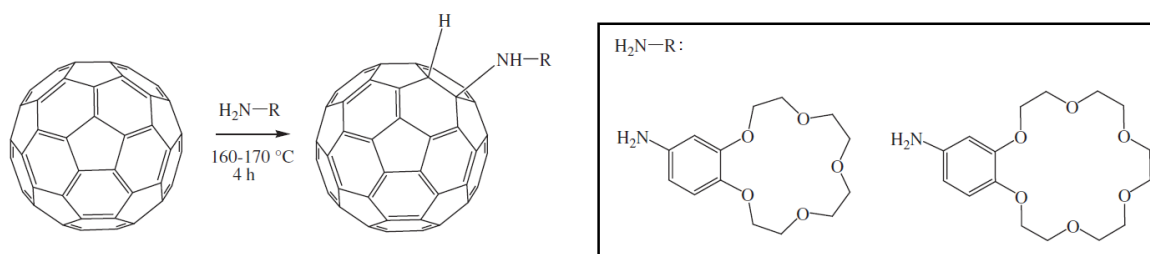


Figura 11. Adición nucleofílica de amino-benzo coronas a fullereno, tomado de [88]

Croucher y colaboradores, aprovecharon las interacciones π - π de una molécula tetra-aza-macrocíclica coordinada a níquel (figura 12a), para obtener un arreglo supramolecular de C₆₀ en forma de cadenas lineales (figura 12b). Para lograr la interacción se disolvió el fullereno en disulfuro de carbono y se agregó una solución del ligante. Posteriormente se evaporó el disolvente, obteniendo cristales.^[90]

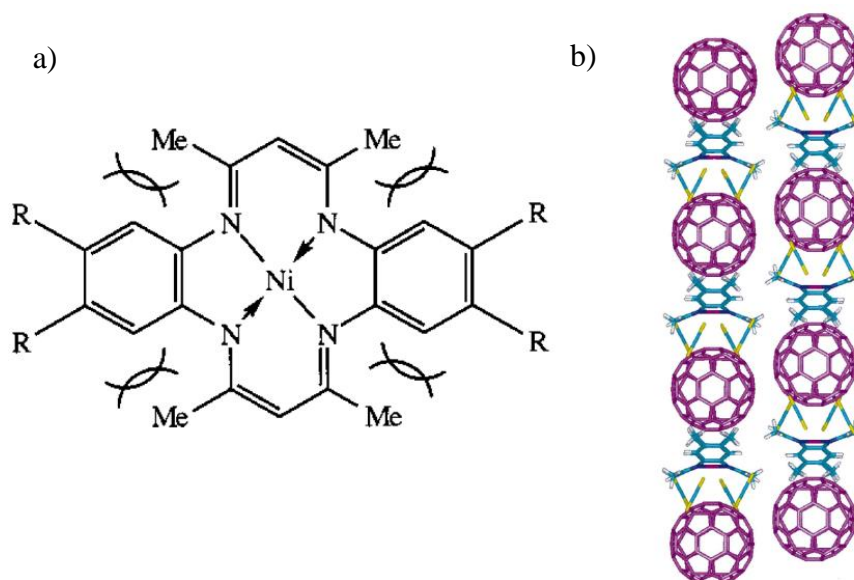


Figura 12. a) Compuesto aza-macrocíclico saturado, b) arreglo supramolecular de C_{60} con un ligante tomado de [90]

2.2 Química verde

De acuerdo con la información de fullereno mencionada anteriormente, se deben elegir los candidatos óptimos para llevar a cabo una adición nucleofílica que puedan interactuar con fullereno C_{60} microcristalino. Como se mencionó, existen métodos amigables con el medio ambiente para llevar a cabo dicha reacción, siguiendo los principios de la química verde.

Dado los diversos conflictos ambientales a nivel mundial, se ha creado la química verde para tener un desarrollo sustentable, que pueda satisfacer las necesidades del presente sin comprometer las generaciones futuras. Según la IUPAC, está definida como “la invención, diseño y aplicación de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y producción de sustancias dañinas”.^[91] Anastas y Warner propusieron los principios básicos de la química verde, los cuales se enlistan a continuación:

1. Prevenir la generación de residuos
2. Economía atómica
3. Reducción de residuos
4. Diseño de sustancias seguras



5. Uso de solventes seguros y auxiliares
6. Diseño de energía eficiente
7. Materias primas renovables
8. Reducción de pasos intermedios
9. Uso de catalizadores
10. Productos de fácil degradación
11. Monitoreo continuo para la prevención
12. Procesos seguros

Los principios 1, 3 y 5 revelan la importancia de evitar el uso o la reducción del consumo de solventes orgánicos en un proceso químico.^[59]

2.3 Macroциclos: azamacrociclos y éteres corona

Los macroциclos son definidos como moléculas que contienen un anillo de al menos doce átomos. Sus pesos moleculares tienden a ser grandes (en el rango de 500 a 900 gmol^{-1}), además de tener una conformación más restringida que sus análogos acíclicos.

Los compuestos aza-macroциclicos son aquellos que contienen átomos de nitrógeno como heteroátomo y han sido clasificados en tipos y números. Los azamacrociclos más clásicos y simples incluyen compuestos como el ciclen, ciclám y *trans* dieno (figura 13). Los compuestos son evaluados en términos de eficiencia y selectividad de reconocimiento de un ion metálico.^[92]

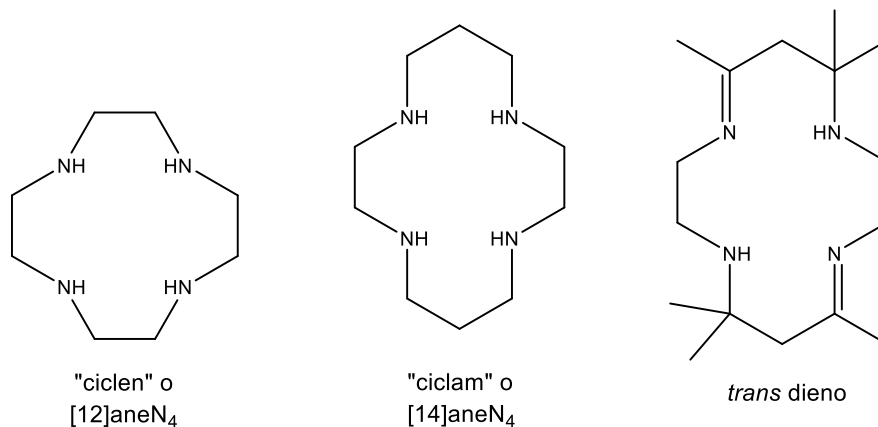


Figura 13. Estructura y nombre de diferentes azamacrociclos.

Su síntesis es llevada a cabo por reacciones estándar como: condensación de Dieckman, condensación de diésteres, acoplamiento Glaser de acetilenos, acoplamiento intramolecular de Wurtz, condensación Acyloin, etc. Los azamacrociclos son de gran interés porque son capaces de formar complejos con metales de transición y aniones, carboxilatos, fosfatos y ATP.^[93]

En 1967 Pedersen reportó el descubrimiento de una serie de compuestos corona novedosos, que incluían sulfuros poliéter macrocíclicos, que tenían átomos de azufre en la estructura del anillo. Pedersen nombró estos poliéteres macrocíclicos con características específicas “éteres corona”, por su estructura, así como el hecho de que su forma parecía una corona en un ion metálico.^[94]

La característica más sorprendente es su habilidad selectiva de complejación. Pueden enlazar la porción catiónica de una sal metálica, sal de amonio y compuestos orgánicos polares o iónicos, como la tiourea, sales de diazonio y acetonitrilo, dentro de la cavidad del anillo corona (hospedero). El complejo de éter corona con un huésped es formado por interacciones ion-dipolo entre el catión y la carga negativa de los átomos donadores en la estructura del anillo. La selectividad de los éteres corona por los cationes depende de: a) tamaño de la cavidad del anillo corona y el diámetro del catión; b) número de átomos donadores en el anillo corona y los efectos topológicos y c) carga del catión.^[95]



La nomenclatura de los éteres corona tiene la notación m-corona-n, donde m es el número de átomos en el anillo y n es el número de átomos de oxígeno u otros átomos donadores (figura 14). Son heterociclos que, en su forma más simple, son oligómeros de dioxano. Su unidad repetitiva es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. Pueden ser considerados macrociclos cuando n en la unidad $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ es mayor a cuatro. Esto es en parte porque estos sistemas comprenden un grupo especial de heterociclos que son capaces de enlazarse con cationes.^[96]

Los éteres corona son comúnmente preparados utilizando la síntesis de éteres de Williamson, por condensación del oligómero de etilenglicol adecuado, normalmente como un alcóxido metálico dialcalino, con un dihaluro o un ditosilato, también fácilmente obtenible con un diol poliéter similar.^[97]

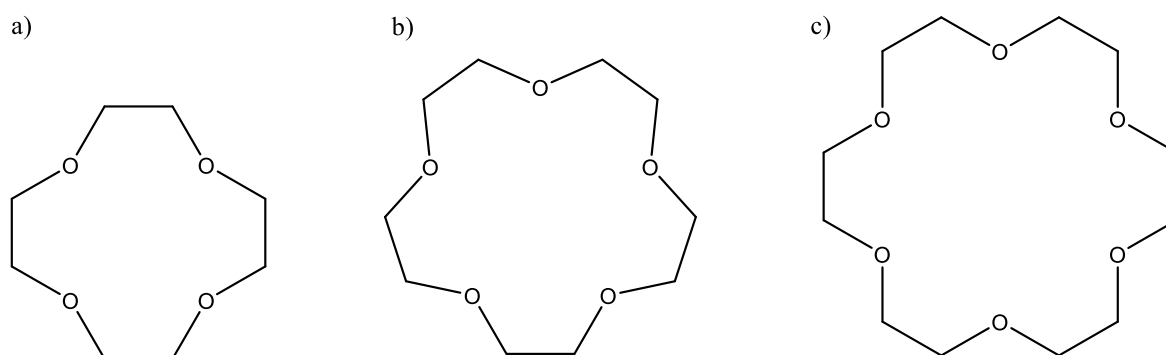


Figura 14. Estructura de algunos éteres corona a) 12-corona-4, b) 15-corona-5 y c) 18-corona-6.

2.4 Química computacional

Desde el descubrimiento del fulereno, se han publicado diversos estudios teóricos acerca de su estructura y reactividad. Aunque dichas investigaciones tienen un problema en común, los factores termodinámicos juegan un papel importante en el crecimiento y derivatización de la molécula. La estimación precisa de la energía de los distintos isómeros de fulereno, necesita la explicación de mecanismos y detalles de estos procesos. Los métodos mecano-cuánticos ab initio y DFT, resultan ser ideales; pero en general requieren mucho



tiempo de CPU. En estos métodos se toman en cuenta los efectos de correlación electrónica.^[98]

2.4.1 Mecánica molecular (MM)

Los químicos computacionales están interesados en utilizar métodos que proporcionen aproximaciones para reducir costos de cálculo. Se ha utilizado un método empírico que puede ser efectivo para optimizar la geometría de fullereno y consecuentemente disminuir el tiempo requerido. Este método se denomina mecánica molecular y ha sido usado desde finales de la década de 1970.^[99]

La mecánica molecular está basada en un modelo matemático en donde la molécula se encuentra como un conjunto de puntos unidos por resortes. Para este modelo, la energía de la molécula cambia con la geometría, porque los resortes resisten ser estirados o doblados lejos de alguna longitud o ángulo natural y los puntos resisten ser empujados entre ellos. Esta teoría no considera a los electrones.^[100]

El principio de la mecánica molecular expresa la energía de una molécula como una función de la resistencia al estiramiento y flexión de sus enlaces, a la aglomeración de sus átomos; así como el uso de esta ecuación de energía para encontrar las longitudes de enlace y ángulos (de enlace y diedros), correspondientes a la geometría de mínima energía. En otras palabras, la mecánica molecular utiliza un modelo de mecánica conceptual para encontrar su geometría de mínima energía (para moléculas flexibles, la geometría de los diferentes confórmeros).

La forma de la expresión matemática de la energía, y los parámetros contenidos, constituyen un campo de fuerza. El término surge debido a que el negativo de la primera derivada de la energía potencial de una partícula con respecto al desplazamiento a lo largo de una dirección es la fuerza de una partícula; un campo de fuerza $E(\text{coordenadas de átomos } x,y,z)$ pueden ser diferenciados para dar la fuerza de cada átomo.^[101]



El método no hace referencia a los electrones, por lo que no da indicios de propiedades electrónicas como distribuciones de carga o comportamiento nucleofílico o electrofílico. La MM utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, solo si el núcleo experimenta lo que equivale a una fuerza atractiva estática, donde los electrones o resortes hacen que la molécula tenga una geometría distinta. Normalmente, los enlaces toman lugar donde la fórmula estructural es representada y en los cálculos se debe especificar cada enlace como sencillo, doble o triple para que el programa considere la fuerza del enlace.^[102]

La energía potencial de una molécula se encuentra descrita como

$$E = \sum_{\text{enlaces}} E_{\text{estiramiento}} + \sum_{\text{ángulos}} E_{\text{enlace}} + \sum_{\text{diedro}} E_{\text{torsión}} + \sum_{\text{pares}} E_{\text{no enlazante}}$$

Donde $E_{\text{estiramiento}}$ etc. Son todas las contribuciones de energía del estiramiento de los enlaces, ángulos de flexión, movimiento de torsión (rotación) alrededor de los enlaces y las interacciones entre átomos o grupos los cuales no se encuentran enlazados. Las sumas de todos los enlaces, de todos los ángulos definidos por tres átomos A-B-C, de todos los ángulos diedros definidos por cuatro átomos A-B-C-D y todas las interacciones significantes de los pares no enlazantes. La forma matemática de estos términos y los parámetros constituyen un campo de fuerza.^[102]

En este sentido, se han desarrollado diversos campos de fuerza para aplicar las interacciones consideradas. En algunos casos se consideran términos de energía adicionales. Los parámetros están optimizados para un conjunto particular de funciones de energía potencial y no se pueden transferir a otros campos de fuerza. Dentro de los campos de fuerza se encuentran: MM2, MM3, AMBER, CHARMM, OPLS, etc.

2.4.2 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Uno de los principales métodos utilizados en química computacional para estructura y propiedades electrónicas es el método de Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).^[103]

Este método propone resolver los problemas de estructuras electrónicas utilizando una variable fundamental, que es la densidad de carga electrónica, basada en los teoremas de



Hohenberg y Kohn^[104] y computacionalmente se aplica el método de Kohn-Sham a través de una aproximación de campo medio.^[105] Este método representa la densidad como una combinación lineal de los productos internos de las funciones spin-orbital y de la energía del funcional. Se toma en cuenta una contribución llamada energía de correlación-intercambio, que incluye las interacciones de intercambio del electrón, así como la contribución de repulsión electrón-electrón.^[106]

Dentro de estas aproximaciones, la más utilizada es la aproximación del gradiente generalizado (GGA).^[107] La expansión convencional de gradientes de la densidad, no proporciona correcciones satisfactorias para aproximaciones de densidad local, y el inconveniente general es que todos los funcionales incluyen híbridos que no pueden describir correlaciones electrónicas a largo alcance que son responsables de las energías dispersivas (por ejemplo, las fuerzas de London).^[108] Una omisión en la dispersión, puede resultar en energías de unión y geometrías erróneas; el origen de estas dificultades se atribuye a una cancelación incorrecta de la interacción del electrón consigo mismo.^[109] En la teoría DFT existen diferentes funcionales GGA de correlación-intercambio, dentro de los más utilizados se encuentran:

1. BLYP, i) obtiene energías totales exactas de átomos (correlaciones dinámicas y HF), ii) se presenta a nivel local y por lo tanto permitirá correlaciones específicas para las moléculas y iii) funciona bien para moléculas.^[110]

2. B3LYP, es el primer funcional híbrido y el más utilizado en todos los cálculos computacionales. Este funcional utiliza tres parámetros: a) la relación de las conexiones adiabáticas entre el intercambio Hartree-Fock y el intercambio del funcional de aproximación de densidad local (LDA), b) correspondencia entre el funcional de correlación LYP-GGA y el funcional de correlación LDA local, y c) la combinación entre el término GGA del funcional de intercambio B88. La mezcla del intercambio Hartree-Fock, tiene la intención de complementar las interacciones insuficientes en el funcional LDA, el cual, causa una sobreestimación de las energías de enlace, con un remplazo parcial de estos funcionales con HF.^[111]



3. PW91, es un funcional de intercambio, producto de la reformulación del funcional de intercambio B88. Este funcional contiene un término adicional y cuatro parámetros para satisfacer las condiciones fundamentales. Los parámetros que satisfacen dichas condiciones son llamados constantes fundamentales y se consideran intrínsecamente diferentes de los parámetros semiempíricos, a pesar de que no están incluidos en las constantes físicas universales tales como la constante de Planck. Este funcional produce una energía de intercambio cercana a cero, lo cual causa problemas en el cálculo de propiedades.^[111]

4. PBE, simplifica el funcional de intercambio PW91 restringiendo las condiciones fundamentales aplicadas a las más significativas y sólo usando dos constantes fundamentales; esto lo hace mejor y más simple. Aunque, este funcional solo contiene efectos de intercambio debido al uso de los gradientes de alta o baja densidad limitando las condiciones mencionadas. Ya que esta condición límite también es inconsistente con la condición uniforme de escala de coordenadas, este funcional tiene una forma inusual para superar esta inconsistencia.^[111]

2.4.3 Análisis mediante métodos computacionales de C₆₀

Se han llevado a cabo múltiples estudios teóricos del fullereno en las últimas dos décadas. La mecánica molecular fue el primer método teórico en ser utilizado, debido a los aspectos antes mencionados.

En 2003, fueron reportados un aducto bis[60]fullereno de 6,13-difenilpentaceno y un monoaducto [60]fullereno-pentaceno (figura 15), productos de una cicloadición Diels-Alder. Las estructuras fueron calculadas con MM2 dando resultados muy similares a las correspondientes estructuras cristalinas. Donde se concluyó que los cálculos con MM pueden ser empleados como base para los experimentos entre fullerenos y acenos. Incluyendo la síntesis de grandes aductos.^[112]

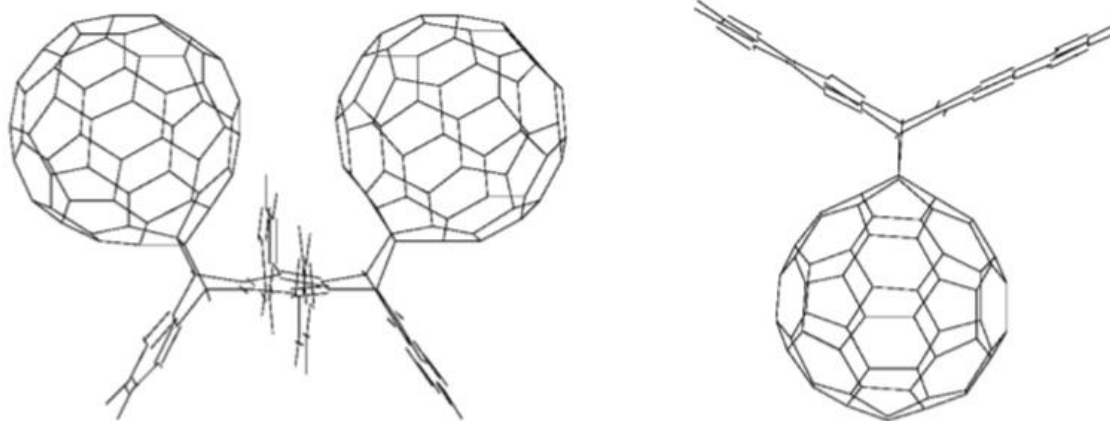


Figura 15. Geometrías optimizadas de un aducto bis[60]fullereno de 6,13-difenilpentaceno y un monoadducto [60]fullereno-pentaceno productos de una cicloadición Diels-Alder, tomado de [112].

También fue utilizado DFT (GGA-PW91/DNP) para el estudio de la reacción de adición de metilamina a fullereno, para entender la relación entre la reactividad y curvatura.

Los resultados mostraron que la energía de la reacción en la adición de la amina es preferiblemente baja en los enlaces [6,6]. Además, que la reacción en algunos sitios era exotérmica. Los sitios de adición más energéticos se localizan en los vértices de los anillos de seis miembros. Los estudios teóricos sistemáticos revelan que la reactividad depende del ángulo de piramidalización, el cual es una medida cuantitativa de la curvatura local y la tensión del centro reactivo.^[113]

En el presente trabajo se llevan a cabo adiciones de compuestos macrocíclicos aminados a fullereno C₆₀ microcristalino, empleando un método libre de solvente amigable con el medio ambiente. Posteriormente, se lleva a cabo el estudio computacional que complementa los resultados experimentales.



3. Hipótesis

Los compuestos macrocíclicos, que contienen grupos amino primarios y secundarios, son capaces de unirse covalentemente al fullereno C_{60} microcristalino en ausencia de disolventes.

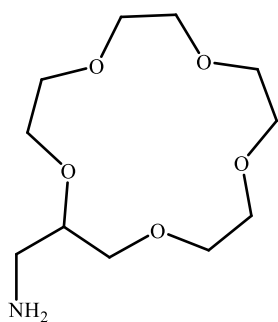
4. Objetivos

4.1 Objetivo general

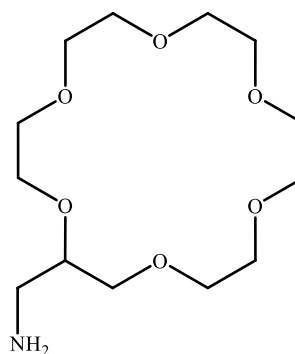
Evaluar la posibilidad de adición nucleofílica de los compuestos macrocíclicos, que contienen grupos amino primarios y secundarios, sobre el fullereno C_{60} microcristalino en ausencia de disolventes.

4.2 Objetivos específicos

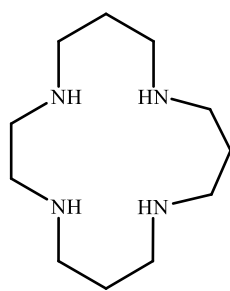
- Llevar a cabo las reacciones correspondientes entre 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano, *rac*-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 2-aminometil-18-corona-6, 2-aminometil-15-corona-5, por un lado y fullereno por el otro, en ampollas selladas al vacío a 160-180 °C por 5 horas.



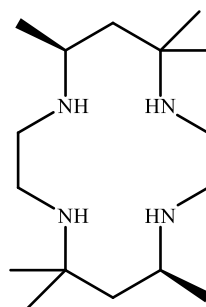
AM15C5



AM18C6



TACPD



tet *b*



- Caracterizar los nanohíbridos obtenidos mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido y espectrometría de masas LDI/TOF.
- Realizar los estudios teóricos de los productos de adición nucleofílica a fullereno para obtener información adicional sobre los mecanismos de reacción.



5. Metodología

5.1 Materiales

Con base en lo anterior, se llevaron a cabo las reacciones correspondientes, utilizando como reactivos: polvo de fullereno C₆₀ cristalino (pureza 99.5%), 2-aminometil-15-corona-5 (pureza 95%, líquido viscoso, punto de ebullición 115 °C a 0.08 mmHg), 2-aminometil-18-corona-6 (pureza 95%, líquido viscoso, punto de ebullición 135 °C a 0.08 mmHg) y 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano (pureza 97%, punto de fusión 96-102 °C) adquiridos en Sigma-Aldrich, usados como fueron recibidos. El reactivo *rac*-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano monohidratado (punto de fusión 97-105 °C) fue sintetizado de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura.^[114]

5.2 Reacciones libres de disolvente

En los experimentos, fueron usadas las proporciones en masa 1:1 con respecto macrociclo:C₆₀ (100 mg de cada compuesto). En el caso de AM15C5, AM18C6 y TACPD, se pesaron las cantidades necesarias de reactivos y se mezclaron dentro de ampollitas; posteriormente selladas al vacío. Las ampollitas se introdujeron dentro de un horno a 160 °C por 5 horas (temperatura en la que todos los macrociclos son líquidos), para llevar a cabo la aminación libre de solvente. Después se sacaron del horno y se llevaron a temperatura ambiente, se abrieron y calentaron de nuevo al vacío a 80-100 °C por dos horas, para eliminar el exceso de amina sin reaccionar.

En el caso de tet *b*, el compuesto se encuentra hidratado en condiciones ambientales, por lo que deben eliminarse las moléculas de agua para que no intervengan en el medio de reacción. Primero se colocó la amina en el horno tubular a 90 °C al vacío, para obtener el ligando deshidratado. Se agregó la cantidad correspondiente de amina con fullereno en cada ampollita y se selló al vacío, cuidando que no tuviera contacto con el ambiente ya que podía rehidratarse. Se calentó en el horno a 180-190 °C por 24 horas. Se llevó a temperatura ambiente, para abrirla y desgasificarla al vacío a 150 °C por cuatro horas.



Para TACPD y tet *b*, se realizaron pruebas incrementando la cantidad de amina para saber si existía influencia en la composición de los productos de reacción.

Los productos del tratamiento de fulereno C₆₀ con macrociclos serán referidos posteriormente como C₆₀-AM15C5, C₆₀-AM18C6, C₆₀-TACPD y C₆₀-tet *b*.

5.3 Caracterización

Los espectros de FTIR de las muestras fueron obtenidos a temperatura ambiente y presión atmosférica utilizando un espectrómetro Spectrum 100 FTIR de PerkinElmer, complementando con un accesorio de ATR. Los espectros Raman fueron conseguidos en un equipo alpha 300 RA de WITec acoplado a un microscopio de fuerza atómica, la longitud de onda del láser fue $\lambda=785$ nm y una potencia de 1.8 mW.

Para la caracterización SEM, fue usado un microscopio JEOL JSM-6510LV operando en 5 kV. Las curvas de TGA fueron logradas en un analizador SDT-Q600 de TA Instruments, las condiciones fueron en flujo de aire de 100 mL min⁻¹ con una rampa de calor de 10 °C min⁻¹.

Los espectros de masas LDI-TOF se obtuvieron utilizando un espectrómetro Autoflex II LRF 10 de Bruker Daltonics, equipado con un láser de nitrógeno pulsado de $\lambda=337$ nm, con un ancho de pulso de 3 ns y una extracción de iones pulsados de 10-170 ns. Las muestras de fulereno primero fueron dispersadas dentro de un objetivo de acero y secadas bajo condiciones ambientales.

5.4 Cálculos de mecánica molecular

Para el estudio teórico de las reacciones de adición de aminas al C₆₀, la primera fue empleada la mecánica molecular. Los cálculos fueron realizados usando el programa HyperChem6. Se utilizó el método de mecánica molecular con campo de fuerza MM+. La optimización de las geometrías fue llevada a cabo usando el gradiente conjugado de Polak-Ribiere, las condiciones de cálculo se ajustaron a un gradiente RMS de 0.001 kcal Å⁻¹mol⁻¹.



5.5 Cálculos DFT

Posteriormente se utilizó la metodología computacional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) con una aproximación general de gradiente (GGA) de correlación de intercambio en combinación con la corrección de dispersión semiempírica de Grimme, subsecuentemente referido como PBE-D. Se utilizó un módulo de DMol³ de la paquetería de Materials Studio 6.0. Dichas condiciones de cálculo fueron elegidas debido a que ya se tenían experiencias previas en el grupo de trabajo y se han obtenido óptimos resultados. Para la optimización de las geometrías se utilizó una energía de gradiente de 10^{-5} Ha, una fuerza máxima de 0.002 Ha/Å, un desplazamiento máximo de 0.005 Å y una tolerancia SCF de 10^{-6} .



6. Resultados y discusión

Los compuestos macrocíclicos fueron elegidos debido a que contienen un grupo amino en su estructura, aunque entre ellos tienen diferencias estructurales que podrían influir en su reactividad. Los éteres corona contienen una amina primaria con un espaciador $-\text{CH}_2-$ separándola del anillo. Los azamacrociclos contienen aminas secundarias, con cuatro átomos de nitrógeno cada uno, lo que podría ser un punto importante para la adición nucleofílica, ya que podría existir un impedimento estérico que haga mucho menos probable la adición. El compuesto tet *b* cuenta con seis grupos metilos como sustituyentes lo que podría hacer aún menos reactivo el macrociclo.

La técnica instrumental más simple y accesible para comprobar si se llevó a cabo una reacción es la espectroscopia infrarroja FTIR. En el espectro infrarrojo (Figura 16), se pueden observar las bandas características del fullereno prístino en 1182 y 1429 cm^{-1} . Solo en el caso de C_{60} -tet *b* se mantienen las bandas del fullereno prístino y la aparición de nuevas bandas provenientes del azamacrociclo en 1040 cm^{-1} (estiramiento C-N en aminas cíclicas), 1378 cm^{-1} (estiramiento $-\text{CH}$), 1623 cm^{-1} (flexión, $-\text{NH}$) y 3450 cm^{-1} (estiramiento, $-\text{NH}$). La calidad del espectro no es óptima, incluyendo ruido y ancho de las bandas, lo que podría indicar que la reacción no se llevó a cabo exitosamente.

En el caso de TACPD, se puede ver que la banda en 1182 cm^{-1} desaparece casi completamente, el nivel de ruido es mucho menor, se encuentra una variedad de nuevas bandas propias del azamacrociclo, en la región de 1030 cm^{-1} (estiramiento C-N en aminas cíclicas), 1317 cm^{-1} (flexión C-H), 1612 y 1629 cm^{-1} (flexión $-\text{NH}$), 2841 y 2906 cm^{-1} (estiramiento alifático C-H) y 3270 cm^{-1} (estiramiento N-H).

Los éteres corona tienen un comportamiento similar uno con el otro, donde la banda más prominente se encuentra en 1100 cm^{-1} , propia del estiramiento C-O. Para AM18C6, la banda de fullereno de 1182 cm^{-1} permanece visible, además la aparición de múltiples bandas en 2878 cm^{-1} (estiramiento C-H), 1666 cm^{-1} (torsión N-H), $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ (torsión C-H), 1247 cm^{-1} (estiramiento C-N) y $650-900\text{ cm}^{-1}$ (torsión N-H). En AM15C5 ninguno de los dos picos principales del fullereno es distinguido, además en 1251 cm^{-1} (estiramiento C-N), 1672 cm^{-1} (torsión N-H), 2871 cm^{-1} (estiramiento $-\text{CH}_2-$) y 3357 cm^{-1} (estiramiento N-H).

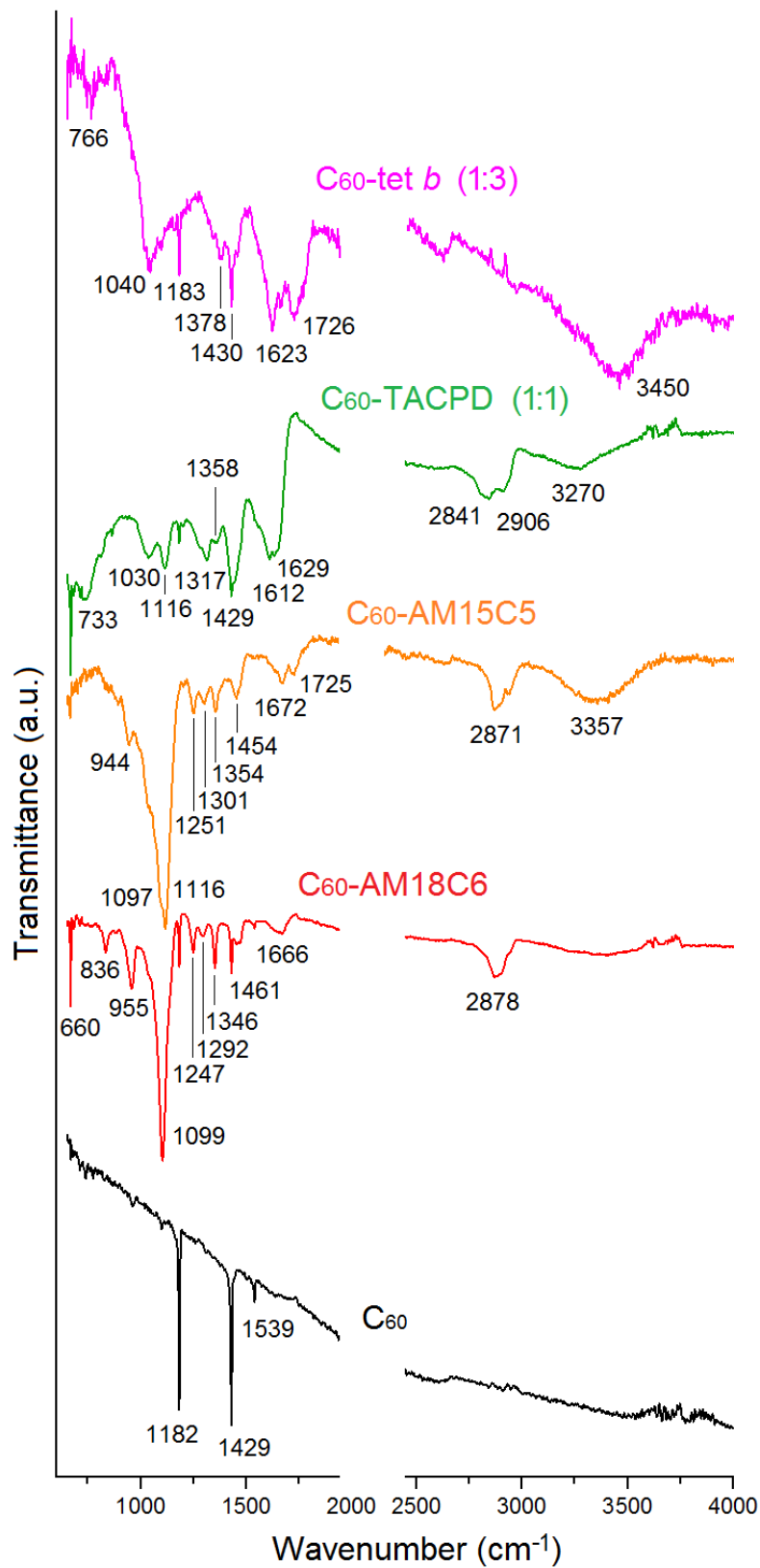


Figura 16. Espectros infrarrojo de las muestras de fullereno tratadas con éteres aminometil-corona y ligantes tetraazamacrocíclicos en comparación con el espectro del C₆₀ microcristalino prístino.



Otra técnica espectroscópica utilizada en la química de las nanoestructuras de carbono es la espectroscopia Raman, el espectro (figura 17) presenta las bandas características del C_{60} prístino, se observa la banda propia del modo de respiración radial $A_{g(1)}$ en 490 cm^{-1} , las más intensa se presenta en 1464 cm^{-1} , que es la banda de estiramiento tangencial $A_{g(2)}$, Además de $H_{g(3)}$ en 710 cm^{-1} , $H_{g(8)}$ en 771 cm^{-1} , $H_{g(7)}$ 1422 cm^{-1} y $H_{g(8)}$ en 1522 cm^{-1} . El espectro de C_{60} -AM18C6 no tiene ningún desplazamiento considerable comparado con el del fullereno prístino. Los espectros de C_{60} -AM15C5 y C_{60} -tet *b* tienen un comportamiento similar (no son mostrados en la figura 17). Los cambios considerables se observan en C_{60} -TACPD, donde casi todas las señales del fullereno desaparecen, a excepción de dos bandas, la de respiración radial $A_{g(1)}$ en 499 cm^{-1} y la banda de estiramiento tangencial $A_{g(2)}$ en 1470 cm^{-1} y nuevamente no se encuentran nuevas propiedades en los tetraazamacrociclos.

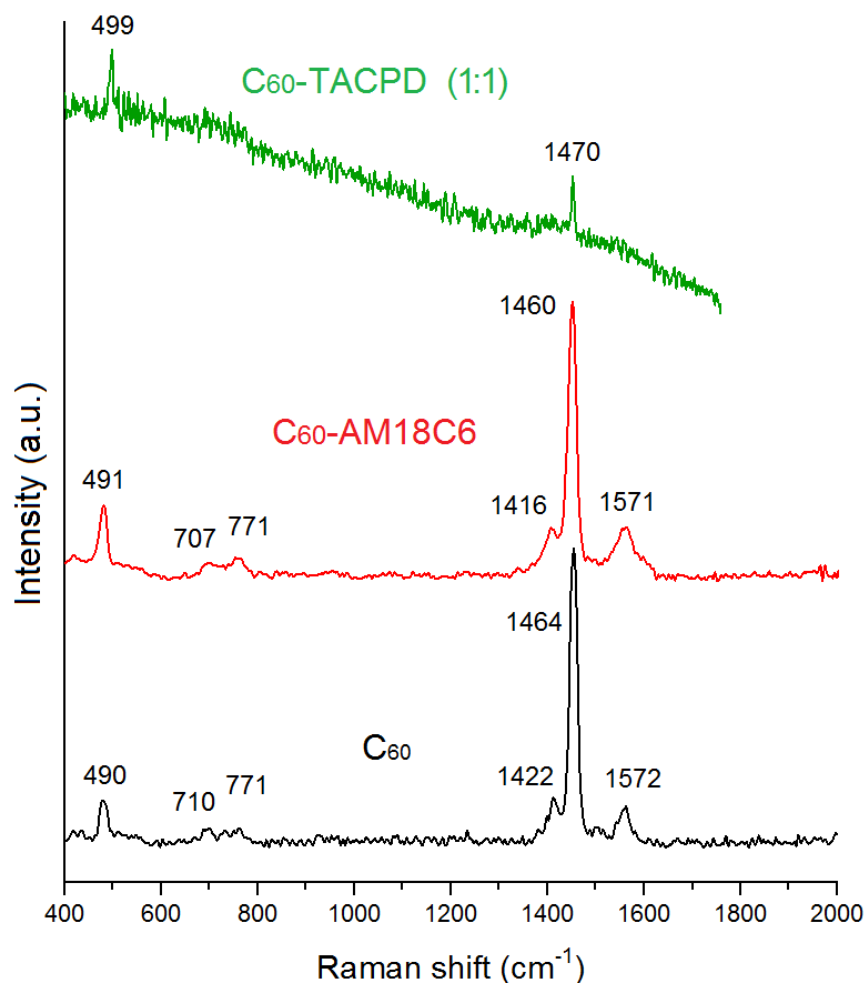


Figura 17. Espectros Raman representativos de las muestras tratadas con AM18C6 y TACPD en comparación con el espectro del C_{60} microcristalino prístino. En el caso de AM15C5 y tet *b* (no mostrados) el espectro es muy similar a los de C_{60} -AM18C6 y fullereno prístino.



Se encuentra reportado en la literatura,^[88,89] que el fullereno prístino sufre cambios dependiendo del reactivo utilizado en la funcionalización. En microscopía electrónica de barrido (SEM), los éteres corona muestran una superficie irregular y parcialmente amorfa, cubierta por un material alquitranado (Figura 18). Y mientras para C₆₀-AM15C5 (figura 18 c,d) pueden ser distinguidos en algunos sitios de la superficie del material, partículas de C₆₀, en el caso de C₆₀-AM18C6 (figura 18f) su apariencia es de un material poroso y desgastado.

El producto que posee más cambios es el de C₆₀-TACPD (figura 18 g,h), el cual se convierte en un material compacto y sólido, donde no aparece la sustancia alquitranada, el cual sugiere la formación de polímeros de alto peso molecular. El producto C₆₀-tet *b* no posee diferencias en su estructura con respecto a C₆₀ por lo que no es mostrado

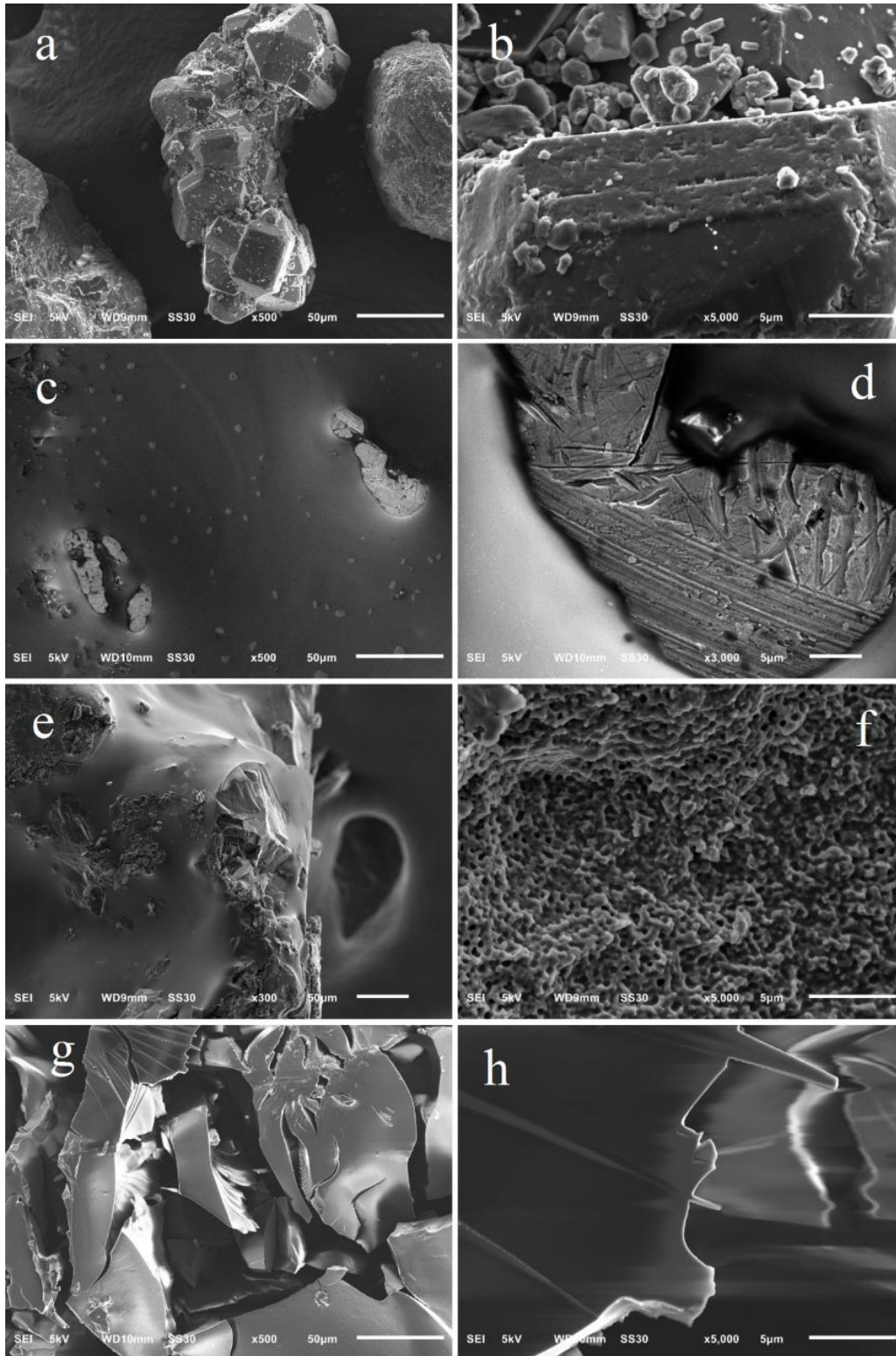


Figura 18. Imágenes SEM representativas (en dos diferentes magnificaciones) de polvo de fulereno prístino (a,b), C₆₀-AM15C5 (c,d), C₆₀-AM18C6 (e,f) y C₆₀-TACPD (g,h). La morfología de los microcristales en el caso de C₆₀-tet *b* es muy similar a la del fulereno prístino con la superficie corroída (no mostrada).



Ninguna de las técnicas analíticas anteriores da una aproximación de la cantidad promedio de macrociclos agregados a fullereno, en cuanto a estequiometría. La técnica capaz de dar una medición del grado de funcionalización de fullereno es el análisis termogravimétrico (TGA). Como podemos ver en el termograma (figura 19), el fullereno prístino da una sola curva uniforme de pérdida de masa a partir de 500 °C y finaliza en 820 °C. Lo que nos da indicios de la pureza del material. Para C₆₀-tet *b*, se tiene un comportamiento muy similar, solo contiene una rampa que comienza en 450 °C y finaliza en 740 °C. Con lo que se determina que solo reaccionó un muy bajo contenido de macrociclo (menos de 1%) y es capaz de afectar fuertemente la estabilidad térmica de la fase de C₆₀ dominante.

Los productos C₆₀-AM15C5 y C₆₀-AM18C6, nuevamente reaccionan de forma parecida entre ellos, la pérdida de masa comienza en 420 °C, propia de la descomposición de los éteres corona de aproximadamente 29% para ambas muestras. Este valor corresponde aproximadamente a una relación en masa promedio de 1:2.4 (éter corona:C₆₀). Las masas moleculares de AM15C5, AM18C6 y C₆₀ son 249, 293 y 720 Da, respectivamente. La estequiometría aproximada es 1:1 en el caso de C₆₀-AM18C6 y 1:1.2 para C₆₀-AM15C5. La segunda descomposición difiere en las dos muestras, en 820 °C y 720 °C.

De acuerdo con los resultados de TGA, el contenido de fracción orgánica en C₆₀-TACPD es la mayor de todas las muestras examinadas, aproximadamente 40% como medida de pérdida de masa hasta 500 °C. Lo que da una proporción de masa TACPD:C₆₀ de 2:3. Con sus pesos moleculares de TACPD (214 Da) y C₆₀ (720 Da), se puede concluir que en promedio dos moléculas de macrociclo atacaron una molécula de C₆₀. La descomposición total de la muestra se muestra en 740 °C, como en el caso del otro azamacrociclo tet *b*.

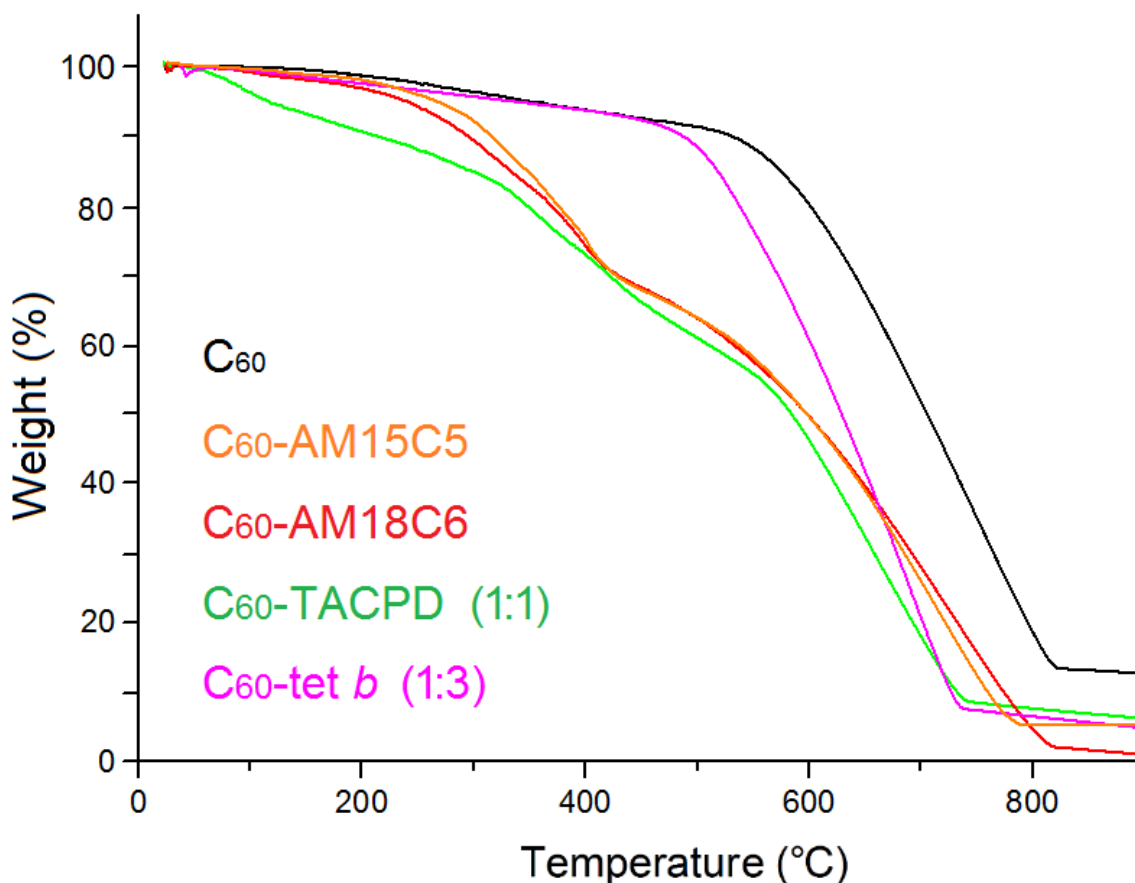


Figura 19. Curvas TGA de C₆₀ microcristalino y las muestras de fullereno tratadas con éteres aminometilcorona y ligandos azamacrocíclicos.

La información estructural obtenida por espectrometría de masas LDI/TOF es muy interesante e inesperada. El ion más abundante en todos los casos es el de fullereno en 720 m/z (figuras 20 y 21). Aunque, además en la mayoría de espectros obtenidos, se encontraron propiedades características de los espectros de masas de polímeros, llamado patrón de sierra.

Estos patrones son formados al romper diferentes enlaces covalentes en la cadena polimérica con la desorción/ionización del láser, como es el caso del espectro de C₆₀-TACPD (figura 20 a,c). Los azamacrociclos TACPD y tet *b* no tienen algún cambio importante al variar la proporción de amina agregada.



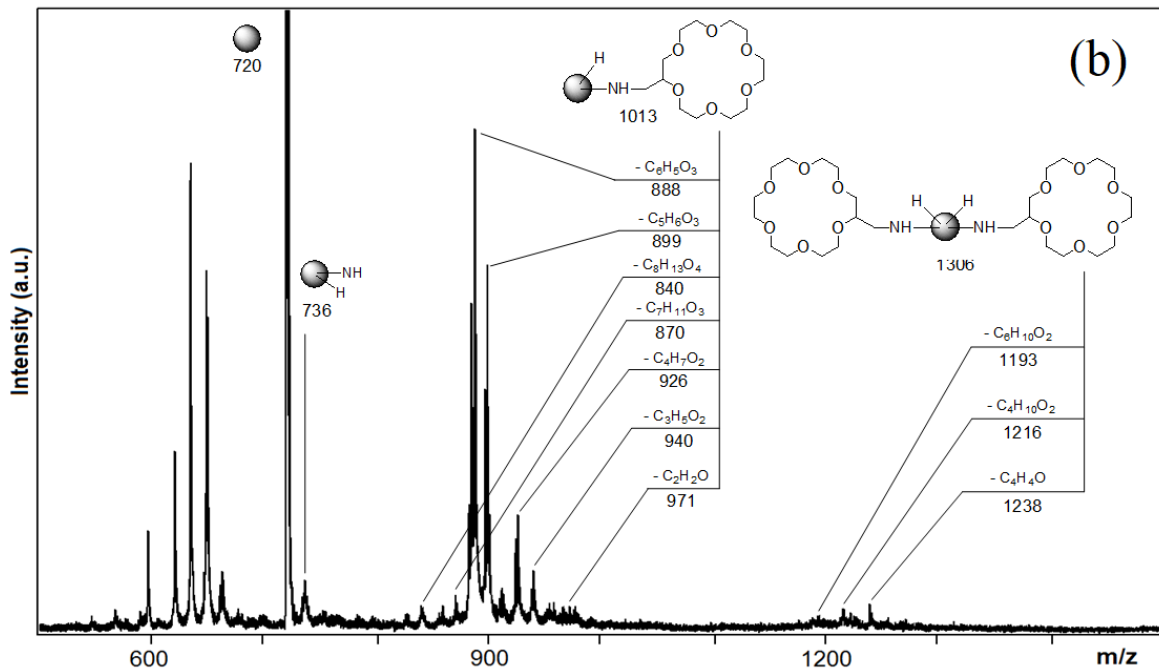
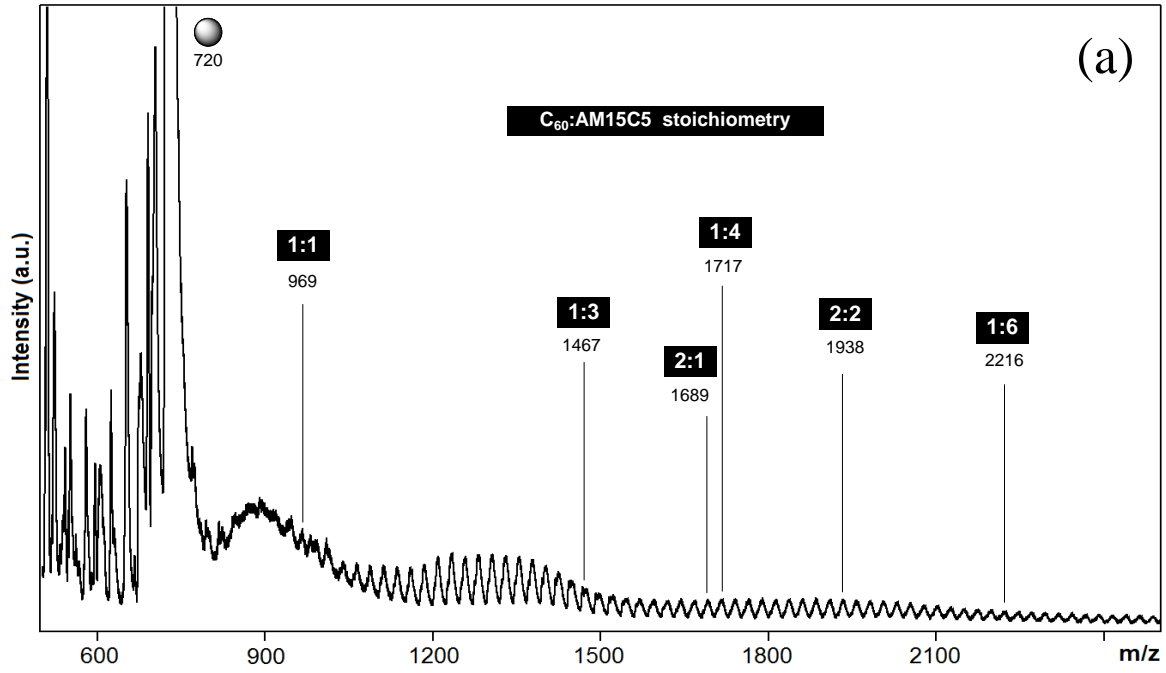
Un resultado inesperado es el del espectro de C₆₀-tet *b*, que se observa muy similar a TACPD a pesar de los resultados de la baja cantidad de amina adicionada en TGA. Por otro lado, C₆₀-AM15C5 muestra la formación de oligómeros o polímeros, en particular en la figura 20a donde se puede observar el patrón de sierra.

El análisis detallado del espectro de masas de ion positivo revela la presencia de productos con estequiometría variable, de hasta seis moléculas de éter corona a una de fulereno, aunque también se encontró que se llevó a cabo una segunda adición nucleofílica a C₆₀-AM15C5, se encuentran los picos en 1689 y 1938 m/z. En el espectro de masas de ion negativo se mantienen las mismas características, aunque desaparece el patrón de sierra. Los picos más abundantes se encuentran en 1200, 1682 y 2164 m/z. Además, se sugiere un producto de una tercera adición con una estequiometría promedio de 2:3 en 2188 m/z. En C₆₀-AM18C6, solo fueron encontrados fragmentos de una estequiometría promedio de 1:1 y 1:2. Se puede inferir que la presencia de una fracción más de -CH₂-CH₂-O- es un factor estérico que impide el fenómeno de entrecruzamiento.

En los casos de C₆₀-AM15C5, C₆₀-TACPD y C₆₀-tet *b* se da una evidencia espectroscópica de masas de un entrecruzamiento de fulereno con compuestos macrocíclicos.

Para los azamacrociclos es de esperarse por los diversos grupos -NH reactivos. Pero para C₆₀-AM15C5, es difícil de elucidar, la única posibilidad es que el grupo -NH formado después del monoadducto nucleofílico pueda reaccionar con otra molécula de C₆₀ en forma similar.

Al mismo tiempo, la cercanía del sustituyente metileno-15-corona-5 debería crear un obstáculo estérico para la adición de una segunda molécula de fulereno.



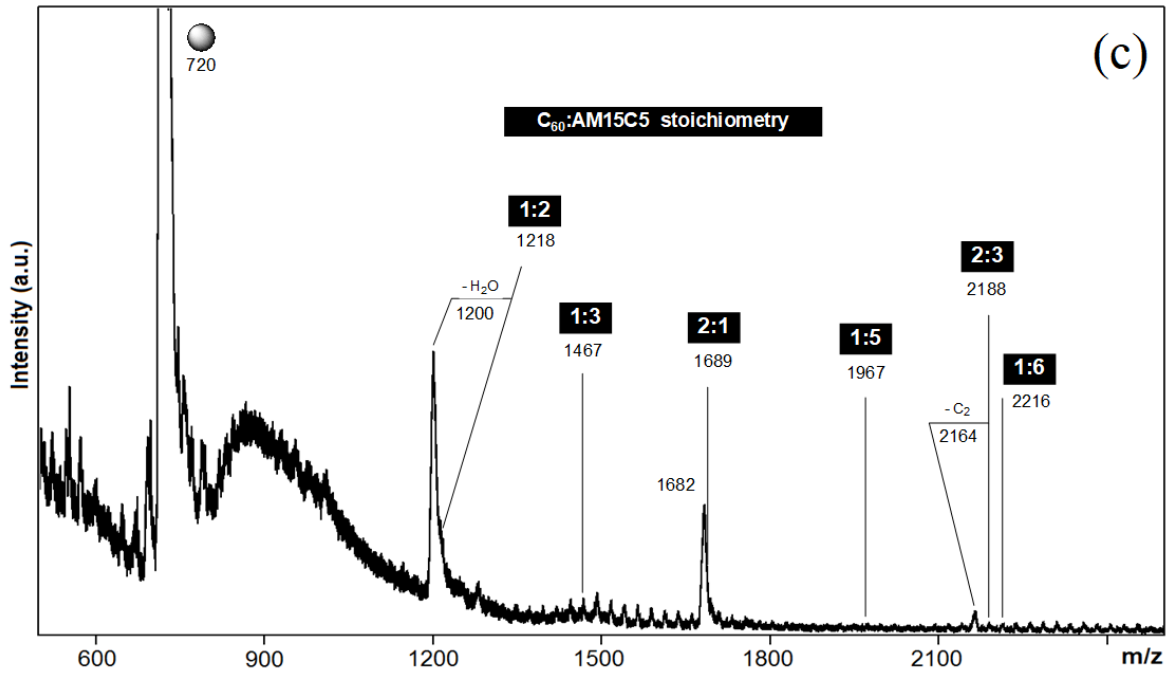
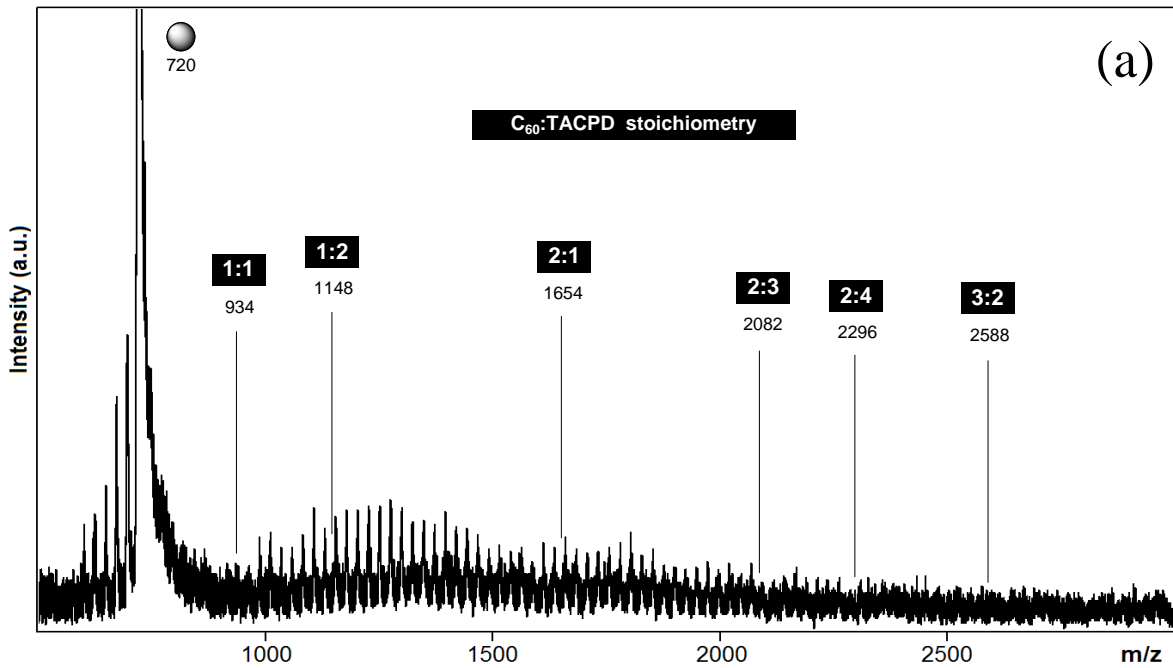


Figura 20 Espectros de masas LDI-TOF de C₆₀-AM15C5 (a,b) y de C₆₀-AM18C6 (c). Los espectros de iones positivos (a,b) y ion negativo (c).



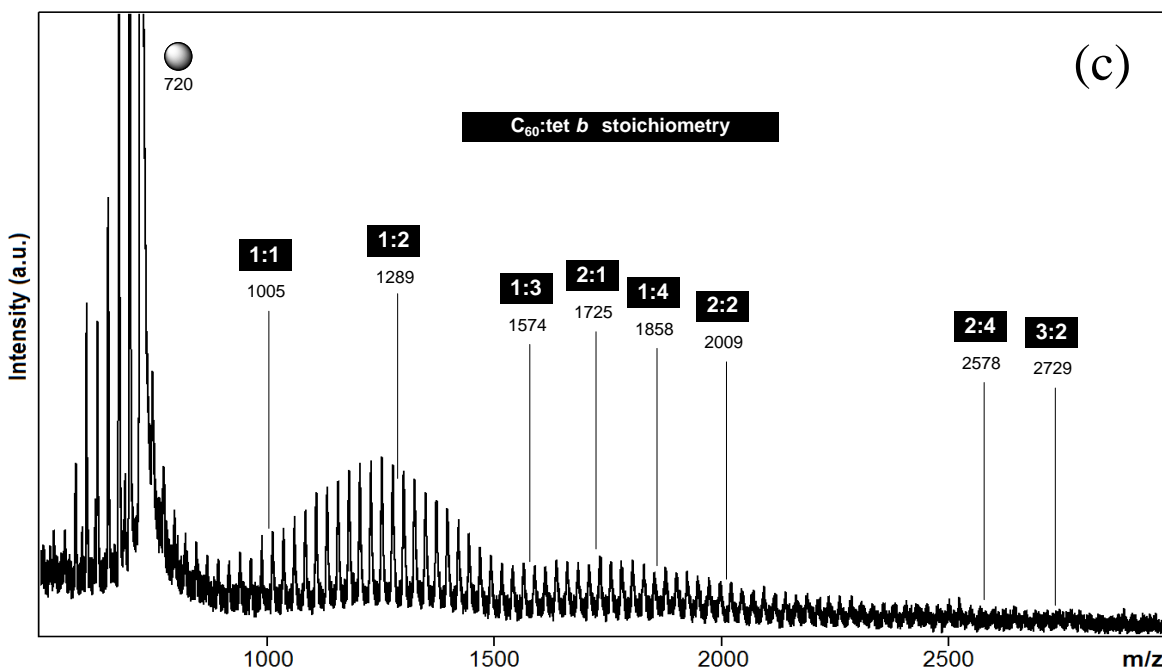
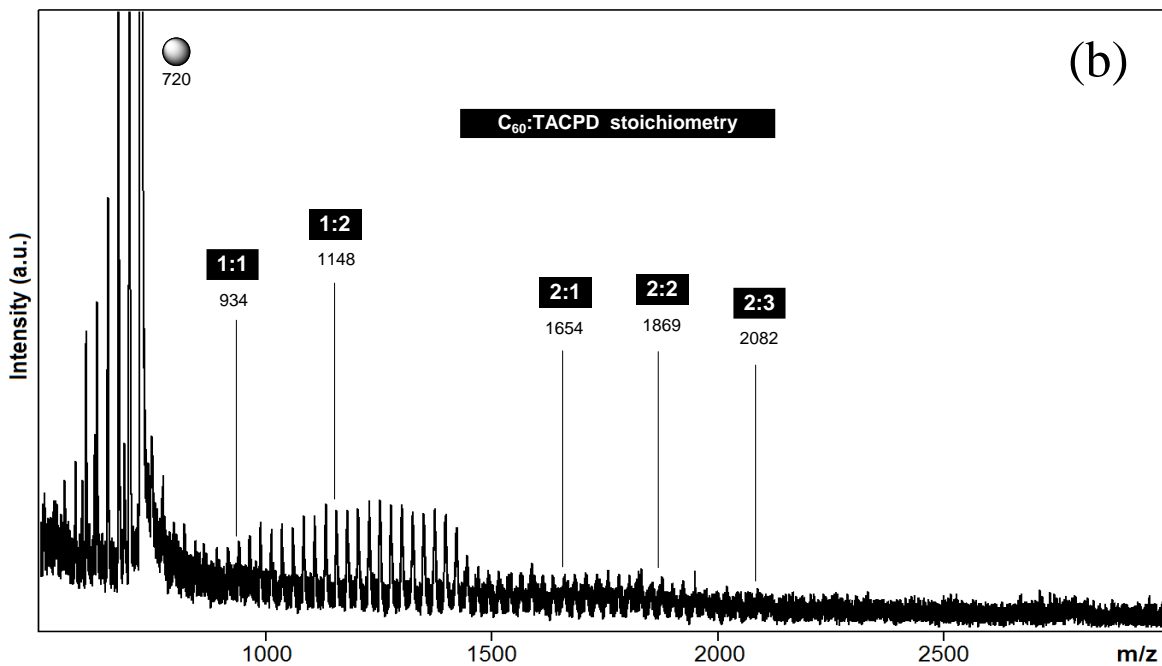


Figura 21. Espectros de masas LDI-TOF de C₆₀-TACPD (a,b) y de C₆₀-tet *b* (c). La relación de masa C₆₀:tetrazamacrociclo utilizada para la preparación de la muestra es a) 1:1; b) 3:1, c) 1:1



Para obtener información termodinámica y en relación al mecanismo de reacción, se recurrió a cálculos de mecánica molecular y DFT. En principio se verificó si las reacciones de adición y el paso de entrecruzamiento son procesos exotérmicos o endotérmicos.

En la figura 22 se muestran las geometrías optimizadas y las energías de formación para los productos de reacción de la adición nucleofílica con fullereno en una estequiometría 1:1 y 1:2 en relación C₆₀:macrociclo, las cuales fueron calculadas con mecánica molecular MM+.

Al llevar a cabo el modelaje de las estructuras, se llevaron a cabo diversos bosquejos cambiando la conformación en el espacio hasta hallar la geometría que tuviera la menor energía en el estado basal.

En el diagrama de energía se puede observar que, en el primer paso de adición, todas las reacciones son exotérmicas, con energía de formación de -21.69 kcal/mol para TACPD y -5.01 kcal/mol para tet *b*. Las energías de formación de son muy similares una de otra, con valores de -12.51 kcal/mol para AM15C5 y -12.79 kcal/mol para AM18C6. Los resultados teóricos de los tetraazamacrociclos son muy diferentes a los resultados experimentales, los cuales sugieren muy baja reactividad en el caso de tet *b* y muy alta para TACPD.

Por otra parte, la viabilidad de una reacción está definida por la altura de la barrera de potencial, aunque en el presente trabajo no fue posible calcular el estado de transición; debido al gran número de grados de libertad de los macrociclos alifáticos, que resultan grandes cambios conformacionales. En la segunda adición de C₆₀, las reacciones fueron exotérmicas a excepción de TACPD donde resultó una diferencia de -0.14 kcal/mol, siendo el único ejemplo de un proceso endotérmico.

En el caso de tet *b* y AM18C6 resultaron ser mucho más exotérmico que los otros dos macrociclos, con energías de formación de -32.24 y -19.47 kcal/mol, respectivamente. Los resultados de los éteres corona fueron diferentes para la segunda adición de fullereno, para AM15C5 se obtuvo una energía de formación de -3.45 kcal/mol.

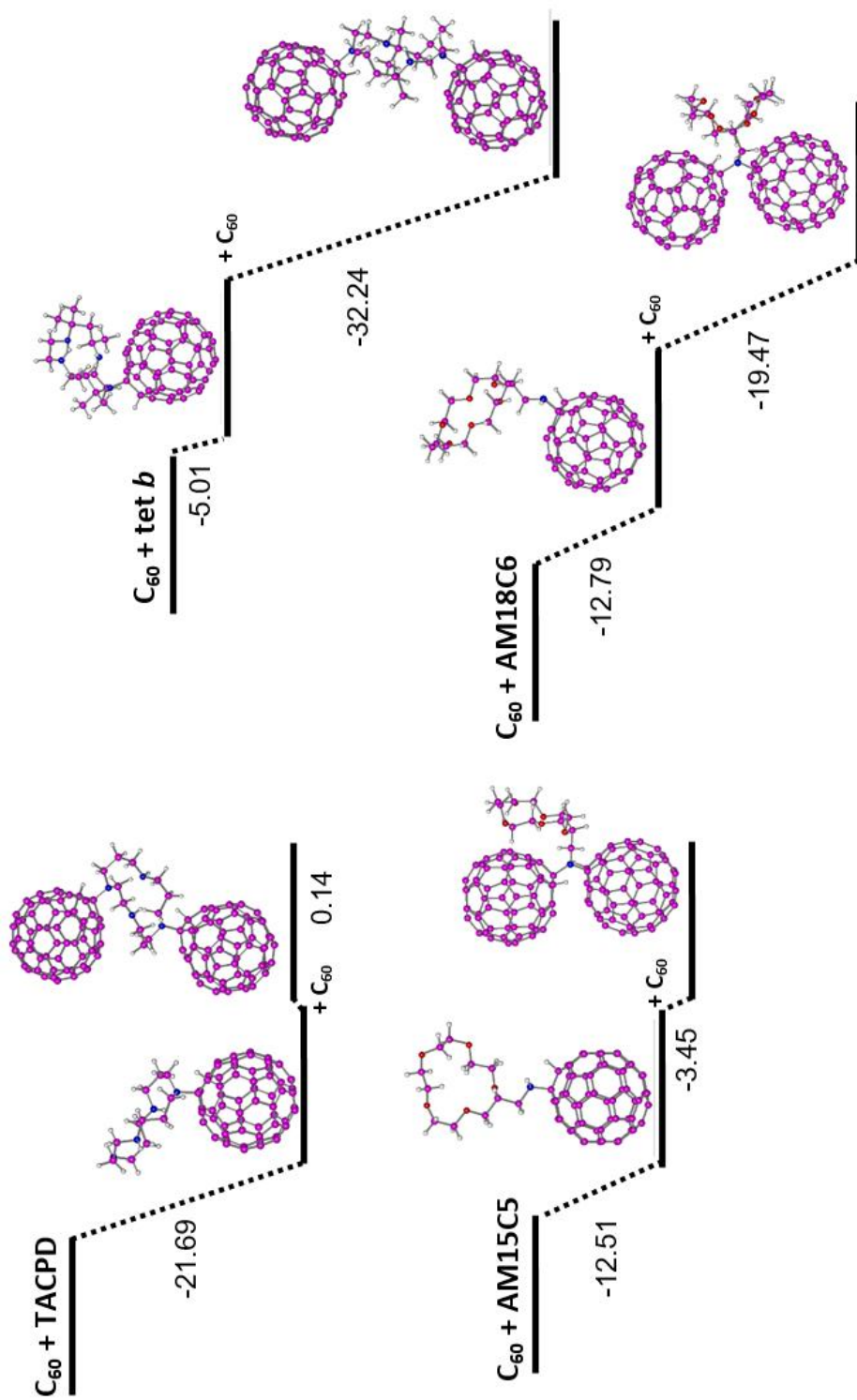


Figura 22. Geometrías optimizadas y energías de formación (en kcal/mol; diagramas a escala) de los productos de las reacciones de adición nucleofílica con estequiometrias C₆₀:macrociclo 1:1 y 2:1, calculadas por mecánica molecular.



Como se mencionó anteriormente, la mecánica molecular nos sirve como una primera aproximación de cálculo de energía sin tener un gran gasto computacional. Aunque su desventaja es que no considera el aspecto electrónico. Para tener un estudio completo de las funcionalizaciones de macrociclos con fulereno se recurrió a la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Llevando a cabo los mismos cálculos que para MM+, utilizando un nivel de teoría PBE-D/DNP. Los resultados para la primera adición nucleofílica indican que las cuatro reacciones son exotérmicas como en mecánica molecular, con unos valores de -14.21 kcal/mol para tet *b* y -2.07 kcal/mol para TACPD.

Se observa en la figura 23, que los resultados contrastan con los anteriores debido a que tet *b* resulta ser más exotérmica que TACPD, siendo resultados opuestos. Las energías de formación de los éteres corona son muy similares entre ellos con valores de -8.58 y -9.63 kcal/mol para AM15C5 y AM18C6 respectivamente; de la misma forma que en MM+.

Para la segunda adición de fulereno, todos los macrociclos resultaron ser procesos exotérmicos, a diferencia de mecánica molecular que TACPD resultó ser un proceso endotérmico. Los productos de TACPD y AM15C5 son considerablemente más exotérmicos comparados con los primeros, con unas energías de formación de -13.83 y -18.50 kcal/mol respectivamente. Para tet *b* y AM18C6, resultaron ser de -12.11 y -9.95 kcal/mol respectivamente, las cuales son comparables con la exotermicidad del primer paso de adición.

En cuestión de reactividad de los azamacrociclos utilizados, los resultados de mecánica molecular son más aproximados a los resultados experimentales en la primera etapa de adición, ya que TACPD resultó ser más reactivo que tet *b*. Aunque en la segunda adición, para mecánica molecular resultó ser más reactivo tet *b*, a diferencia de DFT, donde las dos adiciones son exotérmicas y con una energía de formación muy similar entre ellos que sugiere procesos similares.



Comparando los resultados de AM15C5 y AM18C6 en las dos teorías, en la primera adición son energéticamente muy similares para ambas teorías, pero para el segundo paso en MM+ el proceso más exotérmico es con AM18C6 a diferencia de DFT donde el proceso más exotérmico es con AM15C5. Aunque hacen faltan cálculos de la energía libre de Gibbs (ΔG) para tener conclusiones finales acerca de la diferencia de energía.

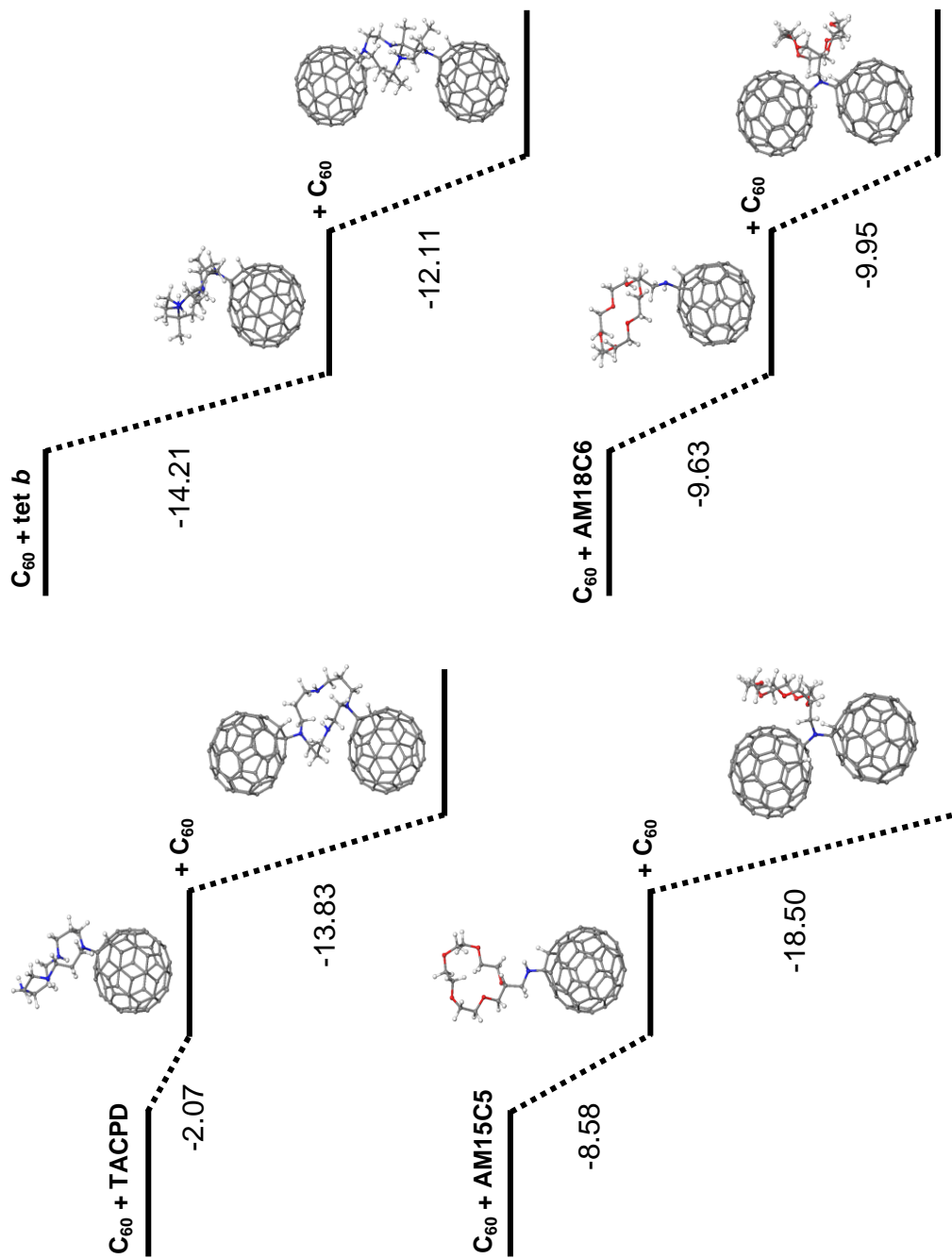


Figura 23. Geometrías optimizadas y energías de formación (en kcal/mol; diagramas a escala) de los productos de las reacciones de adición nucleofílica con estequiometrías C₆₀:macrociclo 1:1 y 2:1, calculadas con el nivel de teoría PBE-D/DNP.



La distribución de los orbitales frontera fueron calculadas con sus respectivas diferencias de energías HOMO-LUMO (figura 24). Para los productos con estequiometría 1:1 C₆₀:macrociclo solo los derivados de TACPD y tet *b* muestran la distribución de orbital frontera más común, en las cuales, LUMO se encuentra completamente en el C₆₀ y HOMO en el macrociclo agregado. Para los derivados de éter corona, tanto HOMO como LUMO se encuentran en C₆₀, con un poco de extensión en los átomos de oxígeno del éter. Las gráficas muestran una mayor uniformidad para los productos entrecruzados, donde el LUMO siempre se encuentra en la jaula de fullereno.

Mientras que HOMO comprende la segunda especie de C₆₀ (sólo una parte limitada de esta en el caso de tet *b*) y los átomos adyacentes al anillo macrocíclico. Al comparar los valores calculados de las diferencias de energía HOMO-LUMO, con la molécula de fullereno aislada, la cual es 1.665 eV, se observa que todas disminuyen, pero en un grado muy diferente. El valor más bajo encontrado es de 0.431 eV en el caso de TACPD y el mayor es para AM18C6 para ambos casos de los monoadductos.

El sitio más reactivo donde se lleva a cabo la adición nucleofílica se encuentra en los enlaces [6,6] del fullereno.

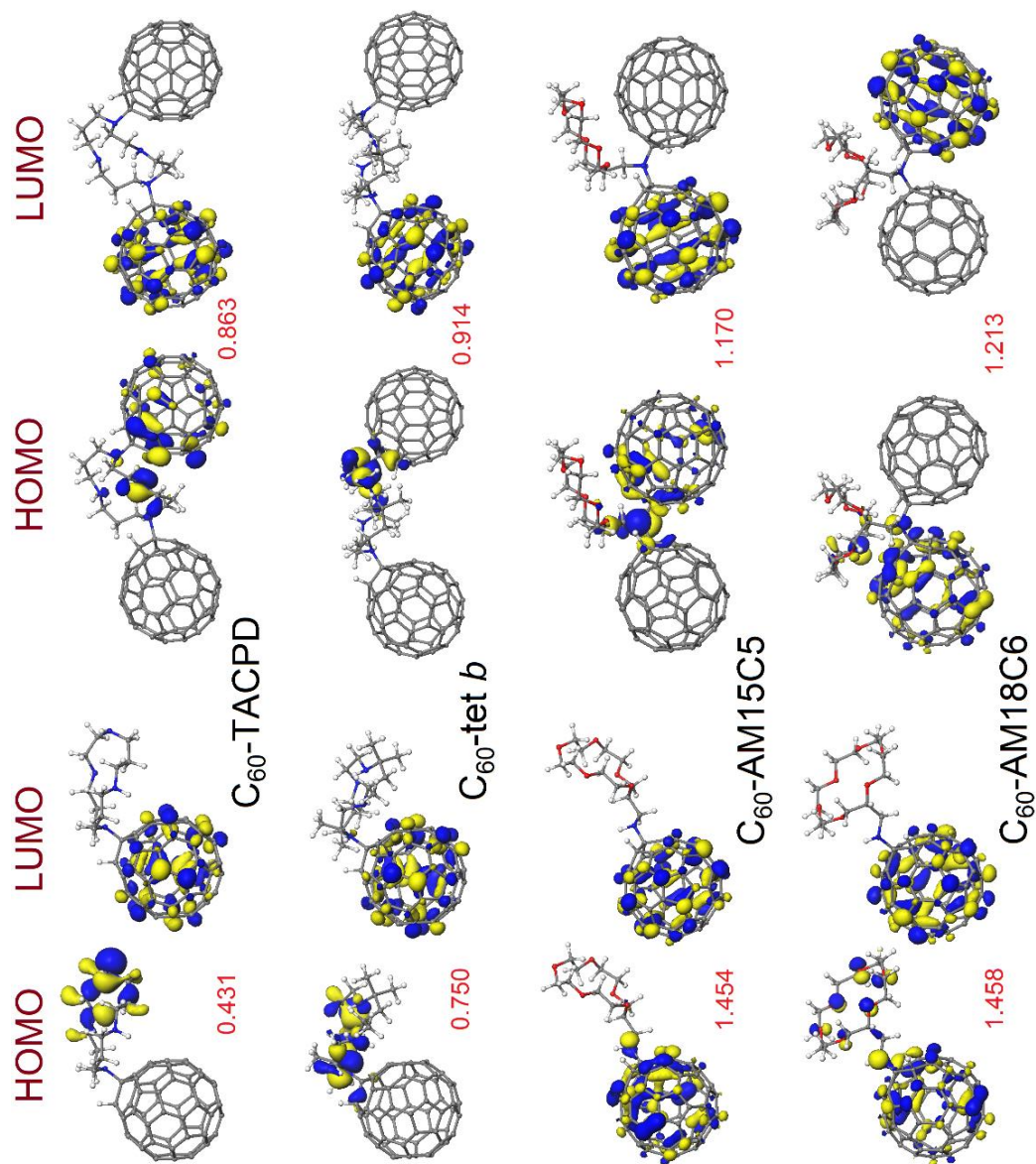


Figura 24. Gráficas HOMO y LUMO (isosuperficies en 0.03 u.a.) de los productos de las reacciones de adición nucleofílica con estequiometrias C_{60} :macrociclo 1:1 y 2:1, con las energías de las diferencias HOMO-LUMO correspondientes en eV (valores en rojo), calculados con un nivel de teoría PBE-D/DNP.



Debido a que la altura de la barrera de potencial siguió siendo un aspecto crucial, pero inviable de resolver para los derivados de macrociclos bajo este estudio, se buscó simplificar el sistema modelo.

En este trabajo, es posible comparar la reactividad de aminas primarias y secundarias, con dos observaciones básicas: a) la reacción de adición nucleofílica resulta ser más eficiente para una amina secundaria TACPD y no para las aminas primarias AM15C5 y AM18C6; b) los productos de monoación C_{60} :AM15C5 con estequiometría 1:1 (C_{60} : macrociclo), la cual es una amina secundaria, es capaz de agregar una segunda molécula de fulereno.

De acuerdo con las dos aseveraciones anteriores y con el fin de tener una visión general del mecanismo de reacción que es llevado a cabo, se comparó de la reactividad de aminas primarias y secundarias, utilizando los ejemplos más simples: etilamina (EA) y dimetilamina (DMA) con C_{60} al vacío (en condiciones libres de solvente).

Para los complejos de la reacción modelo, se llevaron a cabo la optimización de la geometría, el cálculo de la energía de los estados de transición y productos de la monoación de EA y DMA a una molécula de fulereno. Los resultados de ambos sistemas fueron muy similares, ambas reacciones son exotérmicas con energías de formación de -7.30 y -5.70 kcal/mol para EA y DMA respectivamente (figura 25).

El resultado relevante es la altura de las barreras de potencial, mientras que la energía del estado de transición para la reacción C_{60} +EA resultó ser de 21.76 kcal/mol, en la reacción C_{60} +DMA la altura de la barrera cambió a ser menor que los reactivos separados, con una energía del estado de transición de -4.80 kcal/mol. Este hallazgo puede servir como una explicación de la reactividad observada de los compuestos macrocíclicos en la adición nucleofílica a fulereno C_{60} .

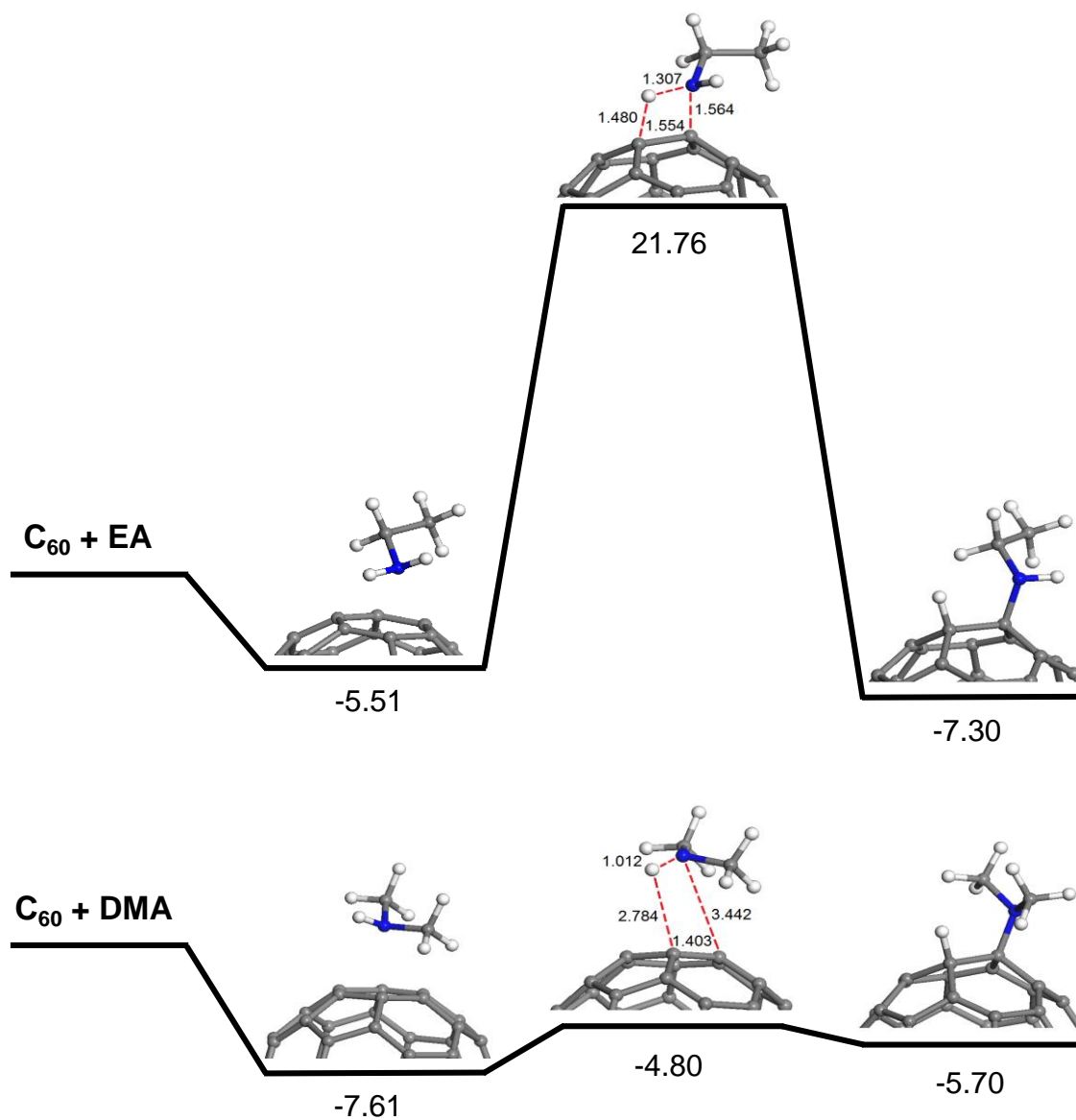


Figura 25. Geometrías optimizadas (solo es mostrado el fragmento relevante de C₆₀) y energías relativas de los niveles reactantes (en kcal/mol; diagramas a escala) para los complejos de reacción, estados de transición y productos de la monoaddición de etilamina (EA) y dimetilamina (DMA) a la molécula de fullereno, calculados con un nivel de teoría PBE-D/DNP.



7. Conclusiones

- En el presente trabajo se logró la funcionalización de fulereno con cuatro compuestos macrocíclicos. Los éteres corona sustituidos con aminas alifáticas 2-aminometil-18-corona-6 y los ligandos tetraazamacrocíclicos 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano y rac-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano reaccionaron a través de una adición nucleofílica.
- Las reacciones se llevaron a cabo bajo condiciones libres de disolventes, en temperaturas alrededor de 160 °C por cinco horas para los éteres corona y TACPD, y a 180-190 °C por 24 °C en el caso de tet *b*.
- Analizando los resultados de las imágenes de SEM, los reactivos son generalmente incapaces de penetrar la estructura de fulereno (con una posible excepción de TACPD). De acuerdo a las medidas de TGA, la eficiencia de reacción para tet *b* es muy baja, mientras que el promedio de la fracción orgánica en C₆₀-AM15C5 y C₆₀-AM18C6 alcanzó el 29% y para C₆₀-TACPD casi 40%.
- Los espectros de masas LDI/TOF, revelan que los productos de reacción de TACPD, tet *b* y AM15C5 con fulereno tienen estructuras oligoméricas y poliméricas.
- Para tener un primer acercamiento a la optimización de la geometría se recurrió a la mecánica molecular, donde se puede inferir que la mayor reactividad de las aminas en la adición nucleofílica la exhiben las aminas primarias. Aunque este método computacional no considera las interacciones electrónicas y la naturaleza de las especies involucradas no puede ser totalmente comprendida.



- Mediante los cálculos teóricos utilizando la metodología DFT, se tiene una aproximación al mecanismo de reacción de la adición nucleofílica de los compuestos macrocíclicos al fullereno C₆₀ microcristalino mediante la conexión de los reactivos y productos a través del estado de transición calculado en la superficie de energía potencial.
- Es posible llevar a cabo la adición nucleofílica de compuestos macrocíclicos aminados a fullereno bajo condiciones libres de solventes, donde las aminas primarias son la que tienen mayor posibilidad de unión en los enlaces [6,6] de fullereno microcristalino C₆₀.



8. Anexo

FULLERENES, NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES
2018, VOL. 0, NO. 0, 1–11
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1452735>



Check for updates

Reactions of microcrystalline fullerene C₆₀ with amino and aza macrocyclic ligands under solvent-free conditions

Vladimir A. Basiuk^a, Diana E. Tahuilan-Anguiano^a, Victor Meza-Laguna^a, Taras Yu. Gromovoy^b, and Elena V. Basiuk^c

^aInstituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., Ciudad de México, México; ^bO. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of the Ukraine, Gen. Naumova 17, Kiev, Ukraine; ^cCentro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., Ciudad de México, México

ABSTRACT

We evaluated the reactivity under solvent-free conditions of 2-aminomethyl-15-crown-5 (AM15C5), 2-aminomethyl-18-crown-6 (AM18C6), 1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane (TACPD) and *rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (tet *b*) with microcrystalline fullerene C₆₀. The reactions of nucleophilic addition were carried out at temperatures of about 160°C for 5 h in the case of crown ethers and TACPD, and at 180–190°C for 24 h in the case of tet *b*. Characterization of the products obtained was performed by using Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, laser desorption/ionization time-of-flight (LDI-TOF) mass spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). To provide an additional insight into the reactivity of macrocyclic compounds with C₆₀ molecules, we employed theoretical calculations in the frame of density functional theory (DFT). According to the results of SEM imaging, macrocyclic reagents are generally unable to deeply penetrate into the bulk of fullerene microcrystals (with a possible exception of TACPD). According to TGA measurements, the reaction efficiency is very low for tet *b*, whereas the average content of organic fraction in C₆₀-AM15C5 and C₆₀-AM18C6 reaches about 29%, and in C₆₀-TACPD, almost 40%. According to LDI-TOF mass spectral analysis, the products of TACPD, tet *b* and AM15C5 reactions with fullerene have oligomeric or polymeric structure. By using DFT theoretical calculations, the latter observation was explained by enhanced reactivity of secondary amino groups toward nucleophilic addition onto fullerene cage.

ARTICLE HISTORY

Received 7 March 2018
Accepted 12 March 2018

KEYWORDS

fullerene C₆₀; Crystalline powder; Amino-substituted crown ethers; Tetraazamacrocyclic ligands; Solvent-free reactions

1. Introduction

Without any doubt, the covalent chemistry of fullerenes (especially C₆₀) has been developed into a well established and rich branch of modern organic chemistry and chemistry of nanocarbons (see, for examples, reviews^[1–9]). Not surprisingly, it inherited the common traditional methodology to perform synthetic procedures in a solvent medium, where the nature of solvent employed (usually toluene or other non-polar solvent) is defined by poor solubility of fullerenes. On the other hand, the possibility of using more ecologically friendly solvent-free (for example, mechanochemical^[10,11] or melting^[12]) reactions remains to be grossly underexplored.

The latter observation is particularly true for an important reaction of nucleophilic addition of amines onto the fullerene cage. Its 'version' performed in solution is known and widely used for almost three decades.^[13–20] At the same time, only a limited knowledge is available on how this reaction proceeds in the absence of solvents.^[21–25] There are two specific aspects of interest. The first one is related to the possibility of cross-linking of fullerene cages with aliphatic and aromatic diamines resulting in oligomeric/polymeric derivatives.^[22,23] The second one does not look for synthetic solutions of this sort, but instead the amine addition reactions with fullerene

powders are studied to model covalent interactions with carbon nanotubes (CNTs).^[24,25] Since both materials are supposed to share such structural features as the presence non-hexagonal rings (pentagons in pyracylene units of C₆₀; lone pentagons and heptagons, as well as Stone-Wales defects, etc., in CNTs), the information on amine addition onto fullerenes can give a more or less realistic idea on how the same reaction proceeds with structural defects of carbon nanotubes, for which convincing good-quality spectral data are very difficult to afford (if possible at all), especially for multi-walled CNTs (MWNTs).^[24,25]

In the context of CNT functionalization, one of the classes of compounds of particular interest are macroheterocyclic compounds, which can be exemplified by crown ethers and related ligands. (One should note that porphyrins and phthalocyanines belong to macroheterocyclic compounds as well, however their interaction with carbon nanomaterials including fullerenes and CNTs constitutes a separate and well established area of contemporary nanoscience and nanotechnology, which will not be addressed in the present study.) The studies of covalent and noncovalent attachment of the macroheterocycles to carbon nanostructures, mainly CNTs, are aimed on the design of

CONTACT Vladimir A. Basiuk basiuk@nucleares.unam.mx

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/lfnn.

© 2018 Taylor & Francis Group, LLC

supramolecular donor-acceptor systems for solar energy utilization,^[26,27] phase transfer catalysis,^[28,29] as well as selective and efficient adsorbents for certain metal ions^[30,31] and nuclear waste management,^[32] with an evident preference given to covalent attachment techniques due to superior bonding strength.

We also attempted to contribute in the area of covalent attachment of macroheterocycles to carbon nanostructures in our previous works.^[25,33] Here it is appropriate to emphasize that our main strategy pursues the possibility to perform covalent functionalization of different carbon nano-materials with amines of variable structure without the use of organic solvents, which has obvious technical, ecological and economic advantages (see, for example,^[24,25,33-42]). Following this strategy, we studied covalent attachment of substituted crown ethers 4'-aminobenzo-15-crown-5 and 4'-aminobenzo-18-crown-6 onto pristine MWNTs and crystalline C₆₀ powder for comparison, under melt conditions at 160–170°C.^[25] In the case of C₆₀, we found that the functionalization is very non-uniform. Despite of laser desorption/ionization time-of-flight (LDI-TOF) mass spectrometry was able to detect the products of addition of up to four aminobenzo-crown ether molecules onto one fullerene cage, thermogravimetric analysis (TGA) suggested a lower degree of functionalization, with a crown:C₆₀ stoichiometry less than 1:1. Scanning electron microscopy (SEM) imaging explained the reason for the above disagreement: based on changes observed in the C₆₀ powder morphology, we concluded that the reaction with aminobenzo-crown ethers under the melt conditions studied is mainly superficial, where the functionalizing reagents are unable to diffuse deeply into C₆₀ microcrystals.

Nevertheless, the solvent-free reactions between amino-substituted crown ethers and related macrocycles with C₆₀ represent definite interest (even out of the context of modeling covalent interactions with CNTs) and deserve further in-depth studies. The main goal of the present work was to evaluate the reactivity under similar conditions of 2-aminomethyl-15-crown-5 (AM15C5) and 2-aminomethyl-18-crown-6 (AM18C6) (which are all-aliphatic amino-substituted crown ethers, liquid at room temperature), as well as two aliphatic tetraazamacrocyclic ligands 1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane (TACPD) and *rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (tet *b*), whose structural formulae are presented in Figure 1. The instrumental techniques used for product characterization are Fourier-transform infrared (FTIR)

and Raman spectroscopy, LDI-TOF mass spectroscopy, SEM and TGA. To provide an additional insight into the reactivity of macrocyclic compounds with C₆₀ molecules, we employed theoretical calculations in the frame of density functional theory (DFT).

2. Experimental

2.1. Materials

Fullerene C₆₀ crystalline powder (99.5% purity), 2-aminomethyl-15-crown-5 (95%; viscous liquid, b.p. 115°C at 0.08 mmHg), 2-aminomethyl-18-crown-6 (95%; viscous liquid, b.p. 135°C at 0.08 mmHg) and 1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane (97%; m.p. 96–102°C) from Sigma-Aldrich were used as received. *rac*-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane monohydrate (m.p. 97–105°C) was synthesized according to the procedure described elsewhere.^[43,44]

2.2. Solvent-free reactions

In the main series of experiments, we used 1:1 macrocycle:C₆₀ weight ratio (100 mg of each compound). In the case of AM15C5, AM18C6 and TACPD, the weighted reagents were mixed in glass vials and sealed under vacuum. The vials were placed into an oven and heated for 5 h at 160°C: at this temperature all the macrocyclic compounds, including TACPD, are liquid. After that, the vials were removed from the oven, cooled to room temperatures and open. To remove unreacted macrocyclic reagent, each open vial was placed into a finger-shaped vessel connected to a vacuum system and heated at 80–100°C under constant pumping out at about 10⁻² mmHg for 2 h.

In the case of tet *b*, the ligand synthesized according to the procedure described,^[43,44] contains crystallization water. To obtain the dehydrated ligand, the monohydrate was first heated in vacuum at 90°C, and only then mixed with C₆₀ in a vial, evacuated and sealed. The heating conditions were different as compared to other macrocycles: 180–190°C for 24 h. The unreacted tet *b* was removed by evacuation at 150°C for 4 h.

For TACPD and tet *b*, we also tested whether increasing their amount notably influences the composition of reaction products. Accordingly, we additionally employed macrocycle:C₆₀ weight ratios of 2:1 and 3:1 (200 and 300 mg of macrocycle per 100 mg of fullerene, respectively).

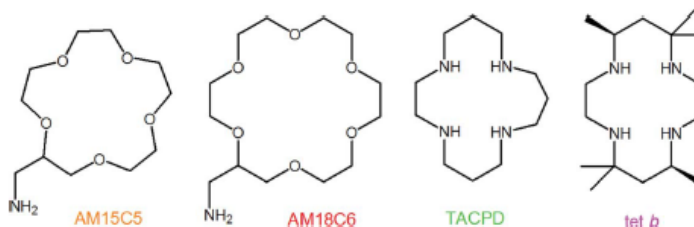


Figure 1. Structural formulae of 2-aminomethyl-15-crown-5 (AM15C5), 2-aminomethyl-18-crown-6 (AM18C6), 1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane (TACPD) and *rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (tet *b*), employed in the present study.

The products of C_{60} fullerene treatment with macrocyclic compounds are hereafter referred to as C_{60} -AM15C5, C_{60} -AM18C6, C_{60} -TACPD and C_{60} -tet *b*.

2.3. Characterization

FTIR spectra of the samples obtained were recorded under room temperature and atmospheric pressure using Spectrum 100 FTIR PerkinElmer spectrophotometer, complemented with a universal attenuated total reflection (ATR) sampling accessory. Raman spectra were acquired on an alpha300 RA correlative Raman-atomic force microscopy instrument from WITec; the laser wavelength was $\lambda = 785$ nm, and power, 1.8 mW.

For SEM characterization, we used a JEOL JSM-6510LV microscope operating at 5 kV. TGA curves were recorded on a SDT-Q600 analyzer from TA Instruments; the conditions were an air flow of 100 mL min^{-1} with a heating ramp of $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

LDI-TOF mass spectra measurements were performed similarly to those described in our previous reports.^[23-25] The fullerene samples were first dispersed in methanol, then deposited onto a steel target, and dried under ambient conditions. The mass spectra were acquired using an Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics spectrometer, equipped with a pulsed nitrogen laser of $\lambda = 337$ nm, with a pulse width of 3 ns and pulsed ion extraction of 10–170 ns.

2.4. DFT calculations

To study theoretically the reactions of amine addition onto C_{60} cage, the computational methodology of choice was Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[45] general gradient approximation (GGA) correlation functional in combination with the Grimme's empirical dispersion correction,^[46] hereafter referred to as PBE-D. While the above combination proved to be essential for DFT studies of physical adsorption of versatile chemical species on carbon nanoclusters, we also found it useful to treat covalent and coordination bonding of nitrogen-containing molecules and ions.^[24,47,48] PBE functional and Grimme's correction were included into the numerical-based DFT module DMol³ of the Materials Studio 6.0 package.^[49-52] The double numerical DNP basis set,^[52] which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms and a polarization *p*-function added on all H atoms, was used in conjunction with PBE-D. The quality and convergence criteria for full geometry optimization were set to 'fine' (energy gradient, 10^{-5} Ha; maximum force, 0.002 Ha/\AA ; maximum displacement, 0.005 \AA ; SCF tolerance, 10^{-6}). Other parameters included all-electron core treatment, Fermi-type orbital occupancy, and a global orbital cutoff of 3.7 \AA .

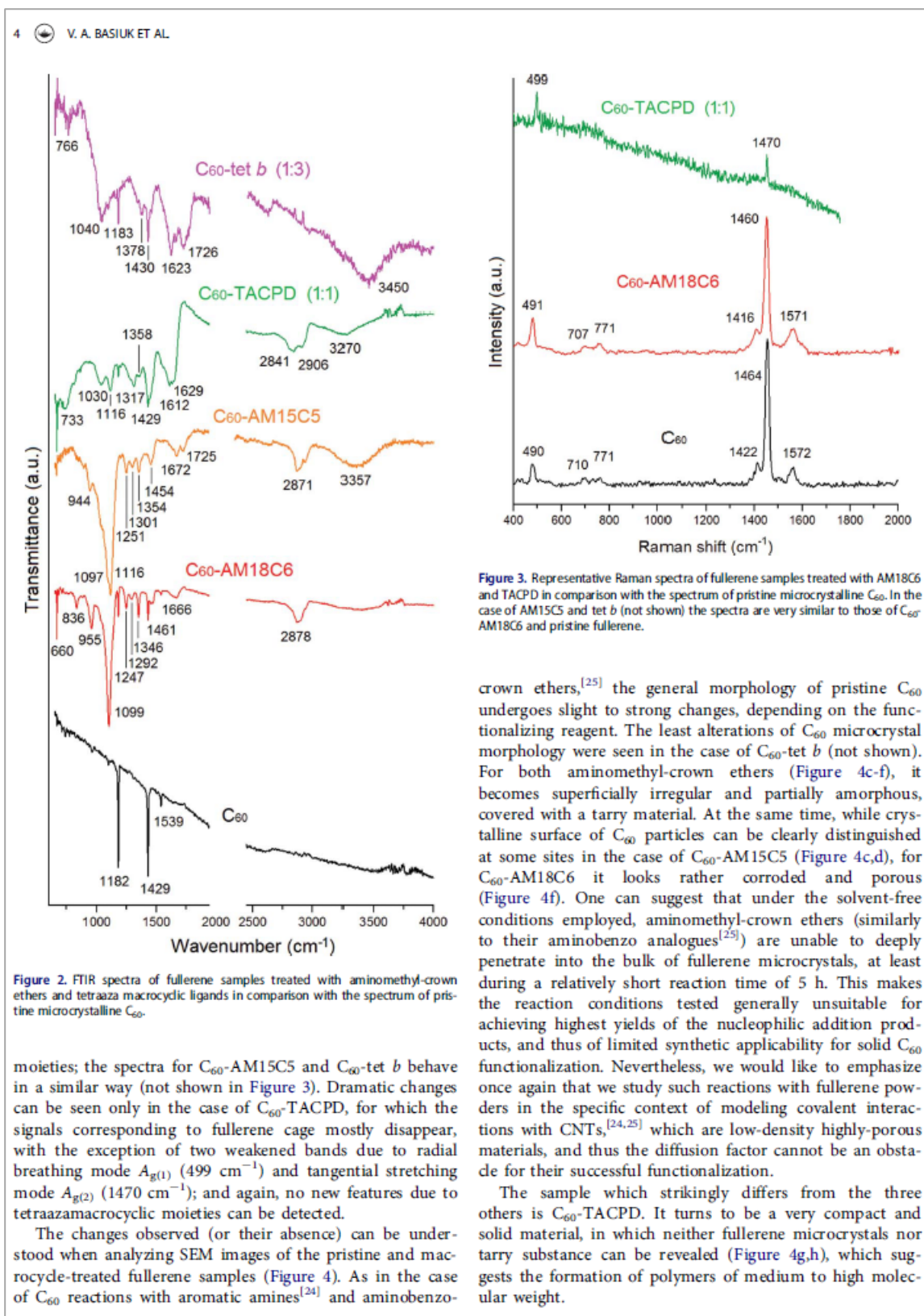
3. Results and discussion

As one can see in Figure 1, the macrocyclic compounds used for the reactions with C_{60} exhibit significant structural differences to each other, which might influence their reactivity. Both crown ethers have a primary amino group in the side chain, separated by CH_2 spacer from the macrocyclic ring. On the other hand, macrocyclic ring itself in

AM18C6 is notably larger than in AM15C5: the former has six $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ fragments versus five such units in the latter. The size of macrocyclic ring in TACPD and tet *b* does not differ significantly: 15 and 14 members, respectively (that is, only one methylene group). What makes both tetraazamacrocycles very different from aminomethyl-crown ethers is the feature that instead of primary NH_2 group in the side chain, TACPD and tet *b* have four secondary amine functionalities (NH) forming part of the macrocyclic ring, which must be much less sterically accessible in the nucleophilic addition reaction with fullerenes. In addition, when comparing the two tetraazamacrocyclic ligands to each other in these terms, one should take into account the presence of six methyl substituents in the molecule of tet *b*, which might further reduce its reactivity.

The simplest and most accessible instrumental test for a successful chemical reaction is recording FTIR spectrum of the sample. As it is shown in Figure 2, the spectrum of pristine fullerene powder exhibits sharp characteristic bands of C_{60} cage at 1182 and 1429 cm^{-1} . Among the products of its attempted reaction with macrocyclic compounds, only C_{60} -tet *b* retained both spectral features of pristine fullerene, along with the appearance of new bands due to tetraazamacrocyclic moieties at 1040 (C-N stretching), 1378 (C-H bending), 1623 (N-H bending) and 3450 cm^{-1} (N-H stretching). However, the spectrum quality (including noise and width of the bands) leaves much to be desired (even for the highest starting macrocycle: C_{60} weight ratio of 3:1; Figure 2), indicative of the fact that the reaction was not particularly successful. (Here and below: the starting tetraazamacrocyclic: C_{60} weight ratio for both TACPD and tet *b* had an insignificant effect on the quality and features of any spectra, SEM images and TGA curves. The reagent ratio is specified for the sake of preciseness only.) In the case of another tetraazamacrocyclic TACPD, one can see that the fullerene band at 1182 cm^{-1} disappeared almost completely (though the one at 1429 cm^{-1} remained), the noise level is much lower, and the shape of new bands due to TACPD notably improved. Among the latter one should mention the spectral features at 1030 (C-N stretching), 1317 (C-H bending), 1612 and 1629 (N-H bending), 2841 and 2906 (aliphatic C-H stretching), as well as 3270 cm^{-1} (N-H stretching). FTIR spectra for C_{60} -AM15C5 and C_{60} -AM18C6 appear to be rather similar to each other, where the sharpest bands are found at about 1100 cm^{-1} , attributable to C-O stretching vibrations in crown ether moieties. In the case of C_{60} -AM18C6, the fullerene band at 1182 cm^{-1} is still visible, whereas for C_{60} -AM15C5 none of the two peaks due to C_{60} can be distinguished.

Another spectroscopic technique widely used in the chemistry of carbon nanoclusters is Raman spectroscopy. In the Raman spectrum of pristine C_{60} powder (Figure 3) the features observed are due to radial breathing mode $A_{g(1)}$ (at 490 cm^{-1}), tangential stretching mode $A_{g(2)}$ (1464 cm^{-1}), $H_{g(3)}$ (710 cm^{-1}), $H_{g(8)}$ (771 cm^{-1}), $H_{g(7)}$ (1422 cm^{-1}) and $H_{g(8)}$ (1572 cm^{-1}).^[53] The spectrum of C_{60} -AM18C6 exhibit no reliable frequency shifts as compared to the bands for pristine C_{60} , without any new features due to macrocyclic



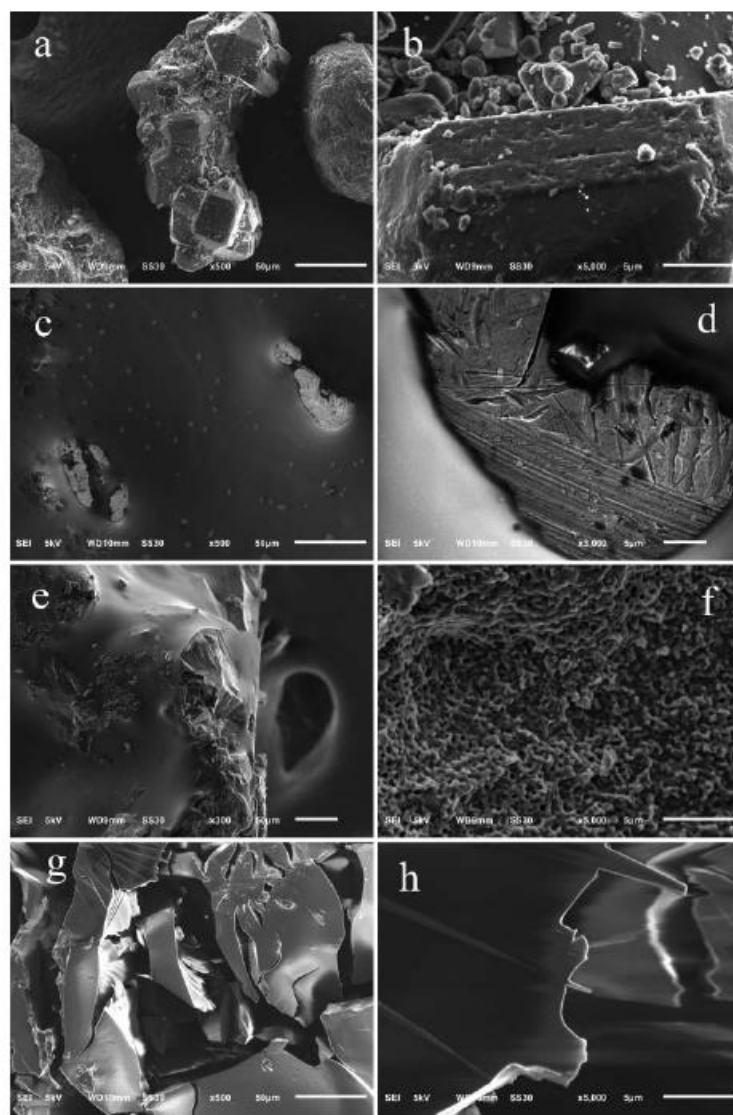
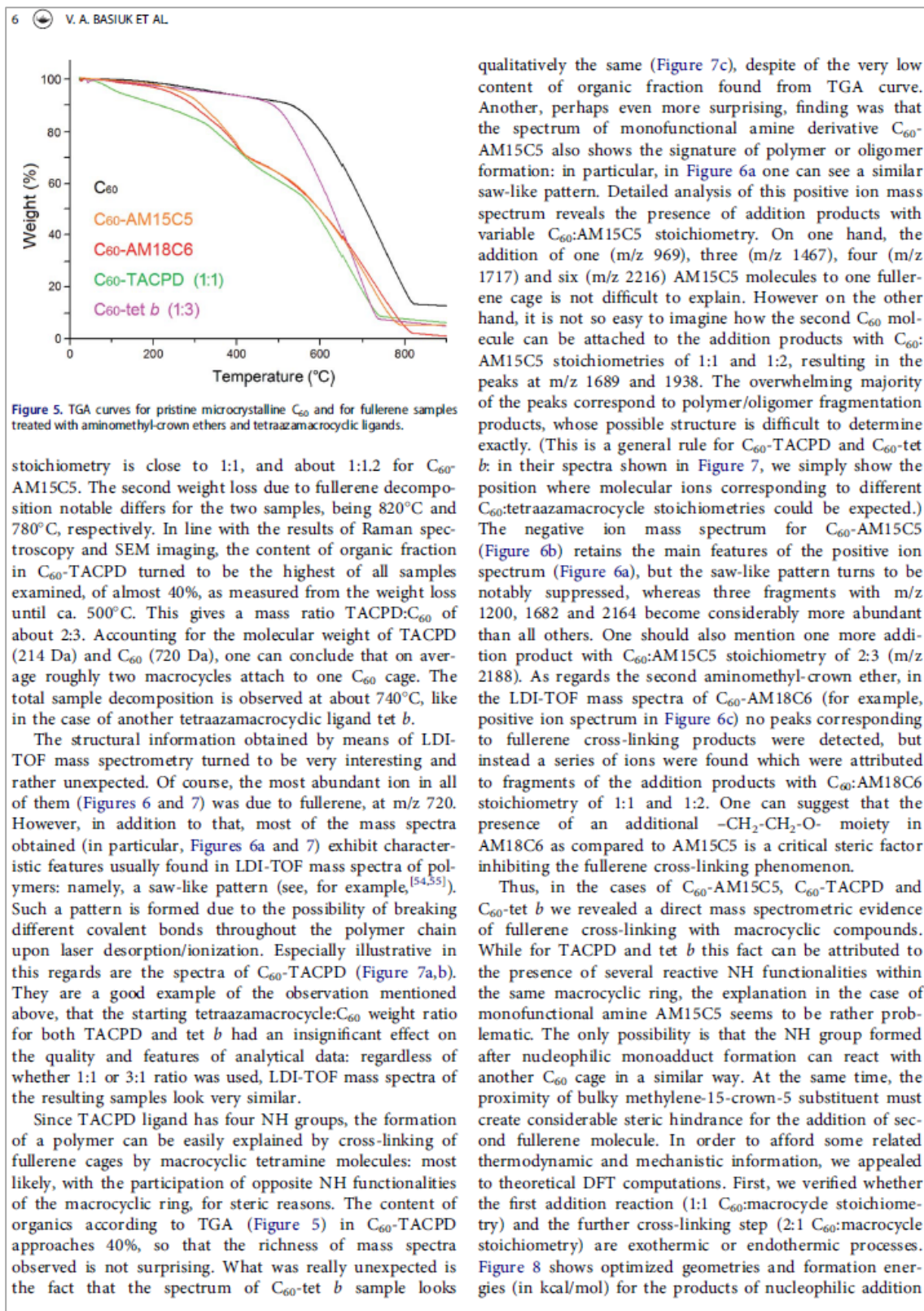


Figure 4. Representative SEM images (at two different magnifications) for pristine fullerene powder (a,b), C_{60} -AM15C5 (c,d), C_{60} -AM18C6 (e,f), and C_{60} -TACPD (g,h). The morphology of microcrystals in the case of C_{60} -tet *b* looks very similar to that of pristine fullerene with somewhat corroded surface (not shown).

None of the analytical techniques mentioned above gives an idea of the average amount of macrocycles attached to fullerene, that is, on approximate reaction stoichiometry. The technique capable of serving as a semi-quantitative measure of the degree of fullerene functionalization is TGA. According to the data shown in Figure 5, pristine fullerene exhibits only one uniform weight loss starting after 500°C and finishing at about 820°C. The curve obtained for C_{60} -tet *b* is qualitatively very similar: it contains only one (but much steeper) ramp as well, which, however, starts and ends at notably lower temperatures of ca. 450°C and 740°C, respectively. This result can be interpreted as a very low

content (of the order of 1% or less) of tet *b* reacted, which, at the same time, is capable of strongly affecting the thermal stability of dominating C_{60} phase. The TGA curves measured for C_{60} -AM15C5 and C_{60} -AM18C6 are very similar to each other (as well as to C_{60} -AB15C5 and C_{60} -AB18C6 studied earlier^[25]) in terms of the weight loss until ca. 420°C due to decomposition of crown ether moieties, which is about 29% for both samples. This value corresponds to a mass ratio crown ether: C_{60} of approximately 1:2.4. The molecular weight of AM15C5, AM18C6 and C_{60} is about 249, 293 and 720 Da, respectively, which means that in the case of C_{60} -AM18C6 the average reaction



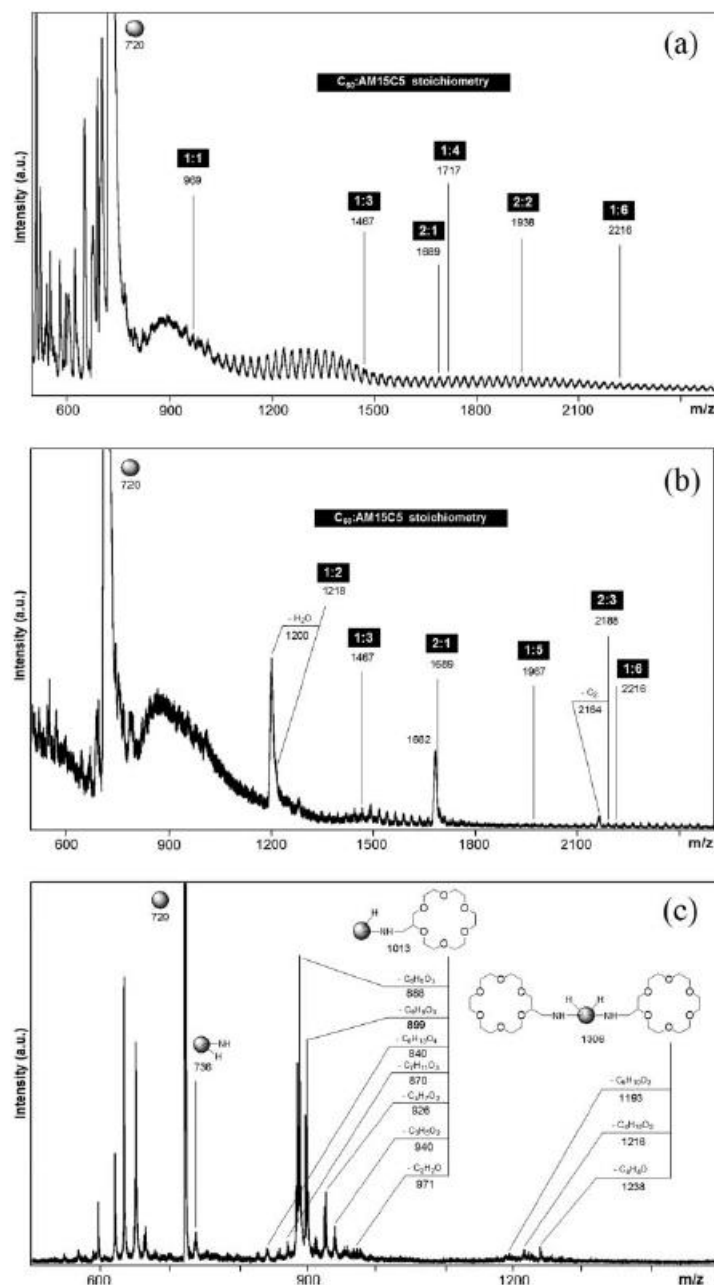


Figure 6. LDI-TOF mass spectra of C_{60} -AM15C5 (a,b) and C_{60} -AM18C6 (c). Spectra of positive (a,c) and negative ions (b).

reactions with C_{60} :macrocycle stoichiometries 1:1 and 2:1, calculated at the PBE-D/DNP theoretical level; for the sake of completeness, the calculation were performed for all four macrocyclic ligands. As one can see from the energy diagrams, in all four cases the first addition step is an exothermic reaction, with formation energies spanning from

–14.21 (tet *b*) to –2.07 kcal/mol only (TACPD). The formation energies for aminomethyl-crown ethers are found in between the above range and more similar to each other, with the values of –8.58 and –9.63 kcal/mol for AM15C5 and AM18C6, respectively. The difference observed between the two tetraazamacrocycles seems rather

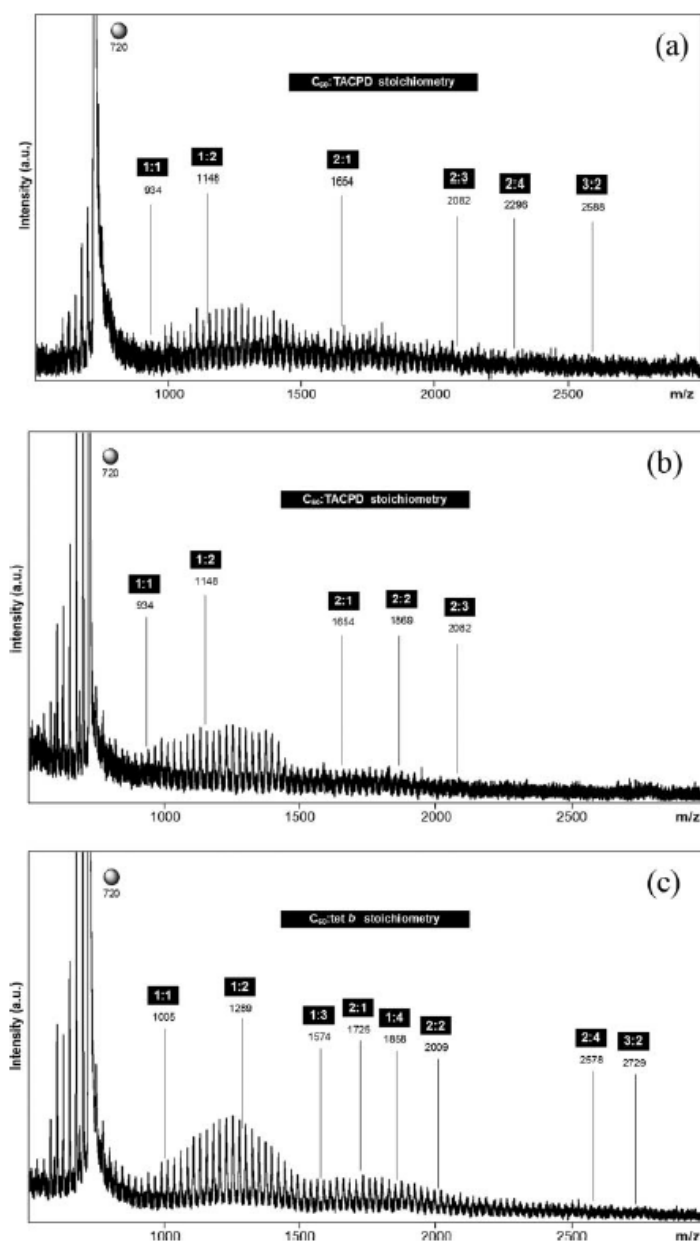


Figure 7. Positive ion LDI-TOF mass spectra of C₆₀-TACPD (a,b) and C₆₀-tet *b* (c). Tetraazamacrocycle:C₆₀ mass ratio used for sample preparation: (a) 1:1; (b) 3:1; (c) 1:1.

surprising and drastically contrasting with the experimental results, which suggest very low reactivity in the case of tet *b* and very high one for TACPD. On the other hand, feasibility of the reaction is defined by the height of the potential barrier. But unfortunately, for none of the reaction systems studied it was possible to calculate the energy of transition state. The problem is high flexibility of all aliphatic macrocycles with a large number of degrees of

freedom, resulting in dramatic conformational changes, which produce numerous misleading eigenvectors during transition state search.

As regards the addition of second C₆₀ cage (that is, fullerene cross-linking), this reaction turned to be exothermic as well, in all cases. In two of them, for TACPD and AM15C5, it is considerably more exothermic as compared to the first one, with formation energies of -13.83 and -18.50 kcal/mol, respectively.

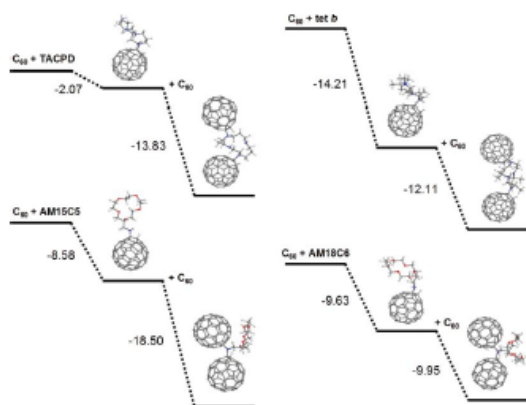


Figure 8. Optimized geometries and formation energies (in kcal/mol; diagrams to scale) for the products of nucleophilic addition reactions with C_{60} :macrocycle stoichiometries 1:1 and 2:1, calculated at the PBE-D/DNP theoretical level.

For tet *b* and AM18C6, the corresponding values are -12.11 and -9.95 kcal/mol, respectively, which are comparable with exothermicity of the first addition step. However, again, there was no possibility to calculate the height of the potential barrier to make grounded conclusions on reaction feasibility, for the technical reasons explained above.

Of other characteristics computed for the above addition products, one should mention frontier orbital distribution along with their respective HOMO-LUMO gap energies. The results are presented in Figure 9. For the products with C_{60} :macrocycle stoichiometry of 1:1, only TACPD and tet *b* derivatives exhibit the most common frontier orbital distribution, in which LUMO is found completely on fullerene cage and HOMO, on the macrocyclic addend. For the crown ether derivatives, both HOMO and LUMO can be observed on C_{60} moiety, with some extension of HOMO

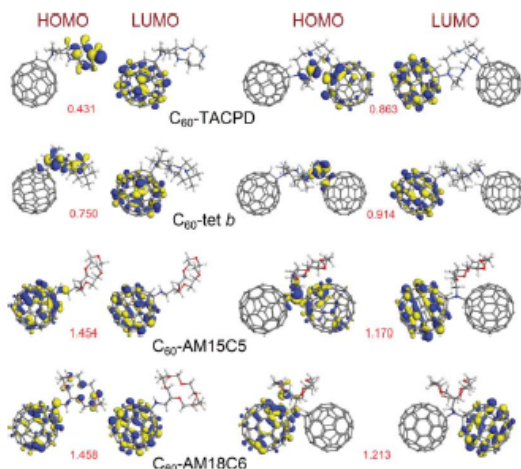


Figure 9. HOMO and LUMO plots (isosurfaces at 0.03 a.u.) in the products of nucleophilic addition reactions with C_{60} :macrocycle stoichiometries 1:1 and 2:1, along with the corresponding HOMO-LUMO gap energies in eV (values in red), calculated at the PBE-D/DNP theoretical level.

to ether oxygen atoms in the case of AM18C6. The plots look more uniform for the cross-linked products, where LUMO is always found on one fullerene cage, whereas HOMO comprises the second C_{60} moiety (only a limited part of it in the case of tet *b*) and adjacent atoms of the macrocyclic ring. When comparing the calculated values of HOMO-LUMO gap (Figure 9) with that for isolated fullerene molecule, which is 1.665 eV, one can see that all of them turn to be reduced, but to a very different degree: the lowest value of 0.431 eV was found in the case of TACPD, and the highest one, for AM18C6 – in both cases for monoadducts.

Since the height of the potential barrier remained to be a crucial and intriguing aspect, but impossible to resolve directly for macrocyclic derivatives under the study, we looked for simplified model systems. An underlying phenomenon in the present case can be more narrowly formulated as a comparative reactivity of primary (NH_2) and secondary amines (NH), as follows from two basic observations: (1) the nucleophilic addition reaction as a whole appears to be more efficient for secondary amine TACPD, and not for primary amines AM15C5 and AM18C6; and (2) monoaddition product C_{60} -AM15C5 with C_{60} :macrocycle stoichiometry of 1:1, which is a secondary amine, is capable to add on a second fullerene cage. Accordingly, the model systems of choice compared reactivity of the simplest primary and secondary amines, ethylamine (EA) versus dimethylamine (DMA), with C_{60} in vacuum (which satisfies the solvent-free condition). The optimized geometries and relative energies calculated for reaction complexes, transition states and products of EA and DMA monoaddition to C_{60} molecule are presented in Figure 10. In terms of the energies of reaction complexes and products, the results for both systems are

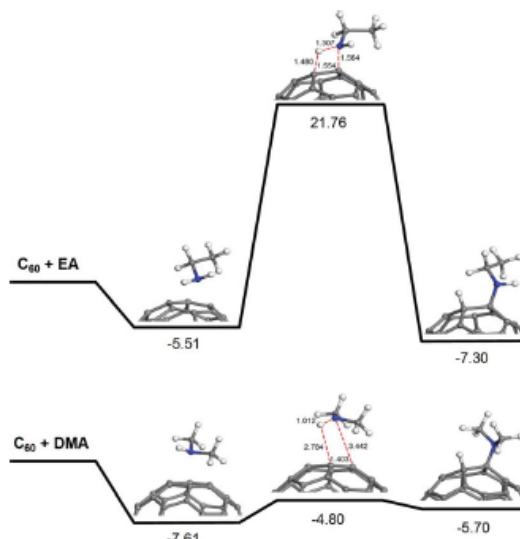


Figure 10. Optimized geometries (only the relevant parts of C_{60} cage are shown) and energies relative to the reactant level (in kcal/mol; diagrams to scale) for reaction complexes, transition states and products of ethylamine (EA) and dimethylamine (DMA) monoaddition to C_{60} molecule, calculated at the PBE-D/DNP theoretical level.



similar; in particular, both reactions are exothermic, with the energies of product formation of -7.30 and -5.70 kcal/mol for EA and DMA, respectively. Where striking differences were revealed is precisely the height of the potential barrier: while the transition state energy for reaction $C_{60} + EA$ was computed to be as high as 21.76 kcal/mol, for reaction $C_{60} + DMA$ the barrier height turned to be lower than the level of separated reactant, with a negative transition state energy of -4.80 kcal/mol. This finding can serve as a reasonable explanation of the observed relative reactivity of macrocyclic compounds in nucleophilic addition to fullerene C_{60} .

4. Conclusions

Amino-substituted aliphatic crown ethers (2-aminomethyl-15-crown-5 and 2-aminomethyl-18-crown-6) and aliphatic tetraaza-macrocyclic ligands (1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane and *rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) react with microcrystalline C_{60} powder through nucleophilic addition. The reactions were carried out under solvent-free conditions, at temperatures of about $160^{\circ}C$ for 5 h in the case of crown ethers and TACPD, and at 180 – $190^{\circ}C$ for 24 h in the case of tet *b*. According to the results of SEM imaging, macrocyclic reagents are generally unable to deeply penetrate into the bulk of fullerene microcrystals (with a possible exception of TACPD). According to TGA measurements, the reaction efficiency is very low for tet *b*, whereas the average content of organic fraction in C_{60} -AM15C5 and C_{60} -AM18C6 reaches about 29%, and in C_{60} -TACPD, almost 40%. According to LDI-TOF mass spectral analysis, the products of TACPD, tet *b* and AM15C5 reactions with fullerene have oligomeric or polymeric structure. By using DFT theoretical calculations, the latter observation was explained by enhanced reactivity of secondary amino groups toward nucleophilic addition onto fullerene cage.

Acknowledgements

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grant DGAPA-IN200516) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT, grant 250655) is greatly appreciated. The authors thank Dr. Edgar Alvarez-Zauco (Facultad de Ciencias, UNAM) for the opportunity to use TGA equipment, as well as Dr. Roberto Sato and M.Sc. Guadalupe Bañados-Muñeton (Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE_CCADET_UNAM) for measuring Raman spectra. D. E. T.-A. is indebted to CONACYT and the Masters Degree Program in Chemical Sciences of UNAM for a M. Sc. scholarship.

Declarations of interest

None

Funding

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 250655, Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México IN200516

ORCID

Vladimir A. Basiuk  <http://orcid.org/0000-0001-7864-9203>
Elena V. Basiuk  <http://orcid.org/0000-0003-0877-242X>

References

- [1] Giacalone, F.; Martín, N. Fullerene Polymers: Synthesis and Properties. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5136–5190.
- [2] Thilgen, C.; Diederich, F. Structural Aspects of Fullerene Chemistry: A Journey Through Fullerene Chirality. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5049–5135.
- [3] Tzirakis, M. D.; Orfanopoulos, M. Radical Reactions of Fullerenes: From Synthetic Organic Chemistry to Materials Science and Biology. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5262–5321.
- [4] Darwish, A. D. Fullerenes. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A: Inorg. Chem.* **2013**, *109*, 436–452.
- [5] Jennepalli, S.; Pyne, S. G.; Keller, P. A. [60]Fullerenyl Amino Acids And Peptides: a Review of their Synthesis and Applications. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 46383–46398.
- [6] Delgado, J. L.; Filippone, S.; Giacalone, F.; Herranz, M. A.; Illescas, B.; Pérez, E. M.; Martín, N. Buckyballs. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *350*, 1–64.
- [7] Lebedeva, M. A.; Chamberlain, T. W.; Khlobystov, A. N. Harnessing the Synergistic and Complementary Properties of Fullerene and Transition-Metal Compounds for Nanomaterial Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11301–11351.
- [8] Rašović, I. Water-Soluble Fullerenes for Medical Applications. *Mater. Sci. Technol.* **2017**, *33*, 777–794.
- [9] x
- [10] Li, X.; Liu, L.; Qin, Y.; Wu, W.; Guo, Z.-X.; Dai, L.; Zhu, D. C_{60} Modified Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 32–36.
- [11] Guan, J.; Chen, X.; Wei, T.; Liu, F. P.; Wang, S.; Yang, Q.; Lu, Y. L.; Yang, S. F. Directly Bonded Hybrid of Graphene Nanoplatelets and Fullerene: Facile Solid-State Mechanochemical Synthesis and Application as Carbon-Based Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4139–4146.
- [12] Wan, D.; Zhang, Z. J.; Wang, Y. J.; Xing, H. P.; Jiang, Z. W.; Tang, T. Dependence of Microstructures and Melt Behaviour of Polypropylene/Fullerene C_{60} Nanocomposites on in Situ Interfacial Reaction. *Soft Matter* **2011**, *7*, 5290–5299.
- [13] Hirsch, A.; Li, Q.; Wudl, F. Globe Trotting Hydrogens on the Surface of the Fullerene Compound $C_{60}H_6(N(CH_2CH_2)_2O)_6$. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1309–1310.
- [14] Seshadri, R.; Govindaraj, A.; Nagarajan, R.; Pradeep, T.; Rao, C. N. R. Addition of Amines and Halogens to Fullerenes C_{60} and C_{70} . *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2069–2070.
- [15] Kampe, K. D.; Egger, N.; Vogel, M. Diamino and Tetraamino Derivatives of Buckminsterfullerene C_{60} . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1174–1176.
- [16] Butts, C. P.; Jazdzzyk, M. The Preparation and Structures of Non-Hydrocarbon Functionalised Fullerene-Diamine Adducts. *Chem. Comm.* **2003**, (13), 1530–1531.
- [17] Butts, C. P.; Jazdzzyk, M. D. S. Piperazine Additions to C_{60} — a Facile Approach to Fullerene Substitution. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1209–1216.
- [18] Troshina, A. O.; Thoshin, P. A.; Peregudov, A. S.; Kozlovski, V. I.; Lyubovskaya, R. N. Photoaddition of N-Substituted Piperazines to C_{60} : An Efficient Approach to the Synthesis of Water-Soluble Fullerene Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5569–5577.
- [19] Isobe, H.; Tomita, N.; Nakamura, E. One-Step Multiple Addition of Amine to [60]Fullerene. Synthesis of Tetra(amino)fullerene Epoxide under Photochemical Aerobic Conditions. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3663–3665.
- [20] Wang, G. W.; Chen, X. P.; Cheng, X. Unexpected Reactions of [60] Fullerene Involving Tertiary Amines and Insight into the Reaction Mechanisms. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7246–7253.
- [21] Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. V.; Basiuk, V. A.; Shabel'nikov, V. P.; Golovatyi, V. G.; Flores, J. O.; Saniger, J. M. Reaction of Silica-Supported Fullerene C_{60} with Nonylamine Vapor. *Carbon* **2003**, *41*, 2339–2346.
- [22] Meza-Laguna, V.; Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. V.; Alvarez-Zauco, E.; Acosta-Najarro, D.; Basiuk, V. A. Cross-Linking of C_{60} Films with 1,8-diaminooctane and Further Decoration with Silver Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 3563–3571.
- [23] Contreras-Torres, F. F.; Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A.; Meza-Laguna, V.; Gromovoy, T. Y. Nanostructured Diamine-Fullerene Derivatives:



- Computational DFT Study and Experimental Evidence for their Formation via Gas-Phase Functionalization. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1663–1676.
- [24] Ramírez-Calera, I. J.; Meza-Laguna, V.; Gromovoy, T. Y.; Chávez-Urbe, M. I.; Basiuk, V. A.; Basiuk, E. V. Solvent-Free Functionalization of Fullerene C₆₀ and Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Aromatic Amines. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *328*, 45–62.
- [25] Henao-Holguín, L. V.; Meza-Laguna, V.; Gromovoy, T. Y.; Basiuk, E. V.; Rivera, M.; Basiuk, V. A. Solvent-Free Covalent Functionalization of Fullerene C₆₀ and pristine multi-walled carbon nanotubes with crown ethers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 6173–6184.
- [26] Bottari, G.; Trukhina, O.; Ince, M.; Torres, T. Towards Artificial Photosynthesis: Supramolecular, Donor-Acceptor, Porphyrin- and Phthalocyanine/Carbon Nanostructure Ensembles. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2453–2477.
- [27] Huang, K.-C.; Chang, Y.-H.; Chen, C.-Y.; Liu, C.-Y.; Lin, L.-Y.; Vittal, R.; Wu, C.-G.; Lin, K.-F.; Ho, K.-C. Improved Exchange Reaction in an Ionic Liquid Electrolyte of a Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell by using 15-Crown-5-Functionalized MWCNT. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18467–18474.
- [28] Khazaei, A.; Borazjani, M. K.; Moradian, K. M. Functionalization of Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes with 4-Benzo-9-Crown-3 Ether. *J. Chem. Sci.* **2012**, *124*, 1127–1135.
- [29] Khazaei, A.; Rad, M. N. S.; Borazjani, M. K.; Saednia, S.; Borazjani, M. K.; Soudbar, D. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with 4-Benzo-9-Crown-3 Ether. *Synlett* **2011**, (15), 2145–2150.
- [30] Torrejos, R. E. C.; Nisola, G. M.; Park, M. J.; Shon, H. K.; Seo, J. G.; Koo, S.; Chung, W.-J. Synthesis and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes-Supported Dibenzo-14-Crown-4 Ether with Proton Ionizable Carboxyl Sidearm as Li⁺ Adsorbents. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 89–98.
- [31] Camarena, J. P.; Espinoza-Gómez, H.; Somanathan, R.; Tiznado, H.; Vélez-López, E.; Romero-Rivera, R.; Martínez-López, M. A.; Avalos-Borja, M.; Bek, A.; Alonso-Núñez, G.; Rogel-Hernández, E. Molecular Assembly of Multi-Wall Carbon Nanotubes with Amino Crown Ether: Synthesis and Characterization. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5539–5545.
- [32] Sundararajan, M. Designing Novel Nanomaterials through Functionalization of Carbon Nanotubes with Supramolecules for Application in Nuclear Waste Management. *Separation Sci. Technol.* **2013**, *48*, 2391–2396.
- [33] Basiuk, V. A.; Henao-Holguín, L. V.; Meza-Laguna, V.; Basiuk, E. V. Solvent-Free Derivatization of Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes and Nanodiamond with Aminobenzo-Crown Ethers. *Fuller. Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2016**, *24*, 653–661.
- [34] Basiuk, E. V.; Monroy-Peláez, M.; Puente-Lee, I.; Basiuk, V. A. Direct Solvent-Free Amination of Closed-Cap Carbon Nanotubes: A Link to Fullerene Chemistry. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 863–866.
- [35] Basiuk, E. V.; Gromovoy, T. Y.; Datsyuk, A.; Palyanytsya, B. B.; Pokrovskiy, V. A.; Basiuk, V. A. Solvent-Free Derivatization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Amines. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 984–990.
- [36] Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A.; Meza-Laguna, V.; Contreras-Torres, F. F.; Martínez, M.; Rojas-Aguilar, A.; Salerno, M.; Zavala, G.; Falqui, A.; Brescia, R. Solvent-Free Covalent Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanodiamond with Diamines: Looking for Cross-Linking Effects. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 465–476.
- [37] Basiuk, V. A.; Salvador-Morales, C.; Basiuk, E. V.; Jacobs, R. M. J.; Ward, M.; Chu, B. T.; Sim, R. B.; Green, M. L. H. "Green" Derivatization of Carbon Nanotubes with Nylon 6 and L-alanine. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4420–4426.
- [38] Basiuk, E. V.; Ochoa-Olmos, O.; Contreras-Torres, F. F.; Meza-Laguna, V.; Alvarez-Zauco, E.; Puente Lee, I.; Basiuk, V. A. "Green" Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5546–5554.
- [39] Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A. Green Chemistry of Carbon Nanomaterials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 644–672.
- [40] Basiuk, E. V.; Ramírez-Calera, I. J.; Meza-Laguna, V.; Abarca-Morales, E.; Pérez-Rey, L. A.; Re, M.; Prete, P.; Lovregine, N.; Álvarez-Zauco, E.; Basiuk, V. A. Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotube Buckypaper with Amines. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 1355–1368.
- [41] Alzate-Carvajal, N.; Basiuk, E. V.; Meza-Laguna, V.; Puente-Lee, I.; Fariás, M. H.; Bogdanchikova, N.; Basiuk, V. A. Solvent-Free One-Step Covalent Functionalization of Graphene Oxide and Nanodiamond with Amines. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 113596–113610.
- [42] Mezni, A.; Altalhi, T.; Ben Saber, N.; El Malki, A.; Gobouri, A.; Basiuk, E. V.; Rizo, J.; Basiuk, V. A.; Kumeria, T.; Santos, A.; Losic, D. Chemical Functionalization of Inner Walls of Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2017**, *9*, 712–718.
- [43] Hay, R. W.; Lawrance, G. A.; Curtis, N. F. A Convenient Synthesis of the Tetra-Aza-Macrocyclic Ligands *trans*-[14]-diene, *tet a*, and *tet b*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, (6), 591–593.
- [44] Tait, A. M.; Busch, D. H. 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (5,5,7,12,12,14-Me₆[14]jane-1,4,8,11-N₄) complexes. In *Inorganic Syntheses*; Douglas, B. E. Ed.; Wiley: New York, **1978**; Vol. 18, pp. 10–15.
- [45] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3568.
- [46] Grimme, S. Semiempirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [47] Basiuk, V. A.; Alzate-Carvajal, N.; Henao-Holguín, L. V.; Rybak-Akimova, E. V.; Basiuk, E. V. Coordination Functionalization of Graphene Oxide with Tetraazamacrocyclic Complexes of Nickel(II): Generation of Paramagnetic Centers. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *371*, 16–27.
- [48] Basiuk, V. A.; Rybak-Akimova, E. V.; Basiuk, E. V. Graphene Oxide and Nanodiamond: Same Carboxylic Groups, Different Complexation Properties. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 17442–17450.
- [49] Delley, B. An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508–517.
- [50] Delley, B. Fast Calculations of Electrostatics in Crystals and Large Molecules. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6107–6110.
- [51] Delley, B. From Molecules to Solids with the DMol³ Approach. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756–7764.
- [52] Delley, B.; Ellis, D. E.; Freeman, A. J.; Baerends, E. J.; Post, D. Binding Energy and Electronic Structure of Small Copper Particles. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 2132–2144.
- [53] Kuzmany, H.; Pfeiffer, R.; Hulman, M.; Kramberger, C. Raman Spectroscopy of Fullerenes and Fullerene-Nanotube Composites. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2004**, *362*, 2375–2406.
- [54] Yalcin, T.; Schriemer, D. C.; Li, L. Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry for the Analysis of Polydienes. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 1220–1229.
- [55] Dogruel, D.; Nelson, R. W.; Williams, P. The Effects of Matrix pH and Cation Availability on the Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Poly(Methyl Methacrylate). *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 801–804.



Referencias

- [1] L. Saffaro. In C. Taliani, G. Ruani, R. Zamboni *Proc. of the First Italian Workshop on Fullerenes: Status and Perspectives*, WorldScientific vol. 2, Singapore (1992).
- [2] H. Terrones, A. L. MacKay. *Carbon*, 30, 1251 (1992).
- [3] H.W. Kroto. *Chem. Soc. Rev.*, 11, 435 (1982).
- [4] E. Herbig. *Astrophys. J.*, 196, 129 (1975).
- [5] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, and R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, 74, 6511 (1981).
- [6] R. E Curl. *Carbon*, 30, 1149 (1992).
- [7] D. A. Bochvar, E. G. Garpenn. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 209, 610 (1973). *English translation: Proc. Acad. Sci. USSR* 209, 239 (1973).
- [8] I. V. Stankevich, M. V. Nikerov, D. A. Bochvar. *Russ. Chem. Rev.*, 53, 640 (1984).
- [9] R. W. Marks. *The Dynamics World of Buckminster Fuller*. Southern Illinois University Press (1960).
- [10] J. L. Delgado, S. Filippone, F. Giacalone, M. A. Herranz, B. Illescas, E.M. Pérez, N. Martín, *Topics in Current Chemistry*, Marzo 2013.
- [11] <https://www.architecturaldigest.com/gallery/>
- [12] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. E Curl, and R. E. Smalley. *Nature (London)*, 318, 162 (1985).
- [13] R. E Curl. *Carbon*, 30, 1149 (1992).
- [14] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, and A. Kaldor. *J. Chem. Phys.*, 81, 3322 (1984).
- [15] K. S. Pitzer, E. Clementi. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4477 (1959).
- [16] R. E. Smalley. *Accounts of Chem. Research*, 25, 98 (1992).
- [17] M. Cadek, *Carbon*, 7. *Fullerenes and Carbon Nanomaterials. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, NY, 7th ed. (1999-2013).
- [18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, USA (1996).
- [19] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, and G. E. Hite. *Chem. Phys. Lett.*, 130, 203 (1986).
- [20] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E C. Eklund. *Phys. Rev. B*, 45, 6923 (1992).
- [21] Max-Planck-Institut, <http://www.fkf.mpg.de/de>



- [22] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. E. Curl, and R. E. Smalley. *Nature*, 318, 162 (1985).
- [23] R. D. Johnson, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni. *Accounts of Chem. Res.*, 25, 169 (1992).
- [24] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, New York, NY, 6th ed. (1986).
- [25] A. Hirsch, *Principles of Fullerene Reactivity, Topics in Current Chemistry*, Vol. 199, Springer, Berlín (1999).
- [26] H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* 104,69 (1992).
- [27] R. C. Haddon, *Science*, 261, 1545 (1993).
- [28] R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2837 (1986).
- [29] R. C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* 125, 459 (1986).
- [30] M. Schulman, R. L. Disch, M. A. Miller, R. C. Peck, *Chem. Phys. Lett.* 141, 45 (1987).
- [31] C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 3190 (1991).
- [32] E. R. Buseck, S. J. Tsipursky, R. Hettich, *Science*, 257, 215 (1992).
- [33] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. E. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 318, 162 (1985).
- [34] W. Kräferschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 347, 354 (1990).
- [35] R. E. Haufler, J. J. Conceicao, L. P. E Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. E. Curl, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 94, 8634 (1990).
- [36] L. D. Lamb, D. R. Huffman, *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 1635 (1993).
- [37] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science*, 252, 548 (1991).
- [38] L. D. Lamb, D. R. Huffman, *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 1635 (1993).
- [39] M. Diack, R. L. Hettich, R. N. Compton, G. Guiochon. *Anal. Chem.*, 64, 2143 (1992).
- [40] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, *Nature*, 351, 632 (1991).
- [41] D. M. Poirier, D. W. Owens, J. H. Weaver, *Phys. Rev. B*, 51, 1830 (1995).



- [42] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, J. R. Salem, *J. Phys. Chem.* 95, 9 (1991).
- [43] K. Prassides, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, W. I. E David, J. Tomkinson, R. C. Haddon, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, *Carbon*, 30, 1277 (1992).
- [45] R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature*, 363, 685 (1993).
- [46] A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W. T. Lee, X. X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, *J. Amster. Science*, 259, 955 (1993).
- [47] R. C. Haddon, *Science*, 261, 1545 (1993).
- [48] E Wudl, *Acc. Chem. Res.* 25, 157 (1992).
- [49] F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P. M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. M. Webb. In G. S. Hammond, V. J. Kuck, *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, American Chemical Society, Washington, DC (1992).
- [50] F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P. M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, H. G. Srdanov, H. Webb. G. S. Hammond, V. J. Kuck (eds) *Fullerenes*, American Chemical Society Symposium Series 481, 161 (1992).
- [51] A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* 126, 1061(1993).
- [52] H. Okamura, Y. Murata, M. Minoda, K. Komatsu, T. Miyamoto, T. S. M. Wan, *J. Org. Chem.* 61, 8500 (1996).
- [53] P. S. Ganapathi, S. H. Friedmann, G. L. Kenyon, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* 60, 2954 (1995).
- [54] G. Schick, K. D. Kampe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* 2023 (1995).
- [55] A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 1309 (1991).
- [56] S. H. Goh, S. Y. Lee, Z.H. Lu, C. H.A. Huan. *Macromol. Chem. Phys.* 201, 1037 (2000).
- [57] G. Schick, K. D. Kampe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 2023 (1995).
- [58] A. Nigam, T. Shekharam, T. Bharadwaj, J. Giovanola, S. Narang, R. Malhotra, *J. Chem. Soc. Chem.* 1547 (1995).
- [59] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 644 (2014).
- [60] V. A. Basyuk, A. A. Chuiko. *Dokl. Chem. Engl. Tr.* 310, 15 (1990).
- [61] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J. G. Bañuelos, J. M. Saniger-Blesa, V. A. V. A. Pokrovskiy, T. Yu Gromovoy, *J. Phys. Chem. B* 106, 1588 (2002).
- [62] A. Mateo-Alonso, D. Bonifazi, M. Prato, *Carbon nanotechnology*, Elsevier, Amsterdam 1st. Ed. (2006)



- [63] G. Angelini, P. De Maria, A. Fontana, M. Pierini, M. Maggini, F. Gasparri, G. Zappia, *Langmuir* 17, 6404 (2001).
- [64] V. Georgakilas, F. Pellarini, M. Prato, D. M. Guldi, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* 99, 5075 (2002).
- [65] V. Tomberli, T. Da Ros, S. Bosi, M. Prato, *Carbon* 38, 1551 (2000).
- [66] S. Bosi, T. Da Ros, S. Castellano, E. Banfi, M. Prato, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10, 1043 (2000).
- [67] M. Bergamin, T. Da Ros, G. Spalluto, A. Boutorine, M. Prato, *Chem. Commun.* 17, (2001).
- [68] A. M. Casse, W. A. Scrivens, J. M. Tour, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 1528 (1998).
- [69] A. Hirsch, *Adv. Mater.* 5, 859 (1993).
- [70] M. Prato, *J. Mater. Chem.* 7, 1097 (1997).
- [71] Z. Zhang, H. Li, B. Qi, D. Chi, Z. Jin, Z. Qi, J. Hou, Y. Li, J. Wang. *J. Mater. Chem. A.* 1, 9624 (2013).
- [72] C. A. Mirkin, W. B. Caldwell, *Tetrahedron*, 52, 5113 (1996).
- [73] J. A. Chupa, S. Xu, R. F. Fischetti, R. M. Strongin, J. P. McCauley, A. B. Smith, J. K. Blasie, L. J. Peticolas, J. C. Bean, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 4383 (1993).
- [74] X. Shi, W. B. Caldwell, K. Chen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 11598 (1994).
- [75] T. Breuer, G. Witte, *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 9740 (2013).
- [76] P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, M. Walter, K. Müllen, *J. Org. Chem.* 60, 3307 (1995).
- [77] R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 4093 (1995).
- [78] Y. Nakamura, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2351 (1995).
- [79] P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. Macpherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* 60, 537 (1994).
- [80] T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.* 36, 7971 (1995).
- [81] T. G. Linssen, K. Dürr, A. Hirsch, M. Hanack, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 103 (1995).
- [82] F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 781 (1995).
- [83] H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G. Seely, L. Sereno, J. Chessa de Silber, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* 62, 1009 (1995).



- [84] M. Maggini, A. Karlsson, G. Scorrano, G. Sandonà, G. Farnia, M. Prato, *J. Chem. Soc.* 589 (1994).
- [85] X. Sun, S. Vélez, A. Atxabal, A. Bedoya-Pinto, S. Parui, X. Zhu, R. Llopis, *Science*, 357, 677 (2017).
- [86] T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, 79, 736 (1996).
- [87] S. Ravaine, F. Vicentini, M. Mauzac, P. Delhaes, *New J. Chem.* 19, 1 (1995).
- [88] I. J. Ramirez-Calera, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, M. I. Chavez-Uribe, V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, *Appl. Surf. Sci.* 328, 45 (2015).
- [89] L. V. Henao-Holguin, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, E. V. Basiuk, M. Rivera, V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16, 6173 (2016).
- [90] P. D. Croucher, P. J. Nichols, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 279 (1999).
- [91] <https://iupac.org/greeniupac2016/>
- [92] E. Weber, V. Fritz, A.K. Burrell, *Macrocycles*. Vol. 161. Springer Verlag, (1992).
- [93] H. Michio, *Crown compounds: their characteristics and applications* Vol. 12. Elsevier Science Ltd, (1982).
- [94] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2495 (1967).
- [95] G. W. Gokel, L. J. Barbour, S. L. De Wall, E. S. Meadows, *Coord. Chem. Rev.* 222, 127 (2001).
- [96] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* 104, 2723 (2004).
- [97] J. A. H. Mac Bridge, *Second Supplements to the Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. 4, Elsevier, 2^a. Ed. Amsterdam (2001).
- [98] R. Murry, J. R. Colt, G.E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* 97, 4954 (1993)
- [99] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8127 (1977).
- [100] A. K. Rappe, C. L. Casewit, *Molecular mechanics across chemistry*, University Science Books, USA, 1997.
- [101] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: Theories and models* 2^a Ed, John Wiley & Sons, USA (2004).
- [102] U. Burkert, N. L. Allinger, *Am. Chem. Soc. Monograph* 177 (1982).
- [103] R. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: New York, (1989).
- [104] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864 (1964).
- [105] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).



- [106] F. Contreras-Torres, E. Basiuk, V. Basiuk, V. Meza-Laguna, T. Gromovoy, *J. Phys. Chem. A*, 116, 1663 (2012).
- [107] J. Perdew, S. Kurth, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer Verlag: Berlin Heidelberg (2003).
- [108] (a) R. Jones, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 55, 107 (1985). (b) O. Gunnarsson, R. Jones, *Phys. Rev. B*, 31, 7588 (1985).
- [109] J. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23, 5048 (1981).
- [110] N. Handy, *The molecular physics lecture: (i) Density functional theory, (ii) Quantum Monte Carlo*; Taylor & Francis Group, (2004).
- [111] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Chemistry*, Springer, (2014).
- [112] G. P. Miller, J. Briggs, J. Mack, P. A. Lord, M. M. Olmstead, A. L. Balch. *Org. Lett.* 5, 22 (2003).
- [113] T. Lin, W. Zhang, J. Huang, C. He, *J. Phys. Chem. B*, 109, 28 (2005).
- [114] B. E. Douglas, *Inorganic Syntheses* Vol. XVIII, Wiley & Sons, Inc. (1987)