



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

no digitalizado 39

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES A PARTIR DE FULLERENO
C₆₀ CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA

INFORME
(MODALIDAD CONOCIMIENTOS GENERALES)
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS
Y DESARROLLO TECNOLÓGICO



BIBLIOTECA

PRESENTA

DAYANARA CRUZ TAPIA



TUTOR: DR. JOSÉ SANIGER BLESA AÑO: 2006





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Un sincero agradecimiento

Al Dr, José Manuel Saniger Blesa, por la dirección de este trabajo.

Al Dr. Marcos Martínez García y la Dra. Elena Golovataya Dzhymbéeva, por toda la asesoría, ayuda y apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A la planta de técnicos académicos del Instituto de Química Eréndira García, María del Rocío Patiño, Hector Ríos, Luis Velasco, María de las Nieves Zavala y Javier Pérez por su enorme apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) y al Instituto de Química de la UNAM por las Facilidades Brindadas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), registro No. 145135, por que con su apoyo hizo posible el desarrollo de este trabajo.

A la Dirección de Estudios de Posgrado (Programa de Becas Nacionales para estudios de posgrado) OF DGEP/SAP/PBN/2223/2000, que con su apoyo hizo posible el desarrollo de este trabajo.


A mis Padres y Hermanos.

A mis Amigos Roberto Contreras Barba, Esther Mata Zamora, Alejandro Solano y Ariadna Garza.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo.



INDICE

	CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	PÁGINAS
INTRODUCCIÓN		1
1. ANTECEDENTES		2
1.1. MATERIALES DE CARBONO		2
1.2. FULLERENOS		2
1.3. METODOS DE OBTENCIÓN DE FULLERENOS		2
1.4. METODOS DE PURIFICACIÓN		4
1.5. MODIFICACIONES DE FULLERENOS		4
1.6. IMPORTANCIA Y APLICACIONES DE LOS FULLERENOS FUNCIONALIZADOS		7
2. PARTE EXPERIMENTAL		8
2.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO		8
2.2. OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN		8
2.3. METODOLOGIA		8
2.3.1. PURIFICACION DE FULLERENOS		8
2.3.2. REACCIÓN DE C ₆₀ CON DIBROMOMALONATO DE DIETILO		9
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		9
3.1. PURIFICACIÓN DEL C ₆₀		9
3.2. REACCIÓN DE C ₆₀ CON DIBROMOMALONATO DE DIETILO		11
3.2.1. COMPUESTO 1. (MONOADICIÓN DEL MALONATO DE DIETILO)		11
3.2.2. COMPUESTO 2		13
3.2.3. COMPUESTO 3		14
3.2.4. COMPUESTO 4. (DOBLEADICIÓN DE MALONATO DE DIETILO)		15
3.2.5. COMPUESTO 5. (TRIPLE ADICIÓN DE MALONATO DE DIETILO)		16
3.3. PROPUESTA DEL MECANISMO DE REACCIÓN		17
3.4. PRUEBAS DE ACTIVIDAD BIOLÓGICA		18
4. CONCLUSIONES		19
BIBLIOGRAFÍA		19
APÉNDICES		21



INTRODUCCIÓN

El estudio de los fullerenos (C_{60}) en los últimos años se ha vuelto uno de los temas científicos más interesantes debido a que constituyen una nueva fase alotrópica del carbono puro descubierta en 1985 por Kroto¹.

El nombre de fullerenos se le asignó a toda la familia de moléculas de carbono que tienen estructura parecida a jaulas de carbono cerrada. Uno de los miembros más representativos de esta familia es el C_{60} , que se caracteriza por ser una molécula con una estructura de muy alta simetría, con forma de icosaedro regular truncado¹⁻³. Esta estructura geométrica era conocida ya desde hace mucho tiempo, Da Vinci tenía un boceto de ella, y antes de ser descubierta en la tierra ya se había identificado en espectros de Infrarrojo y Ultravioleta de estrellas rojas del espacio exterior^{1,4}.

En sus principios se le dio el nombre de futbolesos debido a su gran parecido con una pelota de fútbol^{1,4-5}, aunque posteriormente se denominaron oficialmente fullerenos en honor al arquitecto R. Buckminster Fuller.

La molécula de C_{60} por si sola ha mostrado propiedades químicas, físicas y biológicas muy interesantes, como la superconducción⁶⁻⁸ su posible actividad anti VIH⁹⁻¹¹, entre otras.

En esta molécula tridimensional se pueden llevar acabo diversas modificaciones tanto en su estructura interna como externa, al adherirle diversos grupos funcionales obteniendo derivados con nuevas propiedades físicas químicas y biológicas, y con aplicaciones potenciales de gran interés en las diferentes áreas de la ciencia.

Como se ve, este campo es relativamente nuevo, hay muchas cosas que hacer y entender, es por eso que en el presente trabajo se tuvo interés en estudiar diversos aspectos básicos de la química del C_{60} partiendo de su purificación, y posterior funcionalización, para contribuir al entendimiento de esta nueva forma del carbono y desarrollar las metodologías básicas que permitan a futuro obtener nuevos materiales con aplicaciones prácticas.

Para tal fin el trabajo se ordenó de en cuatro partes, en la parte 1 se presentan los antecedentes, en la parte 2 la parte experimental, posteriormente en la parte 3 los resultados y discusión, y finalmente en parte 4 las conclusiones.



1. ANTECEDENTES

1.1 MATERIALES DE CARBONO

Durante muchos años el carbono puro se conoció sólo en sus formas alotrópicas de grafito y diamante, como se observa en el diagrama de fases del carbono ver figura 1.

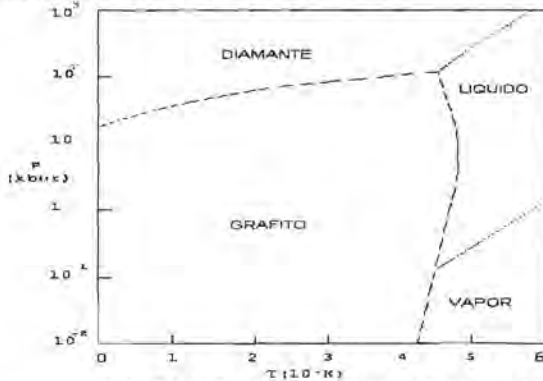


FIGURA 1. Diagrama de Fases del carbono³

El grafito se caracteriza por ser un material de color negro, blando y un lubricante excelente, en contraste el diamante es transparente y muy duro, por lo que debe esperarse que sus átomos estén unidos fijamente (ver figura 2).

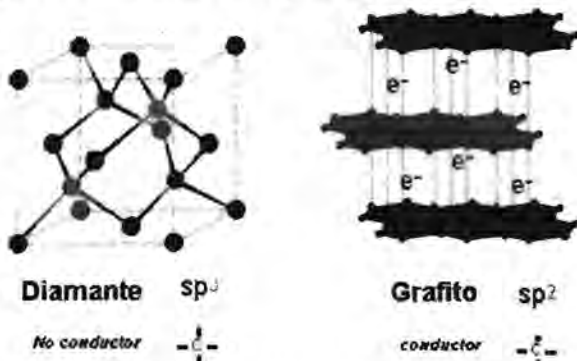


Figura 2. Arreglo geométricos del grafito y el diamante

En el diamante tenemos que cada átomo se encuentra rodeado tetraédricamente por los otros átomos de carbono de la red cristalina, asociándose a través de 4 enlaces sigma (SP^3) a lo largo de toda la red para dar un arreglo periódico (en tres dimensiones), estos enlaces son covalentes, son enlaces muy fuertes, por lo que es necesario invertir mucha energía para romperlos, lo cual explica su alta dureza. Puesto que todos los electrones de valencia contribuyen al enlace covalente (ver figura 3) no están libres para emigrar a través del cristal y así, el diamante es un conductor pobre (aislante) con una banda gap de 5.48 eV.



Figura 3. Hibridación sp^3 del diamante

Por otra parte, en el grafito los átomos de carbono están distribuidos en forma de capas paralelas (estructura laminar en dos dimensiones), en cada una de las capas, las uniones entre los átomos de carbono son covalentes (SP^2). Las capas paralelas están separadas entre sí mucho más de lo que se separan entre sí los átomos de una misma capa, lo que origina que no exista un enlace químico formal entre capas y estas interaccionen entre sí a través de enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals e interacciones π). Debido a esta unión tan débil entre las capas atómicas del grafito, los deslizamientos de unas frente a otras ocurre sin gran esfuerzo, y de ahí su capacidad lubricante, su uso en lapiceros y su utilidad como conductor (ver figura 4).



Figura 4. Hibridación sp^2 del grafito

Estos dos alotropos a pesar de estar constituidas de un solo elemento presentan propiedades muy diferentes como lo muestra la tabla siguiente:

PROPIEDADES	DIAMANTE	GRAFITO alfa y beta
Densidad (en g/cm^3) a 25 °C	3.514	=2.266
Dureza (Escala de Mohs *)	10	<1
Resistencia Eléctrica (en ohm * cm) a 298	= e^{15}	= e^{-4}
Df Ho 298 (kJ/mol);	1.90	0 Estado normal de referencia
Df Go 298 (kJ/mol);	2.90	0 Estado normal de referencia

Tabla 1. Propiedades del diamante y grafito

En nuestros días, el diamante y el grafito siguen teniendo propiedades y usos importantes por sus aplicaciones como materiales de carbono aunque ya no son las únicas estructuras de carbono que se conocen, actualmente se han descubierto otras estructuras de carbono como los listones de grafito, los racimos de carbono dopados, la carbolite y los compuestos de intercalación del grafito que se han empleado como nuevos materiales de carbono¹²⁻¹³. De entre estas podemos mencionar que los racimos de carbono presentan interés científico por sus enlaces libres y la capacidad de estos enlaces para atrapar especies que pueden ser usadas en la fabricación de baterías de carbono. También podemos mencionar a las carbinas que son otros compuestos similares al grafito y que se ha demostrado su presencia en meteoritos, pero de las cuales desafortunadamente se tiene muy poca información.

En las dos últimas décadas se han descubierto dos nuevas fases de carbono puro: los fullerenos¹ y los nanotubos de carbono¹⁴. Ambas fases de inmediato despertaron gran interés entre los investigadores por sus posibles aplicaciones derivadas de las propiedades químicas, físicas y biológicas. Estas propiedades pueden ser modificadas químicamente al introducir grupos sustituyentes tanto en la superficie de los fullerenos o bien en su cavidad.

1.2. FULLERENOS

El descubrimiento de los fullerenos es reciente, pero la posibilidad de que existieran compuestos con su estructura se propuso desde los años setenta en Japón^{3,5}. Sin embargo su descubrimiento se llevó a cabo en 1985¹.

En ese año Robert F. Curl, Harold W. Kroto y Richard E. Smalley descubrieron esta nueva estructura del carbono, cuando evaporaban pequeñas cantidades de grafito en vacío, con lo cual pretendían generar pequeños fragmentos moleculares (cadenas cortas de carbono) y así correlacionar sus espectros con los encontrados en el polvo intergaláctico. En dichos estudios el grafito se evaporó en vacío aplicando un rayo láser y las especies resultantes se estudiaron en un espectrómetro de masas, el cual permitió conocer las distribuciones de las masas de los fragmentos formados. Al cambiar la atmósfera y usar helio como atmósfera de reacción observaron que en los fragmentos resultantes se presentaba siempre una especie molecular que era la más abundante, estable y estaba formada por 60 carbonos. Posteriormente se sugirió que esta molécula con 60 átomos de carbono C_{60} tuviera una estructura de jaula de icosaedro truncada, es decir de un poliedro con 20 superficies hexagonales y 12 pentagonales. El diseño del balón de fútbol europeo tiene exactamente esta estructura, de la misma forma que el domo

geodésico diseñado por el arquitecto norteamericano R. Buckminster Fuller para la exhibición mundial de Montreal en 1967. Por esta razón los investigadores nombraron a la nueva estructura descubierta primero futboleno y más tarde Buckminsterfullereno o simplemente Buckyball (figura 5), ya que el nombre de fullereno se le dio a toda la familia de moléculas de carbono que presentan estructuras parecidas a jaulas de carbono cerradas^{3,4}.



Figura 5. Estructura del fullereno C_{60}

En general los fullerenos, se caracterizan por ser moléculas con átomos arreglados en capas cerradas pudiendo variar el número de átomos de carbono en cada una de estas capas.

La estructura icosaédrica del C_{60} fue comprobada primero por RMN de ^{13}C en donde se observa una sola señal para los 60 átomos de carbono¹⁵ en 142.5 ppm, lo que demuestra la alta simetría del fullereno. No obstante fue hasta 1990, cuando se logró confirmar su estructura con la ayuda de la difracción de rayos-X^{4,16-17}. Los valores de las distancias interatómicas resultaron ser de 1.38Å para C-C dentro de un hexágono y de 1.43Å entre C-C de un hexágono y un pentágono. El esqueleto del C_{60} tiene un diámetro de 10Å por lo que se cree que hay una cavidad interna de 7Å, espacio más que suficientes para acomodar uno o varios átomos, con esto se consideró pueden prepararse derivados del C_{60} tanto endohedrales como exohedrales.

El diagrama de orbitales moleculares de C_{60} está representado por la siguiente figura:

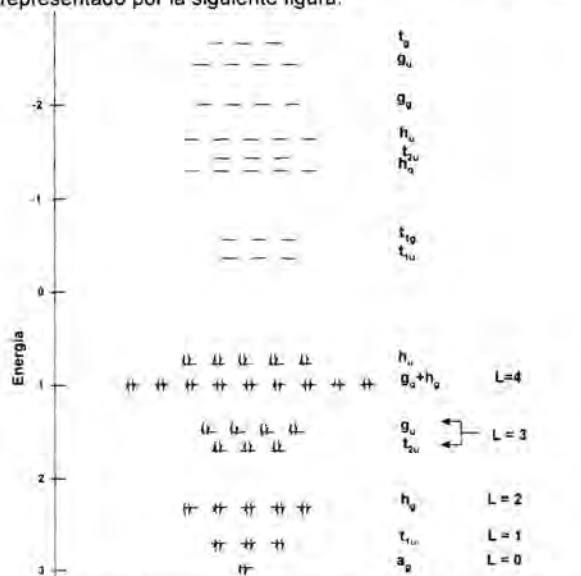


Figura 6. Diagrama de Orbitales Moleculares para el C_{60}

Como se observa en esta figura el orbital LUMO es triplemente degenerado, lo cual predice que el C_{60} pueda tener un carácter aceptor de electrones. Actualmente dicho carácter ha podido ser verificado gracias a la preparación macroscópica de los fullerenos.

El C_{60} pertenece a una familia de moléculas con esqueleto de carbono en forma de jaula cerrada, toda esta familia recibe el nombre de fullerenos y se caracteriza por tener 12 pentágonos (número requerido para cerrar sobre sí misma una red plana hexagonal) y un número variable de hexágonos,

se ha encontrado que entre mayor peso molecular tenga un fullereno los rendimientos obtenidos en la síntesis disminuyen y se requieren separaciones más tediosas por HPLC. También se cree que los fullerenos gigantes podrían tener una estructura de muñeca rusa, en los que cada esqueleto de carbono estaría dentro de otro esqueleto más grande¹⁸.

1.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE FULLERENOS

En 1990 los físicos W. Kratschmer y Dr. Huffman⁴ obtuvieron por primera vez cantidades aislables de C_{60} a partir de la descarga de un arco voltaico entre dos barras de grafito en atmósfera de helio (100 mm Hg). Extrajeron el carbón condensado que se formó, con un disolvente orgánico (benceno o tolueno), obteniendo con esto una mezcla de C_{80} y C_{70} , donde el C_{60} se encontró en mayor proporción, la figura 7 muestra uno de los equipos con los cuales se obtiene fullereno.

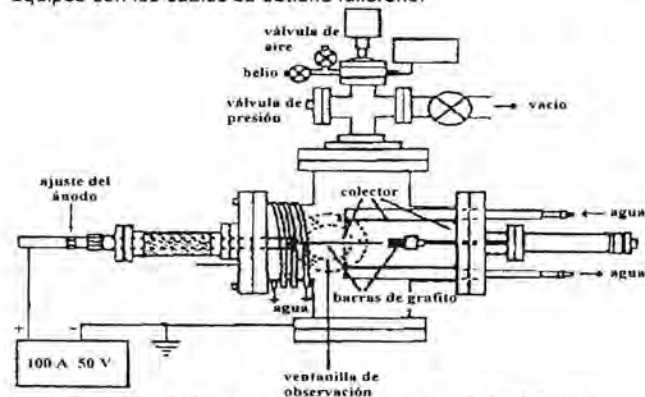


Figura 7. Evaporador de grafito para producir el fullereno

Es interesante ver que aunque este método en sus diversas variantes (síntesis de arco eléctrico de contacto de Smalley¹⁹, método de arco eléctrico de contacto con alimentación de grafito por gravedad²⁰, y método de arco eléctrico de electrodos separados²¹) es uno de los más usados para la síntesis de Fullerenos, no es el único, y hay otros métodos que también son empleados para este fin como son: la evaporación de grafito con láser pulsado^{22,23} (aquí se coloca el grafito en un tubo de cuarzo y se calienta hasta 1200 °C Este calentamiento evita la rápida condensación de carbono, que originaba fullerenos gigantes Durante la vaporización, el blanco de grafito es rotado a 2 RPM, para lograr una superficie más uniforme y reproducible en donde el láser incide. Se usa como acarreador gas Ar o He a una presión de varios cientos de torr para limpiar el carbono de los fullerenos producidos y llevarlos a la salida del tubo de cuarzo. La ventaja de este método es el tiempo de separación entre el evento de la vaporización y la subsecuente condensación. El rendimiento del fullereno es aproximadamente de 40 %. La fuente de carbono, puede ser carbón puro para producir fullerenos o puede contener otros materiales como el nitruro de boro para obtener fullerenos modificados o dopados: Desafortunadamente aunque la vaporización del grafito con láser pulsado es muy eficiente a nivel de laboratorio, no se puede hacer una producción a gran escala debido al costo de una instalación de láser), otro es la evaporación directa de grafito con energía solar focalizada^{24,25} (en este la luz solar es colectada por espejos parabólicos y concentrada en una varilla de grafito, Flamant G y col.²⁵ en 2004, reportaron un equipo optimizado para la síntesis de fullerenos en un reactor solar, operado a 50 kW. EL rendimiento de los fullerenos fue estudiado en función de un gas búfer (helio y argón) en un intervalo de presiones de 80 – 500 hPa. Se obtuvo un rendimiento de 13.5 % con helio a 450 hPa y 10 m³/h). Otro método más es el de calentamiento inductivo de carbón²⁶ (en este Peters y Jansen producen fullerenos a partir de un calentamiento directo inductivo de una muestra de carbono. El carbono se evapora al ser colocado en un soporte de nitruro de boro colocado en un tubo aislado de nitruro de boro. La evaporación térmica se hace a 2700 °C bajo una corriente de helio de 113 torr en un horno de radio frecuencia de 500 kHz con 15 kW de potencia. Después de 10 minutos 1 g de hollín se colecta en las paredes del tubo de cuarzo conteniendo de 80 – 120 mg de fullerenos. El porcentaje de

fullerenos de alto peso molecular (C_{70} , C_{76} , C_{78} ... C_{90}) fue más grande que en un arco eléctrico. La principal ventaja de este método es la temperatura de evaporación del grafito a 2700 °C). Otro método adicional es el de combustión de hidrocarburos²⁷⁻²⁸ (Howard y col. estudiaron flamas laminares benceno/oxígeno/argón operadas a diferentes presiones, temperaturas y relaciones benceno/oxígeno. Los productos principales fueron el hollín, fullerenos e hidrocarburos poliaromáticos. El rendimiento de los fullerenos, tanto como la relación de C_{80}/C_{70} dependieron de las condiciones de operación. La cantidad de C_{80} y C_{70} producidos bajo condiciones diferentes de flama esta en el intervalo de 0.003 - 9 %). Finalmente se encuentra el método de síntesis de fullerenos mediante química rotacional^{30,31} (en este Scott y col. sintetizaron cantidades aislables de fullereno C_{60} , en 12 etapas usando materiales precursores comercialmente disponibles, empleando métodos de química rotacional. Los precursores fueron compuestos aromáticos policíclicos sustituidos con cloro, los cuales se colocaron en un equipo de pirólisis a vacío y 1100 °C (sin necesidad de evaporar grafito). Este método es altamente selectivo, ya que no se producen fullerenos C_{70} ni fullerenos de alto peso molecular. Cada una de las etapas en la síntesis secuencial es un método convencional de laboratorio).

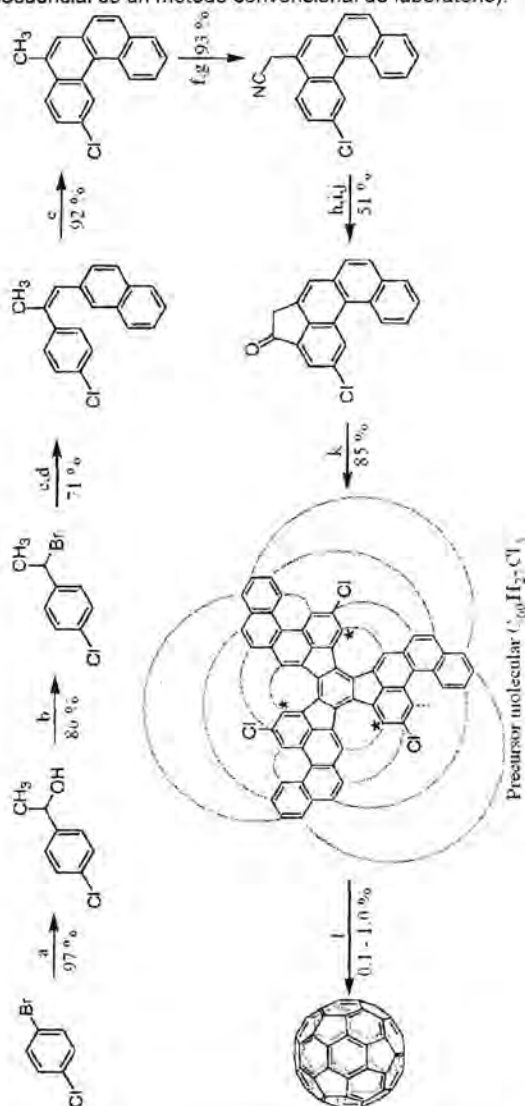


Figura 8 Ruta de síntesis del fullereno por química Rotacional

Como se mencionó anteriormente los fullerenos se sintetizan usualmente con una descarga entre dos electrodos de grafito a una presión de gas He de aproximadamente 200 torr. El calor generado entre los electrodos de carbón evaporado forma hollín y fullerenos. Típicamente de esta técnica se obtienen

rendimientos de $\approx 15\%$ de fullerenos, $\approx 13\%$ de C_{60} y $\approx 2\%$ de C_{70} . Los fullerenos se extraen y se separan de acuerdo a su masa, tamaño o forma, usando técnicas tales como la cromatografía líquida y un disolvente como el tolueno. Se han desarrollado diferentes condiciones experimentales para sintetizar y purificar los fullerenos dependiendo de la distribución de masa deseada, así como de la pureza y el costo¹.

1.4 MÉTODOS DE PURIFICACIÓN

A pesar del gran número de trabajos realizados y publicados, los fullerenos son aún materia de intenso estudio, esto se debe a dos factores principalmente, uno porque es una familia descubierta recientemente con un gran potencial de aplicaciones y la segunda por los problemas que presentan de solubilidad y pureza; es por esta razón que la implementación de métodos para la separación y purificación de fullerenos y sus derivados es de gran importancia. Entre los métodos de separación más usados se encuentran las separaciones cromatográficas^{2,3,32-36} que son procedimientos que usan grandes cantidades de disolventes, lo cual es muy costoso y generalmente aplicable sólo a cantidades pequeñas. Esta técnica se basa en el paso de la fase móvil a través de una fase estacionaria. La cromatografía líquida generalmente permite la separación de los fullerenos de acuerdo a sus pesos moleculares. Otro de los métodos comúnmente usados es la sublimación^{2,3, 37-40}, proceso que aprovecha las diferentes temperaturas de sublimación del C_{60} y de los fullerenos superiores. Para esto se emplea un sistema de vacío con presiones de $10^{-5} - 10^{-6}$ torr, lo que permite la separación de diferentes especies de fullerenos, mediante la formación de los vapores de cada especie molecular al llegar a su temperatura de sublimación que oscila entre 600 y 800 °C dependiendo del peso molecular.

Existe otro método de purificación reportado por Rotello⁴¹, en donde se lleva a cabo una reacción Diels-Alder con dienos soportados en sílice. Esta reacción ocurre a temperatura ambiente y los fullerenos C_{60} se liberan al calentar la muestra.

Un método alternativo de purificación es usando carbón activado, recientemente Komatsu y col.⁴² publicaron este método aquí la técnica consiste en filtrar el extracto de fullereno a través de una capa de carbón activado. De las marcas de carbonos usados (en forma de polvo), se observó que el carbón TS fue el más eficiente para la purificación, dando un alto rendimiento de fullereno C_{60} usando una cantidad relativamente pequeña de eluyente.

Finalmente entre otros métodos de purificación también se encuentran las separaciones por reacciones de complejación⁴³. Un ejemplo es la complejación diferencial basada en interacciones huésped-anfitrión con calixarenos y otro, el que se desarrolló en este trabajo usando una complejación diferencial de C_{80} y C_{70} con un ácido de Lewis, $AlCl_3$.

1.5.-MODIFICACIONES DE FULLERENOS

Desde el descubrimiento y producción de grandes cantidades de fullerenos C_{60} y C_{70} , en 1990 se han realizado esfuerzos por modificar a estos nuevos alótropos del carbono, esto se debe al gran interés que se tiene en la obtención de nuevos materiales superconductores orgánicos a partir de fullerenos. Un ejemplo de estos son los superconductores obtenidos por la codeposición de C_{60} con metales alcalinos y alcalinotérreos que da lugar a la formación de superconductores sólidos^{6,44}.

Por otro lado, la funcionalización del C_{60} es muy atractiva desde el punto de vista de la química ya que este compuesto presenta una estructura especial sobre la cual se puede jugar en tres dimensiones⁴⁵. En química de coordinación⁴⁶, el C_{60} reacciona formando complejos del tipo η^2 y en química orgánica actúa como olefina deficiente en electrones⁴⁵. Su

reactividad se describe por un carácter electrofílico y dieno/dipolarofílico. El esqueleto de C_{60} presenta múltiples sitios reactivos indiferenciables, por lo que potencialmente se puede obtener productos de multiadición difícilmente separables. Un método para obtener productos de adición selectiva es el uso de aniones del C_{60} como intermediarios de reacción, dando productos de n -adición donde n es la carga del anión.

Para poder entender el comportamiento y reactividad química del C_{60} esta molécula se ha tratado como si fuera un rearrreglo octaédrico formado por seis unidades de piracilina²⁻³, en donde cada unidad de piracilina (figura 9) contiene dos pentágonos, dos hexágonos y un doble enlace reactivo localizado en el centro de cada unidad; de la misma forma que un fullereno.



Figura 9. Distribución de hexágonos y pentágonos en el fullereno C_{60} . (La unidad de piracilina se marca con un trazo más grueso)

Por otro lado se ha reportado^{2-3,45} que los dobles enlaces de C_{60} frecuentemente se clasifican como si fueran alquenos y su comportamiento es similar al de los poli alquenos deficientes de electrones $-(RC=CR)_n-$, donde R representa un grupo alquilo, hidrógeno o un grupo aromático. La mayoría de los investigadores no confieren un carácter aromático al fullereno, a pesar de ser un anillo con enlaces simples y dobles alternados que podrían resonar, esta carencia de aromaticidad se atribuye a la presencia de los pentágonos con enlaces simples, quienes obligan a los dobles enlaces a estar localizados en sitios específicos, a diferencia de una molécula aromática como el benceno, en la cual los electrones π en el doble enlace están deslocalizados alrededor del anillo hexagonal.

En general los fullerenos se clasifican como electroattractores^{2-3,45} (electrófilos), es por eso que las reacciones con especies donadoras de electrones (nucleófilos) se ven favorecidas, permitiendo que el C_{60} sea fácilmente reducido (acepte electrones del nucleófilo), y en consecuencia se le considere como un agente oxidante suave.

Como se comentó anteriormente la alta afinidad electrónica del C_{60} hace que éste tienda a reducirse. La carga electrónica se transfiere al fullereno, dirigiendo la formación de un anión C_{60}^{n-} , o, en forma más general, generando alta densidad de carga electrónica en el fullereno.

El efecto de la adición de un electrón a una unidad de piracilina del C_{60} , se propone como la adición del sexto electrón π al anillo pentagonal³ (introduciendo la carga total de un e^- en el anillo), dando lugar con esto a un radical aromático ciclopentadienil (figura 10) dentro de la unidad de piracilina.

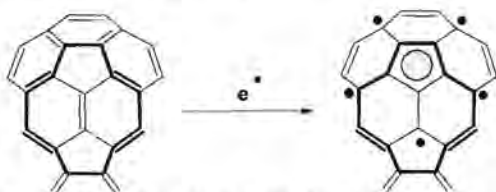


Figura 10. Efecto de adición de un electrón a una unidad de piracilina de un fullereno para dar un anillo aromático pentagonal

Como consecuencia de todas estas propiedades podemos encontrar en el C_{60} diversos mecanismos de reacción, como son reducciones, oxidaciones, sustituciones y formación

de radicales. A continuación se mencionarán sólo algunos ejemplos donde intervienen estos mecanismos para la formación de diversos derivados del C_{60} .

Algunas reacciones de reducción del C_{60} de gran importancia para mediciones físicas en el estado sólido han sido hechas mediante la adición con metales alcalinos para estudiar la superconductividad^{6,8}. Otro ejemplo de reacciones de reducción, es la adición de un complejo de transferencia de carga TDAE (tetrakis-dimetilamino-etileno), para formar un compuesto magnético. La facilidad de reducción de estas moléculas es lo que les ha permitido ser hidrogenadas o alquiladas, en estos procesos se propone la formación del C_{60} como intermediario de reacción en la ruta sintética.

Por otra parte también se ha observado que el C_{60} puede sufrir un proceso de oxidación³ pero en una proporción muchísimo menor en comparación con la reducción. El término oxidación se refiere en este caso a la reacción química que convierte la especie C_{60} neutra, en el catión C_{60}^+ , que puede formarse por la oxidación del C_{60} con XeF_2 o en una reacción con un superácido fuerte (mezcla del ácido fluorosulfónico y pentafluoruro de antimonio $HSO_3F : SbF_5$).

El catión C_{60}^+ reacciona con diferente nucleófilos (electrodonadores) para producir una gran variedad de productos de adición, probablemente a través de un mecanismo en el cual los carbocationes actúan como intermediarios. En estas reacciones se llevan a cabo múltiples uniones de los aductos por medio de continuas transferencias de carga positiva de un átomo de carbono de un doble enlace a otro átomo de carbono en un doble enlace diferente.

También es importante mencionar que el C_{60} sufre reacciones de sustitución^{3,47}, esta reacción de sustitución ocurre en derivados de C_{60} que contienen un grupo adicional. Por ejemplo, el K_6C_{60} reacciona con el CH_3I para generar $(CH_3)_6C_{60}$ aquí el potasio es sustituido por los grupos metilos. Se pueden preparar gran cantidad de derivados de C_{60} por sustitución nucleofílica (donación de electrones) a partir de un C_{60} sustituido; por ejemplo los derivados fluorados reaccionan fuertemente con nucleófilos potentes como las aminas o débiles como el ácido acético para producir aductos de C_{60} que contengan grupos oxígeno o nitrógeno.

Con respecto al comportamiento de C_{60} con radicales libres³, la reacción de un grupo radical con C_{60} proporciona un derivado (ejemplo $C_{60} + nR^{\cdot} \rightarrow (C_{60}R)^{\cdot}$, donde la unión del grupo funcional está en un sitio y el electrón desapareado está en otro. La alta electrofilicidad del C_{60} le hace altamente reactivo hacia la adición de radicales libres. En general las reacciones que involucran radicales libres originan la formación de productos de adición, como en el caso de C_{60} hidrogenado o alquilado, o la formación de radicales libres altamente estables como en el caso de adición de radicales bencil al C_{60} .

La importancia de entender el comportamiento químico y reactividad de estas moléculas permite llevar a cabo reacciones químicas dirigidas a funcionalizar los fullerenos, adhiriendo con estos nuevos grupos químicos para alterar una propiedad química o física específica.

A continuación se muestra un esquema general de las reacciones que se han reportado para el C_{60} .

De acuerdo con este esquema, las reacciones del C_{60} pueden agruparse en tres tipos:

- 1) El primer grupo comprende derivados de la hidrogenación, alquilación y halogenación de C_{60} . Estas reacciones dan como resultado un enlace covalente entre el C_{60} y el aducto.

Entre las más comunes se encuentran la reducción de Birch¹⁹, en la cual el C_{60} se reduce con Li en presencia de t-butanol y forma el monoanión $C_{60}^{\cdot-}$, al cual se adhiere el hidrógeno dando lugar al $C_{60}H_{36}$. La hidrogenación total el $C_{60}H_{60}$, con Ag en

una solución de KOH, la importancia de los derivados $C_{60}H_x$, se debe a las aplicaciones que estos puedan tener en las baterías electroquímicas.

En cuanto a la alquilación³ la molécula neutra de C_{60} no reacciona directamente con el grupo alquil (C_nH_{2n+1}). Para promover la reacción con estas especies electrófilas, es necesario reducir el C_{60} a su anión, para esto se utilizan haluros de alquilo tales como CH_3I para generar C_{60} metilado y KI como subproducto.

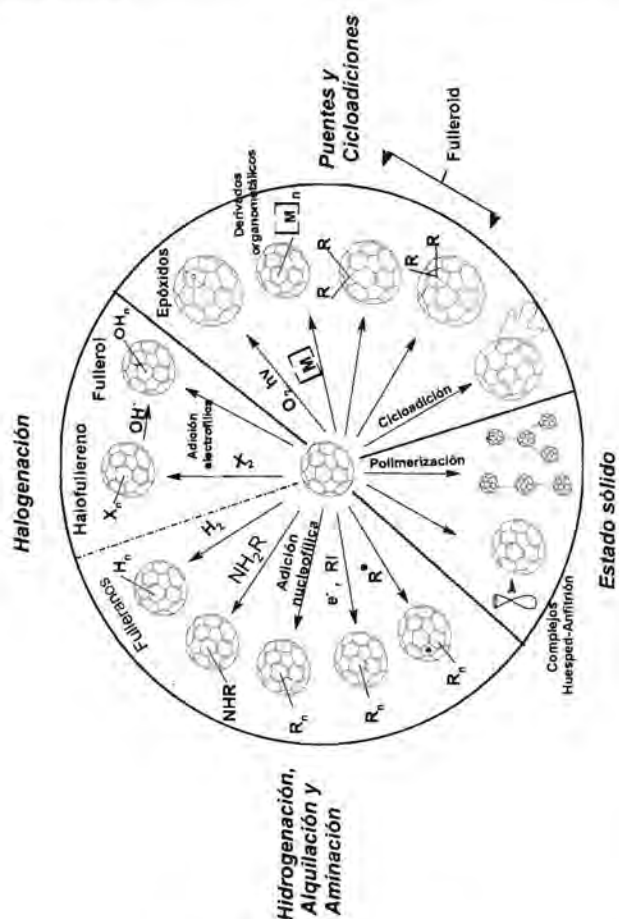


Figura 11. Derivados del fullereno

En el caso de la aminación⁴⁸, la adición de un grupo amino a C_{60} se lleva a cabo via una reacción de adición nucleofílica. La primera etapa en la adición es la formación de un enlace simple C-N del grupo amino a uno de los carbonos de los enlaces reactivos (C=C) del fullereno, al carbono adyacente a este enlace se une un hidrógeno, formando un enlace C-H, como se muestra en la figura 12.

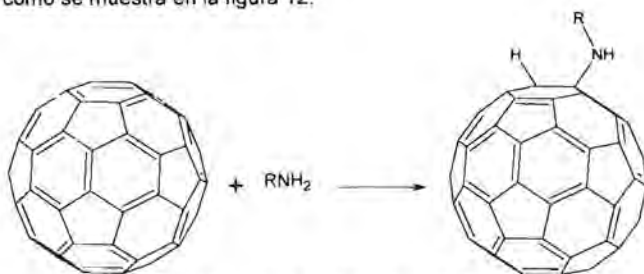


Figura 12. Reacción de aminación del fullereno C_{60}

Con las halogenaciones^{3,49-51} se busca generar especies $C_{60}X_n$ (donde $X = Br, Cl$ y F), en estas reacciones el halógeno se une a un átomo de carbono en el fullereno por un enlace covalente. La mayor reactividad se presenta con el flúor

dando lugar a especies fluoradas tales como $C_{60}F_{36}$ y eventualmente $C_{60}F_{60}$; esta última reviste cierta importancia debido a que por su analogía con el teflón se espera que tenga propiedades lubricantes. La cloración y bromación de C_{60} y C_{70} se llevan a cabo solo parcialmente, calentando el C_{60} en Cl_2 gaseoso a $250^\circ C$ por 5 horas se produce un máximo de captación de 24 átomos de cloro en el esqueleto de fullerenos. Por otro lado la bromación del C_{60} se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 20 a $55^\circ C$, obteniéndose especies como $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$ y $C_{60}Br_{24}$.

- 2) Este grupo comprende a las reacciones que dan lugar a derivados asociados con el estado sólido, tales como los polímeros, sólidos huésped-anfitrión o caltratos y compuestos de intercalación.

Dentro de este grupo se encuentran los fullerenos llamados fulleritos⁵² que pueden ser obtenidos por tres diferentes rutas de dopaje: endohedral, por sustitución y exohedral.

En el dopaje endohedral se adicionan tierras raras, o iones de metales alcalinos o alcalinotérreos en el interior de la molécula de C_{60} . Estos derivados se obtienen durante la síntesis del fullereno, es decir, "in situ", ya que si esto se realizara cuando el fullereno está completamente formado los átomos dopantes no podrían penetrar la caja de fullereno cuando ya está completamente formada. Los fullerenos endohedrales se sintetizan vaporizando barras de grafito dopadas con óxidos metálicos o con metales. Debido a que es sumamente baja la probabilidad de que en el plasma de reacción se introduzca un átomo metálico en la cavidad del fullereno, esto hace que los rendimientos en la síntesis de fullerenos endohedrales sean muy bajos.

Smalley desarrolló una nomenclatura específica para estos compuestos, donde el símbolo @ significa dentro, así $La@C_{60}$ describe un compuesto donde cada molécula del C_{60} contiene un átomo de lantano o $Y_2@C_{82}$ que denota dos átomos de itrio dentro del C_{82} .

El segundo método de dopaje es la sustitución³ de una impureza por un átomo de carbono en la superficie de una molécula de fullereno, debido a la distancia tan pequeña carbón-carbono en el fullereno (1.44 Å), la única especie que podría sustituir un átomo de carbono en la caja del fullereno sería el boro, hay también algunas discusiones sobre la posibilidad de dopar con nitrógeno, lo cual podría facilitarse por la curvatura de la esfera del fullereno, sin embargo el dopaje sustitucional no ha sido ampliamente usado en la práctica.

El método de dopaje más común de fullerenos sólidos es el exohedral.^{6,46} En este caso el dopante (un metal alcalino o una tierra rara) se difunde hasta el interior de las posiciones intersticiales entre las moléculas adyacentes (localizaciones exohedrales). Un ejemplo de este tipo de compuestos lo constituyen las sales en las cuales el carácter aceptor del C_{60} se aprovecha para preparar sales de C_{60}^n , algunos ejemplos de éstas se pueden observar en las sales con fórmula M_3C_{60} ($M = \text{metal alcalino}$) que exhiben transiciones hasta un estado superconductor a 18 (K_3C_{60}) y 33K (Rb_3C_{60}). Este hecho asociado con la posibilidad de obtener grandes cantidades de C_{60} proveyó un gran estímulo para la investigación de tales compuestos. Primeramente se hizo la intercalación de metales alcalinos en el C_{60} sólido dando compuestos con estequiometría M_3C_{60} (donde $M = K, Rb$) modificando en gran medida con esto las propiedades electrónicas de la rejilla del fullereno anfitrión, proporcionando no sólo conducción metálica, sino superconducción a temperaturas entre 18 y 40 K. El descubrimiento de superconductividad a temperaturas relativamente altas de estos compuestos estimuló la investigación en el campo de los materiales relacionados con C_{60} .

El método de dopaje por lo regular se utiliza para cambiar las propiedades de los fullerenos particularmente sus propiedades electrónicas.

Este grupo también comprende a los complejos huésped-anfitrión⁵², término que se refiere a un grupo de moléculas o átomos (estructura anfitrión), que definen una cavidad en la que se aloja otra molécula, átomo o ion huésped. El requisito para que se forme este tipo de complejos es que el huésped se enlace a la estructura anfitriona a través de fuerzas de Vander Waals o interacciones iónicas y no por enlaces covalentes. Si el complejo se estabiliza por interacciones de Van der Waals se denominará caltrato o complejo de inclusión dependiendo si la cavidad es un tubo o un canal (complejo de inclusión) o la cavidad rodea completamente a la especie huésped (complejo caltrato), algunos ejemplos de estos complejos son C₆₀-hidroquinona, C₆₀-γ-ciclodextrina y C₆₀-calixareno.

Los derivados poliméricos³ pertenecen a este grupo y son materiales contruidos por unidades moleculares llamadas monómeros quienes se encuentran unidas en arreglos regulares por enlaces covalentes. Estos polímeros se pueden arreglar en dos formas como homopolímero (formado de un monómero simple -X-X-X-) o como copolímero (formado por una mezcla de dos o más unidades monoméricas -X-Y-X-Y-X-) en bloque (-YYY-XXX-YYY-) o en injerto (una cadena principal formada de un solo monómero, con ramificaciones de otro monómero diferente al de la cadena principal). En la figura 13 se muestran algunos ejemplos de estos tipos de polimerización.

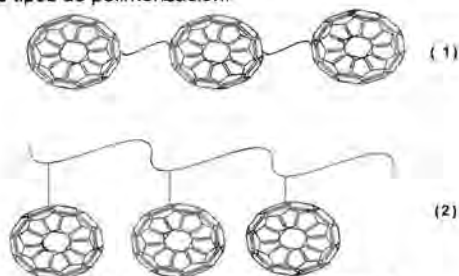
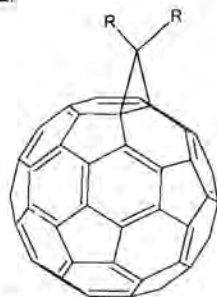


Figura 13. Polimerización del fullereno C₆₀

Un ejemplo de polimerización se observa en la síntesis de (-C₆₀Pd)_n, con Pd₂(dba)CHCl₃, donde dba= acetodibencilideno (C₆H₅CH=CH)₂C=O.

- 3) Este último grupo de reacciones corresponde a la formación de derivados en los cuales, los aductos se unen por un puente y los extremos del puente se enlazan al C₆₀ por medio del doble enlace reactivo de una unidad de piracilina.

Un ejemplo de este tipo de compuestos son los fulleroides C₆₁(R)₂ (figura 14). El término fulleroides^{3,45,53}, se refiere a C₆₁ y denota que a C₆₀ se une un átomo de carbono en el sitio de doble enlace en la unidad de piracilina.



Ejemplos: R= Ph, p-BrC₆H₄, p-X C₆H₄
X= HOC(O)(CH₂)₂C(O)NH(CH₂)₂-

Figura 14. Estructura de un fulleroides

Se conoce que los derivados con p-X C₆H₄ son solubles en agua y presentan actividad inhibitoria contra el virus de inmunodeficiencia humana (VIH), bloqueando el sitio activo de la enzima viral HIV-1 proteasa.

En general los derivados del C₆₀ puenteados con C(p-XC₆H₄)₂ son interesantes debido a que se piensa que el grupo X

podría ser sustituido con otros compuestos que presenten actividad biológica, transfiriendo e incrementando esta actividad al nuevo derivado en una forma controlada.

Entre estos, los derivados de C₆₀ de ésteres de ácido malónico revisten gran importancia, debido a que a partir de ellos se pueden sintetizar los derivados de ácidos carboxílicos^{54,55}, como se muestra a continuación en la figura.

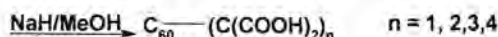
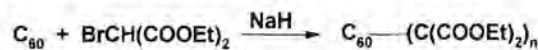


Figura 15. Síntesis de derivados de ácidos carboxílicos

Estos derivados son importantes porque aumentan la solubilidad de los fullerenos en diferentes solventes como hexano, acetato de etilo, diclorometano, benceno, etc., lo que aumenta la posibilidad de funcionalizar con otro grupo y también porque presentan actividad biológica como captadores de radicales libres^{55,56}. Se ha reportado que conforme el fullereno tenga mayor número de adiciones, mayor será su solubilidad y su habilidad para atrapar y reducir la concentración de radicales libres^{55,56}. Hay dos posibles mecanismos para explicar este comportamiento, uno son los enlaces conjugados, los cuales son altamente reactivos en relación con la adición de radicales orgánicos y el otro son los grupos funcionales hidroxil-alfílicos.

Este tipo de derivados también pueden puentearse por medio de átomos metálicos⁴⁶ como en C₆₀[Pt(Et₃P)₂]₆ y C₆₀[Pd(Et₃P)₂]₆.

Otro tipo de reacciones que se encuentran dentro de esta clasificación son las cicloadiciones^{3,57,58}, las cuales se caracterizan por la formación de anillos de 4, 5 o 6 miembros fusionados externamente a la esfera del fullereno, de tal forma que un lado del anillo es también parte del fullereno. Un ejemplo de este tipo de reacciones se muestra a continuación en la figura 16:

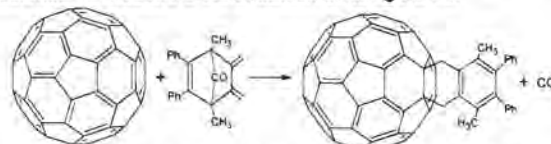


Figura 16. Reacciones de cicloadición tipo Diels-Alder al fullereno C₆₀

Formándose un anillo de 6 miembros con el C₆₀ y con desprendimiento de CO, la formación de anillos al C₆₀ es por medio del doble enlace que conecta dos pentágonos de una unidad de piracilina. En estas reacciones se rompen los dobles enlaces en ambas moléculas y se forman nuevos enlaces, dependiendo del número de electrones π envueltos en los enlaces. Una adición 4+2 implica el reacomodo de 4 electrones π del dieno conjugado y de 2 electrones π del doble enlace del dienófilo (el fullereno).

1.6 IMPORTANCIA Y APLICACIONES DE LOS FULLERENOS FUNCIONALIZADOS

De acuerdo con lo indicado anteriormente el interés que esta molécula presenta para la comunidad científica, se debe a las propiedades físicas, químicas, biológicas y las posibles aplicaciones^{3,8,9}, que pudieran tener los fullerenos y sus derivados, (por ejemplo anteriormente se había pensado en usarlos como puntas para microscopios de tunelaje electrónico que tuvieran en el vértice una sola molécula de C₆₀).

Por otra parte sería muy interesante determinar las propiedades y usos que se le podrían dar a los fullerenos modificados químicamente, (por ejemplo el C₆₀F₅₀ que aparte de su interés estructural, podría presentar propiedades lubricantes y de alta estabilidad química similares a la del poli (tetrafluoroetileno o teflón)^{3,49-51}.

Obviamente, la posibilidad de aplicarlos como superconductores⁵⁻⁸ con materiales ligeros y a temperaturas del nitrógeno líquido o, aún mejor superiores a la del nitrógeno líquido, e incluso a temperatura ambiente, abre un sin número de aplicaciones tecnológicas, que podrían ser desde trenes levitando sobre campos magnéticos hasta componentes electrónicos más potentes y miniaturizados que los actuales. En el campo de los ferro imanes moleculares, ya se cuenta con el TDAE.C₆₀ [tetrakis(dimetilamino)etileno]^{3,5,46} y en el futuro podríamos tener nuevas herramientas para el almacenamiento de información gracias a materiales de este tipo.

En cuanto al campo de la investigación de medicina, se busca un derivado de C₆₀ con actividad inhibitoria del virus VIH⁹⁻¹¹ con el cual se espera avanzar en la búsqueda de la cura o vacuna para el SIDA. Ya que la mayoría de los compuestos posee actividad antioxidante^{9,59,60}, en este caso se optó por recurrir a los grupos hidroxil alílicos, debido a que los derivados C₆₀ del malonato no muestran actividad y los derivados C₆₀ de ácidos ácidos malónicos sí la presentan. Tales propiedades han motivado un interés creciente en las aplicaciones con potencial biológico, tales como la inhibición de radicales libres en la peroxidación de lípidos y la interceptación de especies de oxígeno deterioradas. Estos compuestos presentan además características ideales para usarse como materiales de partida en la construcción de dendrímeros^{61,62}.

Otra de las aplicaciones que pueden tener los fullerenos es para la propulsión de cohetes³. Actualmente en la propulsión electrostática, se utiliza Xe como propulsor, para obtener la mayor energía cinética posible. El C₆₀ isotrópico, es una especie de superátomo, con un peso molecular de 720 en lugar de 131.30 del Xenón.

Algunos de los retos que se tienen en este campo para poder hacer realidad estas aplicaciones son la síntesis total de C₆₀ por métodos químicos, lo cual permitiría mediante variaciones en la reacción, sintetizar fullerenos mayores y endohedrales incorporando sales metálicas en el último paso de la síntesis. Otro de los retos por afrontar es la síntesis de un mayor número de sales superconductoras basadas en C₆₀ ya que aunque éstas ya han sido sintetizadas, todavía son pocas, por lo que el campo de investigación en este sentido es muy grande. De igual forma también resulta interesante la generación de heterofullerenos, que por cálculos teóricos se ha demostrado que pueden formarse, y que son energéticamente estables. Por otra parte en la química de coordinación solo se han sintetizado complejos del tipo η^2 , sin embargo nada impide que existan complejos de otro tipo, por lo que en este campo también hay grandes posibilidades de exploración y estudio.

En base a lo mencionado anteriormente la funcionalización de fullerenos, apenas está iniciando y hay muchas posibilidades para desarrollar una química tridimensional y obtener diversos compuestos, que pueden tener propiedades y aplicaciones en las diferentes áreas de la ciencia.

Es por esta razón que en el presente trabajo consideramos explorar el área de los fullerenos, partiendo desde su purificación y el estudio de la reactividad de estos para generar nuevos materiales con posibles aplicaciones prácticas, en un intento por contribuir en el conocimiento de esta nueva forma alotrópica del carbono y de manera específica se eligió para este trabajo la síntesis de derivados a partir del dibromomalonato de dietilo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.-DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO

Los productos de reacción fueron caracterizados por métodos espectroscópicos tradicionales.

Los espectros de IR se determinaron en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna 750, utilizando la técnica de pastilla de KBr; los espectros de UV se hicieron en clorofomo y se llevaron a cabo en un espectrofotómetro UV-vis modelo Shimadzu U-160; los espectros de RMN de hidrógeno (200 Hz) y carbono (300 Hz) fueron registrados en equipos Varian-Gemini-200 y Varian-VXR-300S; los espectros de masas (de las muestras disueltas en benceno) se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX102A; y los cromatogramas de HPLC se obtuvieron en un cromatógrafo de líquidos Waters modelo Delta Prep 4000 con detector de UV y una columna μ -uracil de 30 cm por 3.9 ml y el flujo fue de 1ml/min de hexano/tolueno (4:1 vol/vol) a una longitud de onda de 316 nm.

2.2.-OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

- Separación y purificación de la mezcla de fullerenos C₆₀ y C₇₀ por el método de acomplejamiento selectivo.
- Preparación de nuevos materiales a partir del fullereno C₆₀.

2.3.-METODOLOGÍA

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en esta parte del trabajo se procedió como se describe a continuación:

2.3.1.-PURIFICACIÓN DE FULLERENOS

Como se mencionó anteriormente la literatura reporta que la purificación de fullerenos se lleva a cabo principalmente por dos métodos: cromatografía líquida (usando disolventes) o por sublimación (basado en gradientes de temperatura).

Estos dos métodos permiten la separación de fullerenos separándolos de acuerdo a su peso molecular, pero tienen ciertas limitantes, una de ellas por ejemplo es que las cromatografías líquidas requieren de una gran cantidad de disolventes (tolueno o mezclas hexano/tolueno) para la separación de cantidades pequeñísimas de mezclas de fullerenos (HPLC). En cuanto a los métodos de sublimación, estos pueden eliminar posibles contaminaciones por disolventes, pero, para separar requieren de temperaturas altas y presiones bajas, así como de un sublimador y un equipo para detectar las diferentes masas depositadas en un varilla de cuarzo durante la sublimación, y desafortunadamente estos instrumentos por su costo no son muy accesibles en todos los laboratorios. Estas razones dieron lugar a que el presente trabajo optara por emplear una nueva técnica de separación de bajo costo, muy sencilla, que no necesita de equipo muy sofisticado, ni grandes cantidades de disolventes y con la cual se obtienen buenos rendimientos. Esta metodología⁴³ es conocida con el nombre de método de "separación por complejación selectiva" y se caracteriza por utilizar ácidos de Lewis, como el tricloruro de aluminio empleado en nuestro caso. El principio de la separación se basa en que el tricloruro de aluminio se compleja selectivamente con el C₇₀ dejando libre el C₆₀, de tal manera que al terminar la reacción, filtrarla y evaporar el filtrado se obtiene en forma pura el C₆₀ en forma sólida.

Este método se aplicó a una mezcla de fullerenos de MER Corporation (cuyos datos del proveedor indicaban el siguiente contenido de fullerenos: 76.0 % de C₆₀, 21.3% de C₇₀ y 2.1% de fullerenos de alto peso molecular C_{>70}, 0.5 % de óxido de C₆₀ y 0.1 % de óxido de C₇₀).

Para su separación, se colocaron 0.28 g de la mezcla de fullerenos en un matraz bola de 250 ml, los cuales fueron disueltos en 70 ml de CS₂ a agitación constante y temperatura ambiente. Una vez que la mezcla de fullerenos se disolvió completamente se adicionaron 11.23 g de AlCl₃, y posteriormente se realizaron adiciones de agua de 0.25 ml hasta alcanzar un volumen de 1.25 ml. La reacción se dejó en agitación constante a temperatura ambiente durante una semana, observándose la formación de un precipitado de color oscuro. La mezcla se filtró, presentando un filtrado de coloración morada. El sólido se lavó

tres veces con 100 ml de una solución saturada de NaHCO_3 y posteriormente se lavó con 100 ml de agua destilada otras tres veces. Después se secó a presión reducida.

El filtrado se concentró a vacío hasta sequedad total, obteniéndose un polvo negro (figura 17).

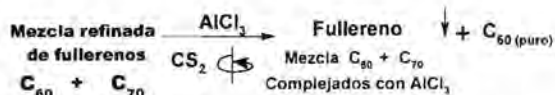


Figura 17.- Purificación de C_{60} con AlCl_3

3.3.2. REACCIÓN DE C_{60} CON DIBROMOMALONATO DE DIETILO:

Se colocaron 100 mg (0.1389 mmol) del C_{60} purificado por el método anterior, se colocaron en un matraz bola de 250 ml, los cuales se disolvieron en 100 ml de tolueno (dando una coloración morada) en agitación constante y a temperatura ambiente. Cuando el fullereno estuvo totalmente disuelto, se agregaron 0.506g de NaH en polvo muy lentamente, y se inyectó nitrógeno con el fin de obtener en el sistema una atmósfera inerte. Una vez que se obtuvo la atmósfera inerte se inyectaron lentamente gota a gota 0.025 ml (0.1389 mmol) de dibromomalonato (previamente disuelto en 2 ml de tolueno). Inmediatamente después de la adición la coloración de la mezcla se tornó café oscuro, se mantuvieron las mismas condiciones de reacción y al cabo de 5 hrs., se observó que no existía materia prima, por lo que se detuvo la reacción, la mezcla reaccionante se filtró para eliminar el sodio sin reaccionar y desactivarlo con etanol, la formación de los productos de reacción se controló por cromatografía en placa fina.

Posteriormente se evaporó el disolvente a vacío. La mezcla se purificó por cromatografía de columna empleándose como fase estacionaria sílice gel malla 70-230 y se usaron como eluyentes: inicialmente el sistema 100% hexano, posteriormente una mezcla hexano-acetato de etilo a la cual se le varió la polaridad desde 98:2 hasta 50:50 y finalmente una mezcla de CH_2Cl_2 /Etanol 50:50. Los productos obtenidos resultaron ser sólidos color café oscuro (figura 18).

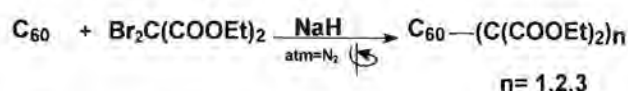


Figura 18. Reacción de C_{60} con dibromomalonato de dietilo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 PURIFICACIÓN DEL C_{60}

La separación de la mezcla de fullerenos se realizó empleando la metodología de acomplejamiento selectivo para la cual se usó AlCl_3 como ácido de Lewis. Como se puede observar en el diagrama de bloques (figura 19).

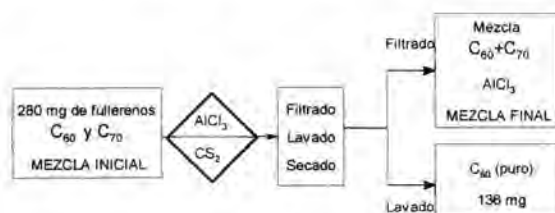


Figura 19. Diagrama de la reacción de C_{60} con dibromomalonato de dietilo.

El principio de la separación³ se basa en que el tricloruro de aluminio se compleja selectivamente con el C_{70} dejando libre el C_{60} , esta selectividad de parte del ácido de Lewis hacia el C_{70} puede deberse a que este ácido percibe el cambio de reactividad de la molécula (aunque los tengan propiedades físicas similares y estén constituidos por el mismo elemento) debido a la diferencia en la simetría que presentan, ya que uno es totalmente esférico (C_{60}) y el otro presenta una forma ovalada (C_{70}) cuyos extremos son la parte reaccionante de la molécula donde se une el ácido. Desafortunadamente no se ha podido demostrar la naturaleza real de estos complejos, ya que lo único que se ha observado experimentalmente es que la adición de agua en la mezcla de reacción hace que la fase líquida que originalmente tenía un color café rojizo pase a un púrpura oscuro, este cambio de color nos indica que el incremento en la cantidad de agua en la mezcla reaccionante aumenta el efecto en la complejación de C_{70} .

La transición de un estado de acomplejamiento a un estado más estable no está definida teóricamente pero por el doble enlace que presenta el compuesto, se trató de proponer un posible mecanismo de reacción el cual se presenta en la figura 20.

Como el fullereno se comporta como un alqueno, inicialmente se forma un complejo en la doble ligadura, posteriormente cuando se adiciona el agua se forma un hidrofúllerenos hidroclorado para posteriormente recuperar la doble ligadura por el exceso de agua.

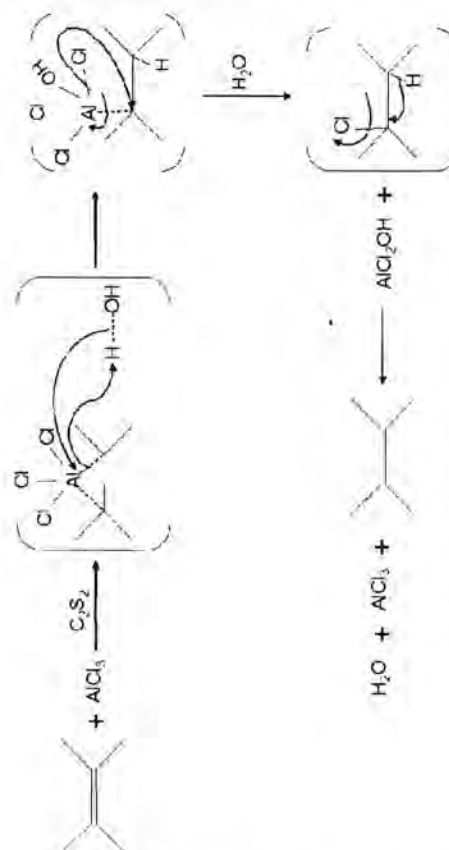
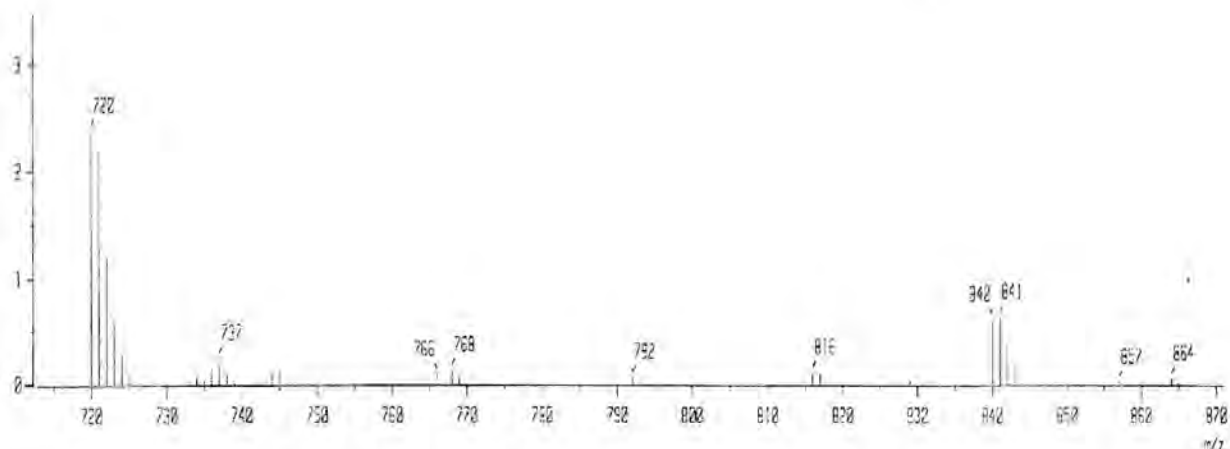


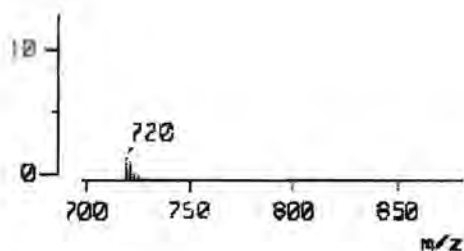
Figura 20. Posible mecanismo de reacción del AlCl_3 con el fullereno C_{70}

Por este método se obtuvieron 136 mg de C_{60} puro, es decir se logró separar el 48.6 % de C_{60} de la mezcla original (280 mg mezcla de C_{60} 76 % y C_{70} 21.3 %).

Para confirmar la efectividad del método se realizó la determinación de la masa por el método de espectrometría de masas FAB^+ tanto de la mezcla inicial (a), como del producto puro obtenido después de la separación (b) y de la mezcla final (c).

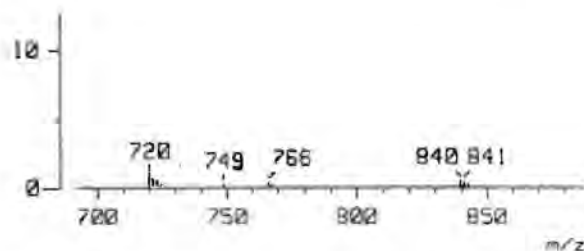


**ESPECTRO 1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS FAB⁺
MEZCLA INICIAL DE FULLERENOS (a)**



**ESPECTRO 2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS FAB⁺
FULLERENO C₆₀ PURIFICADO (b)**

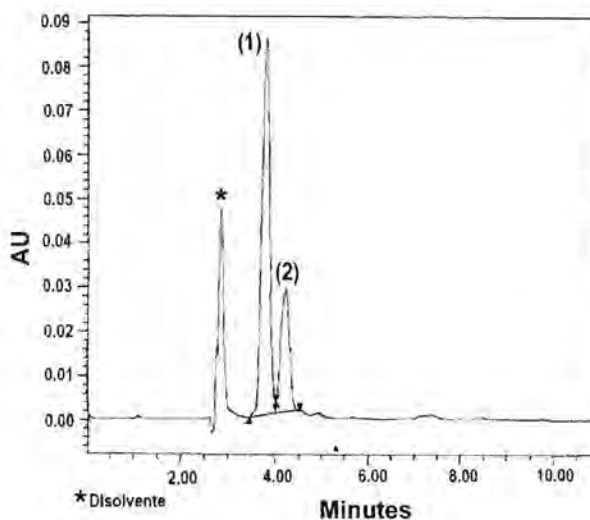
Si se comparan los espectros de masa de la mezcla inicial y el producto purificado (C₆₀), podremos ver que el espectro de la mezcla inicial a parte de contener los iones moleculares de C₆₀ (720 UMA) y C₇₀ (840 UMA) muestra otros picos correspondientes a los óxidos de fullerenos [óxido de C₆₀ (737 UMA) y óxido de C₇₀ (857 UMA)], que se tenían reportados como presentes en la mezcla inicial. Por otro lado podemos ver que el espectro del producto purificado sólo presenta el ion molecular correspondiente a C₆₀ (720 UMA) y no así los otros iones moleculares presentes en la mezcla inicial. Si se observa ahora el espectro de la mezcla final se encontrará que éste sólo presenta los iones moleculares de C₆₀ y C₇₀ y no los de los óxidos de fullerenos o de los fullerenos mayores.



**ESPECTRO 3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS FAB⁺ MEZCLA
FINAL DE FULLERENOS (c)**

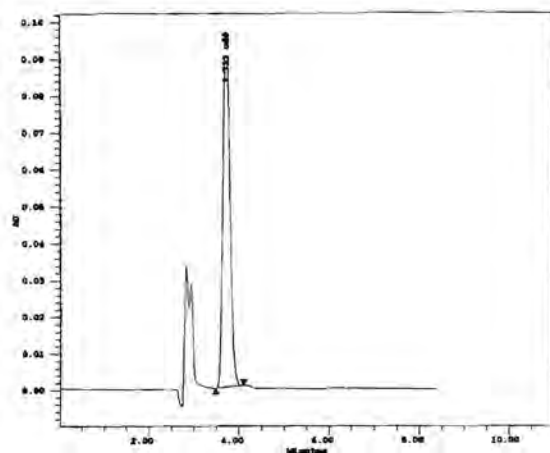
Otra de las técnicas empleadas en la identificación de nuestros compuestos, fue la cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC). Inicialmente se tomó la mezcla de fullerenos C₆₀ y C₇₀, el cromatograma (ver espectro 4) mostró dos picos un poco anchos, el primero de ellos corresponde al C₆₀ (1) y el segundo al C₇₀ (2), los tiempos de retención para éstos son de 3.817 min y 4.250 min, respectivamente.

El cromatograma de la muestra inicial aparte de los dos picos de C₆₀ y C₇₀ muestra en la línea base unos picos pequeñísimos y muy anchos que podrían parecer ruido o bien pasar inadvertidos con un tiempo de retención de 5.0, 5.8 y 7.5 min, los cuales se deben a las pequeñísimas cantidades de óxidos de fullerenos y fullerenos mayores presentes en la mezcla. En cuanto al porcentaje de área de los fullerenos el C₆₀ presenta un 73.51 % y el C₇₀ un 26.49 %, estos valores son muy similares a los porcentajes de composición reportados para esta mezcla de fullerenos (76 % para C₆₀ y 21.3 % para C₇₀).



**ESPECTRO 4. CROMATOGRAMA DE LA MEZCLA INICIAL DE
FULLERENOS**

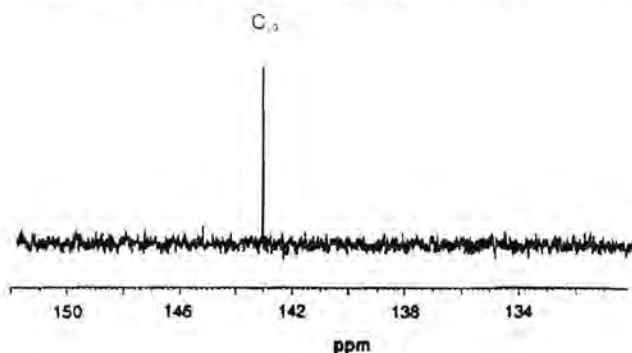
Para la muestra purificada del C₆₀ en el cromatograma (ver espectro 5) se puede observar un pico para C₆₀ con un tiempo de retención de 3.733 min similar al del C₆₀ de la mezcla inicial, esto concuerda con el resultado obtenido del espectro de masas del compuesto purificado.



ESPECTRO 5. CROMATOGRAMA DEL FULLERENO C₆₀ PURIFICADO

Este método ofrece la oportunidad de separar en un solo paso fullereno C₆₀ de alta pureza, en nuestro caso fue confirmado por espectrometría de masas empleando para ello la técnica de FAB+, ya que es la única que es capaz de detectar el ión molecular de compuestos con una gran masa molecular y altas temperaturas de fusión.

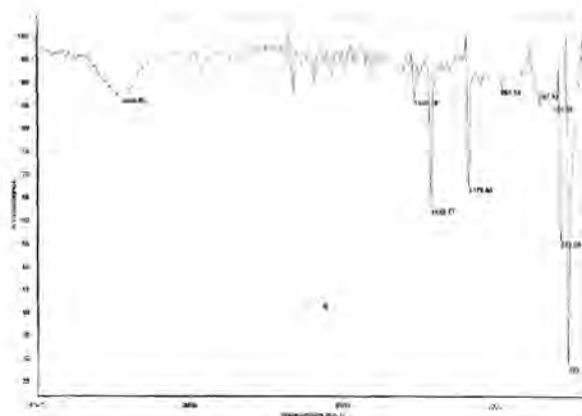
En la resonancia magnética nuclear de ¹³C (ver espectro 6), se puede observar una sola señal a 142.8 ppm, señal característica del C₆₀^{2,63,64} que indica que los 60 átomos de carbono se encuentran en un ambiente químico equivalente y no hay impurezas o residuos de C₇₀. El que aparezca una sola señal en ¹³C también nos indica que la molécula de fullereno pertenece al grupo puntual *Ih* ya que ésta simetría requiere la posición de un solo carbono para describir los sesenta sitios contenidos en la molécula y confirma la estructura icosaedral del fullereno.



ESPECTRO 6. ESPECTRO DE RMN-¹³C DEL C₆₀ PURIFICADO

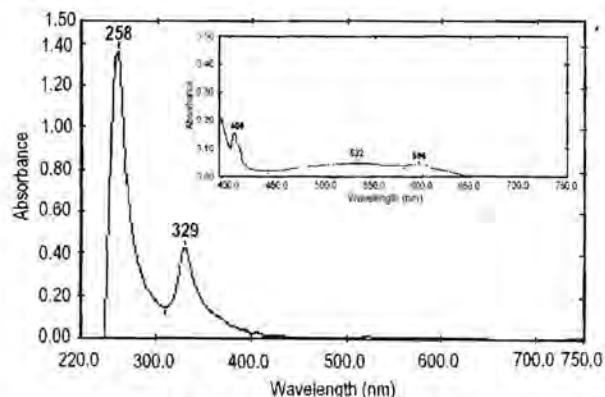
En el FTIR (espectro 7) se pueden observar cuatro bandas intensas cada una relacionada con modos de vibración activos T_{1u} en 1426, 1179, 572 y 522 cm⁻¹ que proveen una identificación espectral conveniente debido a que en estas mismas posiciones se localizan las bandas características de C₈₀^{2,63}. Este espectro de FTIR también provee una herramienta de caracterización sensible para conocer la pureza de la composición de la muestra de C₆₀, debido a que si ésta tuviera C₇₀ la baja simetría y gran número de átomos de carbono de este mostrarían un espectro IR más complicado.

Finalmente para confirmar la obtención de C₆₀ puro^{2,63} se llevó a cabo el análisis del espectro de UV donde se observan dos bandas intensas de 250 – 400 nm (ver espectro 8) correspondientes a las transiciones electrónicas permitidas por simetría, un hombro en 408 nm, y la región de 636 – 700 nm



ESPECTRO 7. ESPECTRO DE FTIR DEL C₆₀ PURIFICADO

característica de C₆₀ ya que en esta zona se combinan el rojo y azul que da a la solución en cloroformo de C₆₀ una coloración púrpura.



ESPECTRO 8. ESPECTRO DE UV DEL C₆₀ PURIFICADO

3.2. REACCIÓN DE C₆₀ CON DIBROMOMALONATO DE DIETILO:

En esta parte experimental se partió del C₆₀ purificado en la sección 3.1. Para esto en un matraz bola de 250 ml se adicionaron 100 ml de tolueno y 100 mg (0.13889 mmol) de C₆₀ y una vez disuelto se adicionaron 0.20 ml (0.13889 mmol) de dibromomalonato de dietilo, y 0.5060 g de NaH. La mezcla se colocó en agitación constante a temperatura ambiente y a reflujo por 5 horas. La reacción se monitoreó cada hora por cromatografía de placa fina, y al cabo de las 5 horas se observó que todo el malonato había reaccionado por lo que se decidió parar la reacción, evaporando el disolvente a presión reducida. El sólido resultante se disolvió nuevamente en tolueno y se adicionó óxido de silicio para realizar la separación por cromatografía en columna. Inicialmente se empleó como solvente hexano con el cual se separó el fullereno no reaccionante (10 mg). Posteriormente se aumentó la polaridad del eluyente usando una mezcla hexano:acetona 98:2 con lo que se logró separar el primer compuesto (1).

3.2.1. COMPUESTO 1. (MONOADICIÓN DEL MALONATO DE DIETILO)

IR (Pastilla, KBr) (ν cm⁻¹), 1744.9(C=O), 1430.6, 1180.2, 578.5 y 526.6 (Csp₂ del C₆₀). UV-Vis (Solución CHCl₃) (λ, nm), 258, 328, 425, 490 y 686. RMN-¹H (CDCl₃) (δ) 4.5 (q, 4H) OCH₂CH₃, 1.4 (t, 6H) OCH₂CH₃. RMN-¹³C (CDCl₃) (δ) 163.591(C=O), 139.04, 140.95, 141.93, 142.22, 142.99, 143.09, 143.89, 144.61, 144.70, 144.89, 145.19, 145.27, 145.34 (Csp₂ del C₆₀), 63.4(OCH₂CH₃), 14.2(OCH₂CH₃). E.Masas, FAB⁺, m/z (%): M⁺ 878. Rendimiento = 24.61 % Rf = 3.1 cm (hex./ACOET 75:25) (Ver apéndices 1-5).

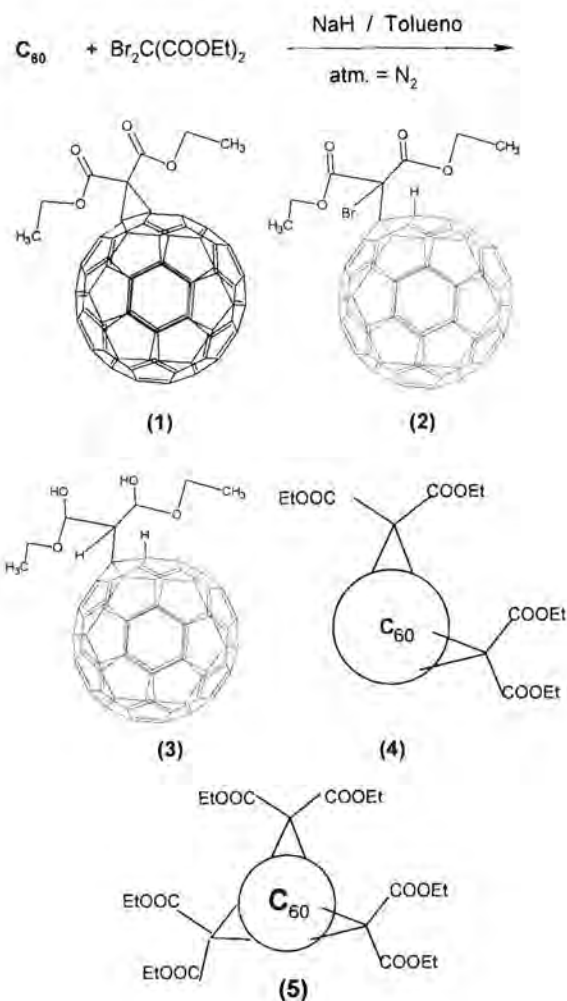


Figura 21: Derivados obtenidos en la síntesis de C_{60} y el dibromomalonato de dietilo

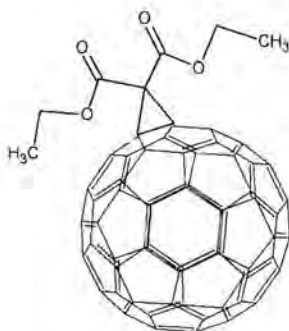
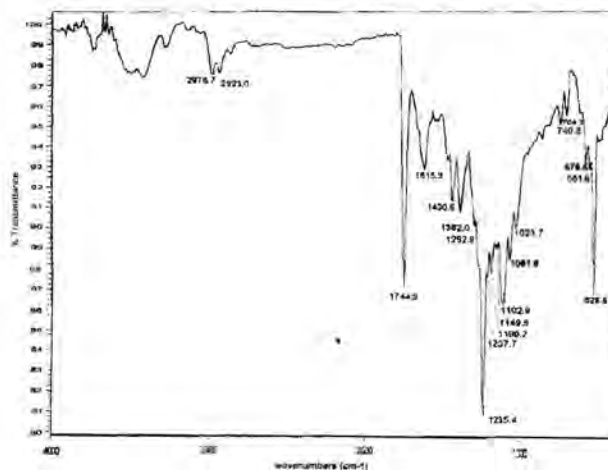


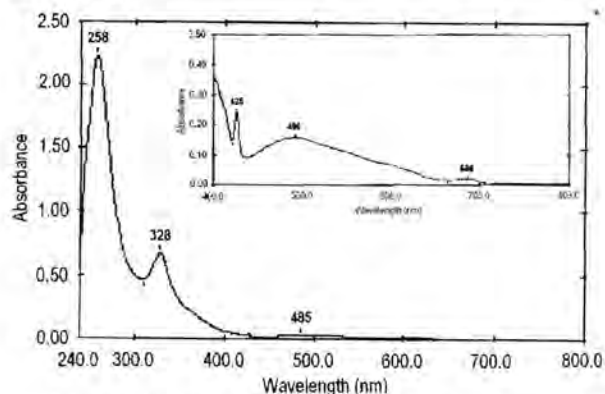
Figura 22: Compuesto 1

De este modo se obtuvieron 30 mg de un sólido de color negro (30 mg), con un rendimiento del 24,61 %. Se identificó inicialmente por espectroscopia de infrarrojo (ver espectro 9), en donde se observó una banda intensa a 1744 cm^{-1} la cual corresponde a los grupos $C=O$ presentes en el producto, de igual manera se observaron bandas correspondientes al fullereno C_{60} en 1430 , 1180 , 578 y 526 cm^{-1} un poco disminuidas.



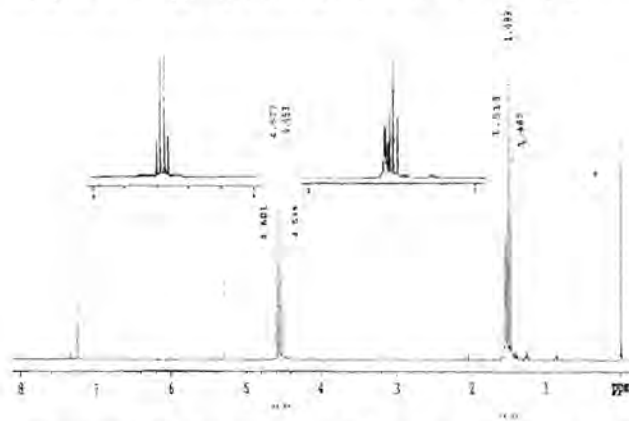
ESPECTRO 9. ESPECTRO DE FTIR DEL COMPUESTO 1

Una vez confirmada la presencia de los carbonilos la muestra fue caracterizada por UV-vis (espectro 10) en donde se observaron bandas a 425 , 490 y 686 las cuales no se observan para el fullereno C_{60} .



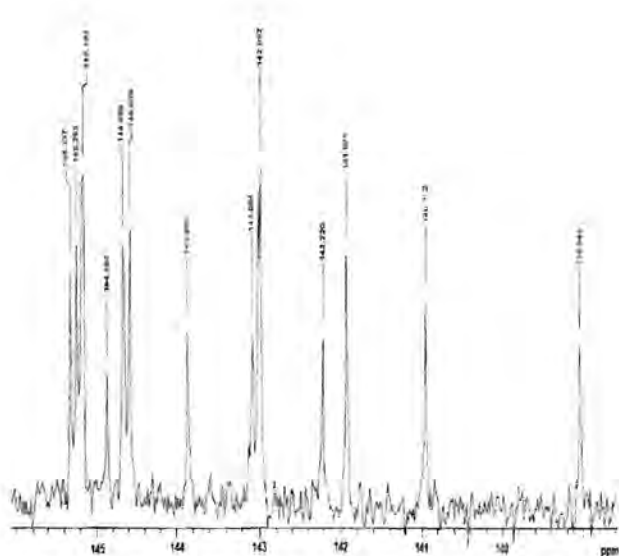
ESPECTRO 10. ESPECTRO DE UV DEL COMPUESTO 1

En el espectro de resonancia magnética nuclear de 1H (espectro 11) se observa un multiplete a 1.489 ppm correspondientes a los protones de los metilos (CH_3), de igual manera se observa un multiplete a 4.57 ppm que corresponde a los metilenos (CH_2).



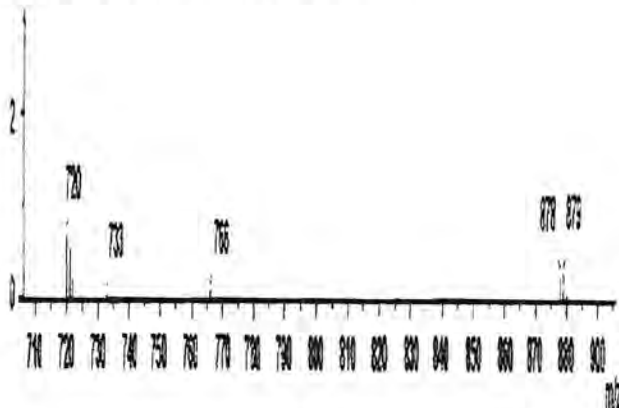
ESPECTRO 11. ESPECTRO DE RMN- 1H DEL COMPUESTO 1

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (espectro 12) en la región del fullereno alrededor de 143 ppm se observan 13 señales alrededor de 143 ppm lo que indica la ruptura de la simetría del fullereno. Otra señal observada en el espectro de RMN ^{13}C (apéndice 4) fue a 163.59 ppm la cual corresponde a los carbonilos.



ESPECTRO 12. ESPECTRO DE RMN-¹³C DEL COMPUESTO 1

Finalmente la formación de la mono adición fue confirmada por espectrometría de masas (espectro 13). Debido a que el punto de fusión es elevado se empleó un equipo JEOL JMS-SX102A el cual cuenta con un dispositivo para un bombardeo rápido de átomos (FAB⁺) en donde se puede observar el ión molecular de 878 UMA, el cual concuerda con la monoación del manolato de dietilo.



ESPECTRO 13. ESPECTRO DE MASAS FAB⁺ DEL COMPUESTO 1

3.2.2. COMPUESTO 2.

IR (Pastilla, KBr) (ν cm^{-1}), 1744.4(C=O), 1431.6, 1182.9 y 525.2 (Csp₂ del C₆₀). UV-vis (Solución CHCl₃) (λ , nm), 258, 324 (debidas al C₆₀), 426, 470 y 685. RMN-¹H (CDCl₃) (δ) 4.5, 4.4 (q, 4H) OCH₂CH₃, 1.40, 1.49 (t, 6H) OCH₂CH₃. 7.36, 7.26 (H-Csp₃ del fullereno). RMN-¹³C (CDCl₃) (δ) 163.56(C=O), 145.36, 145.27, 145.21, 144.89, 144.70, 144.62, 143.90, 143.09, 143.03, 143, 142.23, 141.93, 140.96, 139.05 (Csp₂ del C₆₀), 63.4(OCH₂CH₃), 14.2(OCH₂CH₃). E.Masas, FAB⁺, m/z (%): M⁺ 959. Rendimiento = 7.5%. R_f = 2.8 cm (hex./ACOET 75:25) (ver apéndices 6-10)

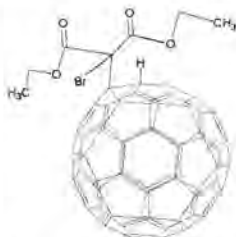
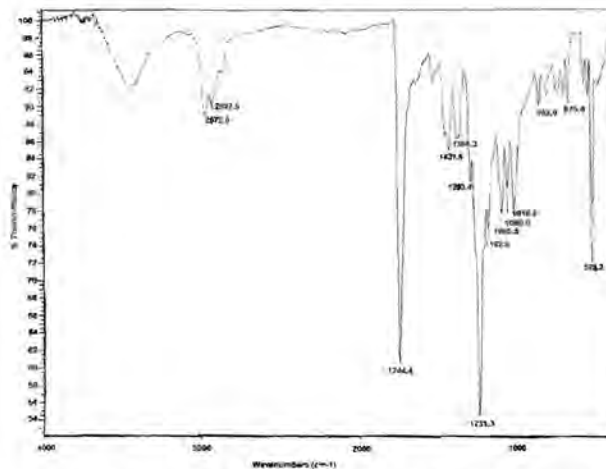


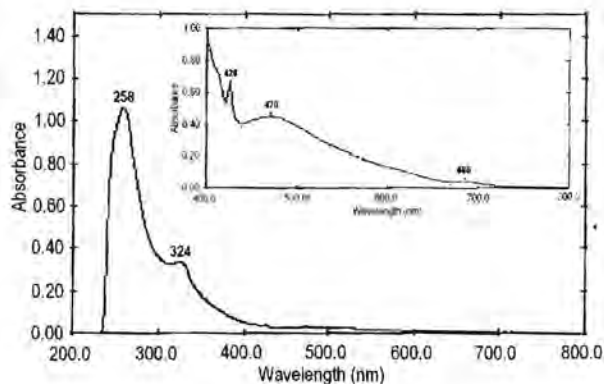
Figura 23: Compuesto 2

En la siguiente etapa de separación se obtuvo otro compuesto (2), también sólido de color negro (5 mg) con un rendimiento del 7.5 %. Se estudió en un principio por espectroscopía de FTIR en donde se puede observar una banda intensa a 1744.4 cm^{-1} correspondiente a los grupos C=O presentes (ver espectro 14), de la misma forma que para el compuesto 1 y se observaron las bandas correspondientes al fullereno C₆₀ en 1431.6, 1182.9 y 525.2 cm^{-1} .



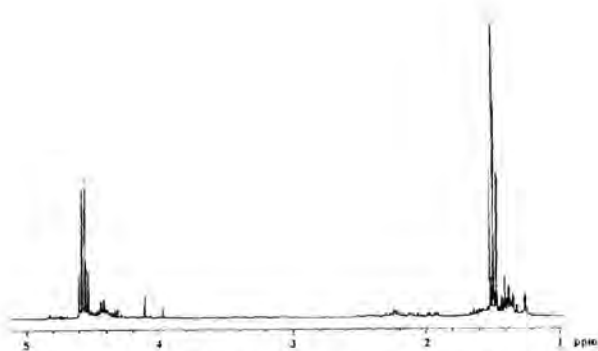
ESPECTRO 14. ESPECTRO DE FTIR DEL COMPUESTO 2

Habiendo detectado la presencia de los carbonilos, la muestra se caracterizó por UV-vis (espectro 15). Aquí se observaron al igual que para el compuesto 1, bandas a 425, 490 y 686 nm (que no se observan para el fullereno C₆₀), solo que en este espectro se ven más pronunciadas y la banda en 324 nm correspondiente al fullereno disminuye.



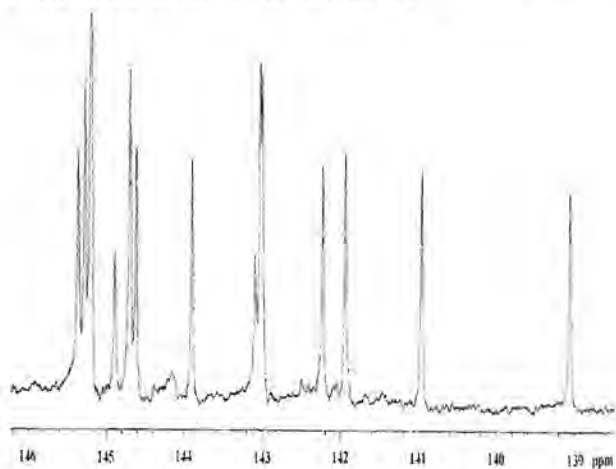
ESPECTRO 15. ESPECTRO DE UV DEL COMPUESTO 2

En el espectro del RMN-¹H (espectro 16) se observan dos multipletes a 1.491 y 1.404 ppm correspondientes a los protones del metilo, de igual manera se observa dos multipletes a 4.579 y 4.4 ppm que corresponden al metileno. A diferencia del compuesto 1 se observan dos singuletes correspondientes al hidrógeno unido al Csp₃ del fullereno. Las dobles señales de metilos y metilenos indican la presencia de dos isómeros conformacionales, en donde el Br se encontraría hacia atrás y hacia adelante. No fue posible separar estos isómeros ya que poseen el mismo R_f, sin embargo por el tamaño relativo de las señales se puede deducir que se encuentran en una proporción de 1 a 10.



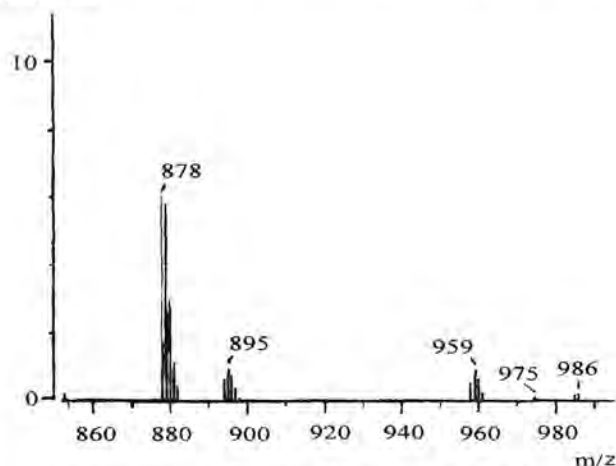
ESPECTRO 16. ESPECTRO DE RMN-¹H DEL COMPUESTO 2

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C en la región del fullereno se observan 14 señales lo que indica meramente la ruptura de la simetría del fullereno, incluso ligeramente mayor que en el compuesto 1. Otra señal observada en el espectro de RMN ¹³C fue a 163.59 ppm la cual corresponde a los carbonilos (espectro 17).



ESPECTRO 17. ESPECTRO DE RMN-¹³C DEL COMPUESTO 2

Finalmente la formación de este compuesto se confirmó por espectrometría de masas (espectro 18), al observar el ión molecular de 959 UMA, el cual concuerda con la estructura propuesta.



ESPECTRO 18. ESPECTRO DE MASAS FAB⁺ DEL COMPUESTO 2

3.2.3. COMPUESTO 3

IR (Pastilla, KBr) (ν cm⁻¹), 3427.4 (OH), 1447.3, 582.5 y 548.7 (Csp₂ del C₆₀). UV-vis (Solución CHCl₃) (λ , nm), 256 intensa, 324. E.Masas, FAB⁺, m/z (%): M⁺ 884. Rendimiento = 4.07%. Rf = 2.6 cm (Hex./ACOET 75:25) (ver espectros 11-13).

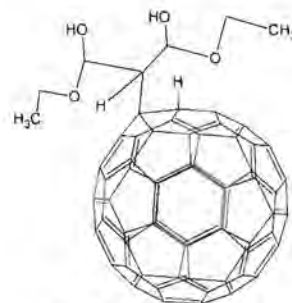
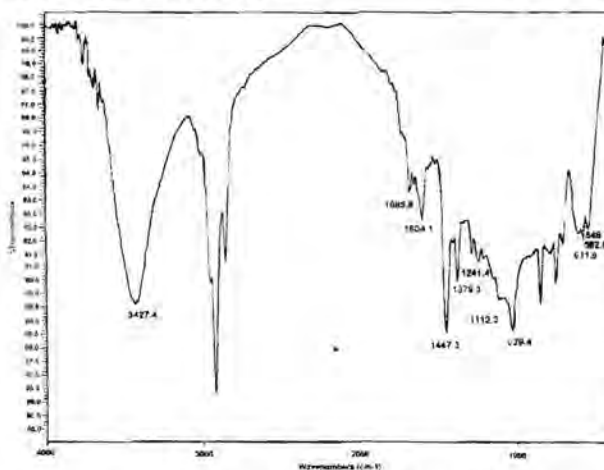


Figura 24: Compuesto 3

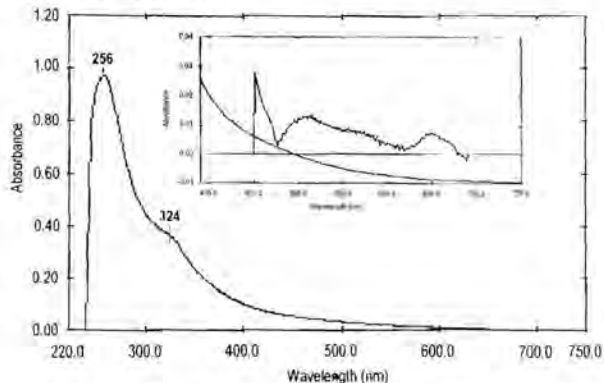
Este compuesto fue el tercer producto en separarse de la columna cromatográfica, para esto se siguió usando la mezcla hexano:acetano 95:5.

De manera similar que los anteriores este compuesto, también fue un sólido de color negro (5 mg) con un rendimiento del 4.07 %. Se identificó por espectroscopía de infrarrojo en donde se observó una banda muy intensa a 3427 cm⁻¹ la cual corresponde a los grupos OH presentes en el compuesto (ver espectro 19), este a diferencia de los compuestos 1 y 2 solo presenta tres bandas en IR características de C₆₀ 1447.3, 582.5 y 548.7 cm⁻¹ muy disminuidas y un poco desplazados, debido a la presencia del grupo OH y un gran incremento de la intensidad de la banda 2900 cm⁻¹. Gran crecimiento de la intensidad de la banda aproximadamente a 2900 cm⁻¹.



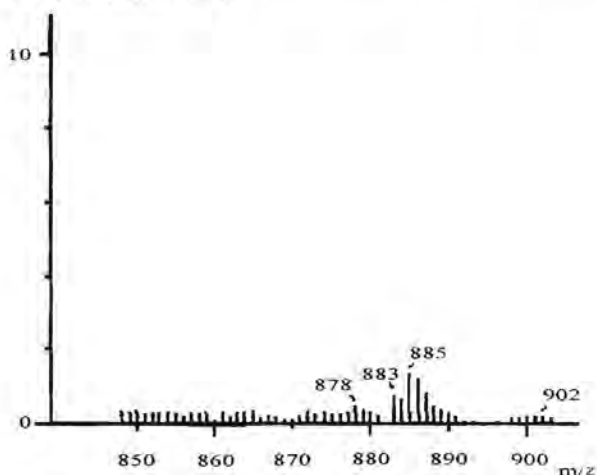
ESPECTRO 19. ESPECTRO DE FTIR DEL COMPUESTO 3

Ya confirmada la presencia de los grupos la presencia de los OH en el compuesto 3, esta se caracterizó por UV-vis (espectro 20) en donde se observaron solamente dos bandas a 256 y 324 nm, características de la estructura del fullereno, la de 256 nm muy intensa y la de 324 nm muy disminuida en comparación al C₆₀ y los otros compuestos.



ESPECTRO 20. ESPECTRO DE UV DEL COMPUESTO 3 (ORIGINAL Y SEGUNDA DERIVADA)

Por último se confirmó la formación de este compuesto por espectrometría de masas, al observar el ión molecular de 884 UMA (espectro 21).



ESPECTRO 21. ESPECTROMETRÍA DE MASAS FAB⁺ DEL COMPUESTO 3

3.2.4. COMPUESTO 4 (DOBLE ADICIÓN DE MALONATO DE DIETILO)

IR (Pastilla, KBr) (ν cm^{-1}), 1745.16(C=O), 1446.34, 1177.02 y 527.03 (Csp₂ del C₆₀). UV-vis (Solución CHCl₃) (λ , nm), 252, 324 (debidas al C₆₀) y 473. E.Masas, FAB⁺, m/z (%): M⁺ 1036. Rendimiento = 3.47%. Rf = 2.2 cm (Hex./ACOET 75:25) (ver apéndices 14–16)

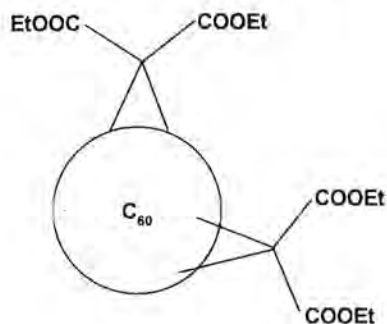
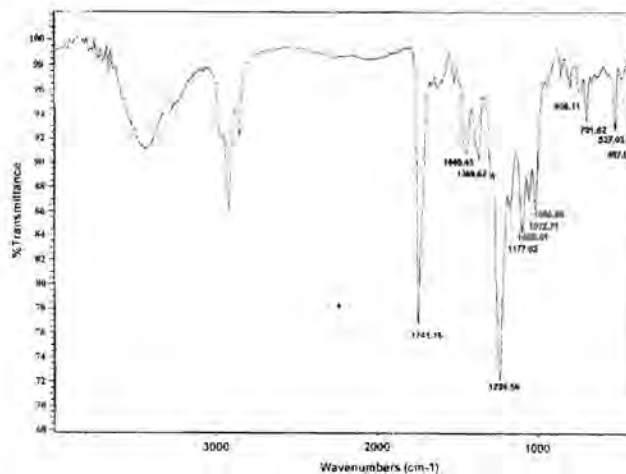


Figura 25: Compuesto 4

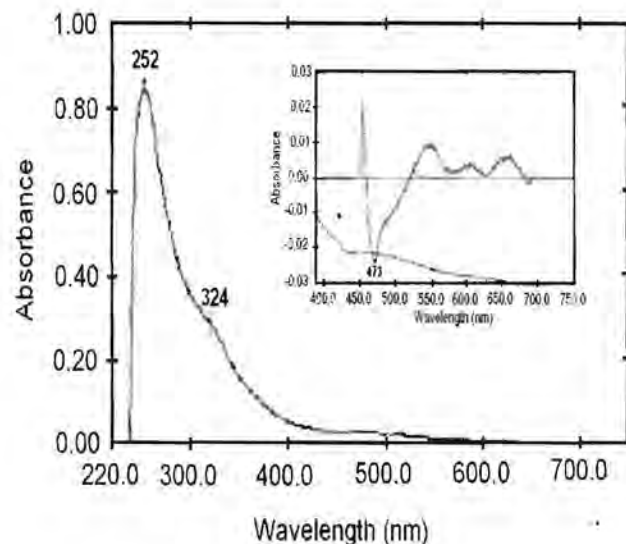
Este compuesto fue el cuarto en separarse de la columna cromatográfica, para obtenerlo se aumentó la polaridad del eluyente usando una mezcla hexano:acetano 75:25 con lo que se logró separar este compuesto.

Este compuesto es también un sólido de color negro (5 mg) con un rendimiento del 3.47 %. De la misma forma que el compuesto 1 su espectro FTIR (espectro 22) muestra una banda intensa a 1744 cm^{-1} la cual corresponde a los grupos C=O presentes en el producto. También a similitud del compuesto 1 se observaron bandas correspondientes al fullereno C₆₀ en 1446.34, 1177.02 y 527.03 cm^{-1} , aunque muy disminuidas en comparación al compuesto de mono adición. La fuerte similitud del espectro de este compuesto con el del compuesto 1 (especialmente en la banda compleja con el máximo a 1235-36 cm^{-1}) junto con la disminución relativa de la intensidad de las bandas de C₆₀, hace pensar en la posibilidad de la formación del compuesto disustituido.



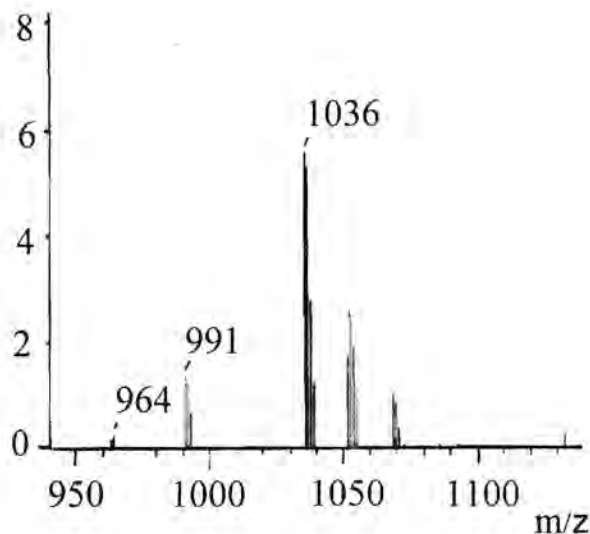
ESPECTRO 22. ESPECTRO DE FTIR DEL COMPUESTO 4

En UV-vis (espectro 23) se observaron dos bandas con menor intensidad una banda a 473 nm no observada para el fullereno C₆₀ pero si en el compuesto monosustituido y otra a 324 nm característica de C₆₀, solamente la banda de 252 correspondiente al fullereno se observa intensa. Las otras bandas presentes en el compuesto monosustituido desaparecen en este compuesto.



ESPECTRO 23. ESPECTRO DE UV DEL COMPUESTO 4 (ORIGINAL Y SEGUNDA DERIVADA)

La sospecha de la formación del compuesto de doble adición del dibromomalonato de dietilo se confirmó por espectrometría de masas (espectro 24), en donde se puede observar el ión molecular de 1036 UMA, el cual concuerda con el producto de doble adición de malonato de dietilo.



ESPECTRO 24. ESPECTROMETRÍA DE MASAS FAB⁺ DEL COMPUESTO 4

3.2.5. COMPUESTO 5 (TRIPLE ADICIÓN DE MALONATO DE DIETILO)

IR (Pastilla, KBr) (ν cm^{-1}), 1745.47(C=O), 1446.46 y 526.21 (Csp_2 del C_{60}). UV-vis (Solución CHCl_3) (λ , nm): 250, 320, 476, 588 y 618. E.Masas, FAB⁺, m/z (%): M^+ 1194. Rendimiento = 3.02%. Rf = 1.3 cm (Hex./ACOET 75:25), (ver apéndice 17 - 19).

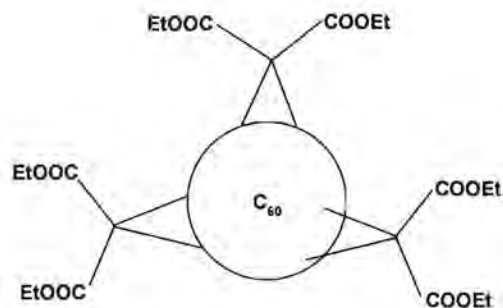
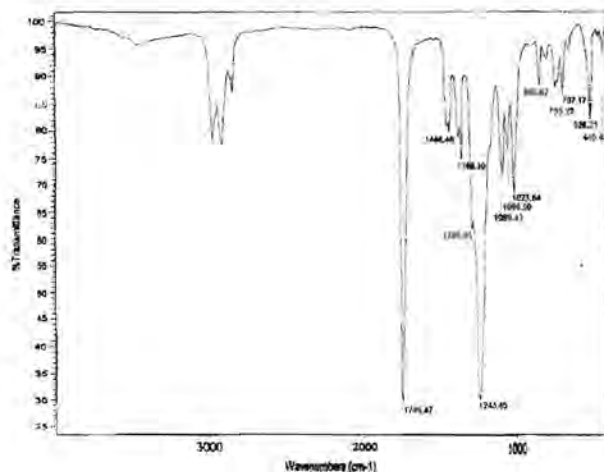


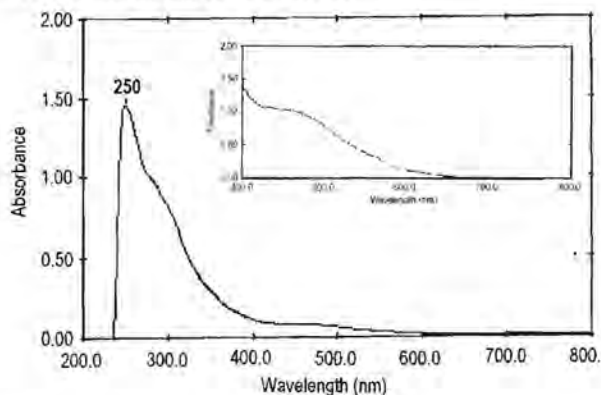
Figura 25: Compuesto 4

Este compuesto es también un sólido de color negro (5 mg) con un rendimiento del 3.02%. En FTIR (espectro 25) se observó una banda en 1745.47 cm^{-1} correspondiente a los grupos C=O, la diferencia es que esta fue más intensa que la de los otros dos compuestos (mono y disustituidos), de igual manera se observaron bandas correspondientes al fullereno C_{60} en 1446.46 y 526.21 cm^{-1} muy disminuidas en comparación de los compuestos monosustituido y disustituidos, lo cual indica que entre mayor sustituciones tenga el fullereno las bandas de C_{60} van haciéndose más pequeñas confirmando con esto que el fullereno tiene un grado mayor de sustituciones.



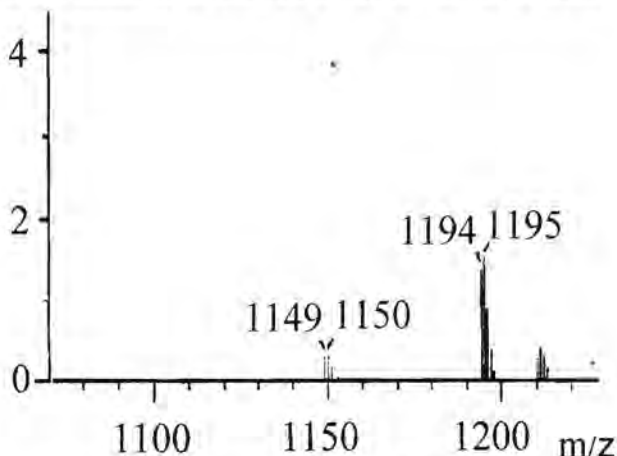
ESPECTRO 25. ESPECTRO DE FTIR DEL COMPUESTO 5

En UV-Vis (espectro 26) Las bandas de fullereno son menos visibles lo que vuelve a inducir a pensar en un mayor número de adiciones de este compuesto. De hecho las bandas más notorias se encuentran a 476, 588 y 618 nm y no son observables en el fullereno C_{60} , la única banda del fullereno que se observó es la que se encuentra en 250 nm (observada en los tres derivados de mono, doble y triple adición), las demás bandas características del C_{60} ya no se observan.



ESPECTRO 26. ESPECTRO DE UV DEL COMPUESTO 5

Nuevamente la posible formación del compuesto de triple adición se confirmó por espectrometría de masas (espectro 27), en donde se puede observar el ión molecular de 1194 UMA, el cual concuerda con una triple adición del malonato de dietilo



ESPECTRO 27. ESPECTROMETRÍA DE MASAS FAB⁺ DEL COMPUESTO 5

3.3. PROPUESTA DEL MECANISMO DE REACCIÓN

La formación de estos derivados se explica de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción.

La ciclopropanación del C_{60} se lleva a cabo generalmente por un mecanismo de adición-eliminación^{45,53} en la posición 1,2 del fullereno entre 2 anillos hexagonales, lo que puede dar lugar a una estructura cerrada o bien a una abierta. En nuestro caso se sabe que se forma el ciclopropano⁶⁵⁻⁶⁸ (estructura cerrada) y no la estructura abierta porque en la RMN- ^{13}C la estructura abierta presenta 32 señales para los carbonos sp^2 del fullereno y una en la región de 135 ppm para los carbonos sp^3 del fullereno. En cambio la estructura cerrada en RMN- ^{13}C muestra 14 señales para los carbonos sp^2 del fullereno y dos señales en el intervalo de 70-85 ppm para los carbonos sp^3 del fullereno (ver espectro 12)

La formación de estos ciclopropanos se lleva a cabo generalmente utilizando α -halo-cetonas^{45,53} y una base (NaH), la cual por desprotonación genera un carbanión que dirige a la ciclopropanación de C_{60} . En el caso de la reacción que en este trabajo se llevó a cabo, no se utilizó una α -halo cetona, sino un compuesto α -halogenado que puede también sufrir un desplazamiento nucleofílico y eliminación tal como se muestra en la figura 26 dando lugar con esto al compuesto 2, el cual sirve como intermediario para la formación del compuesto 1 con la pérdida del protón.

MECANISMO DE CICLOPROPANACION

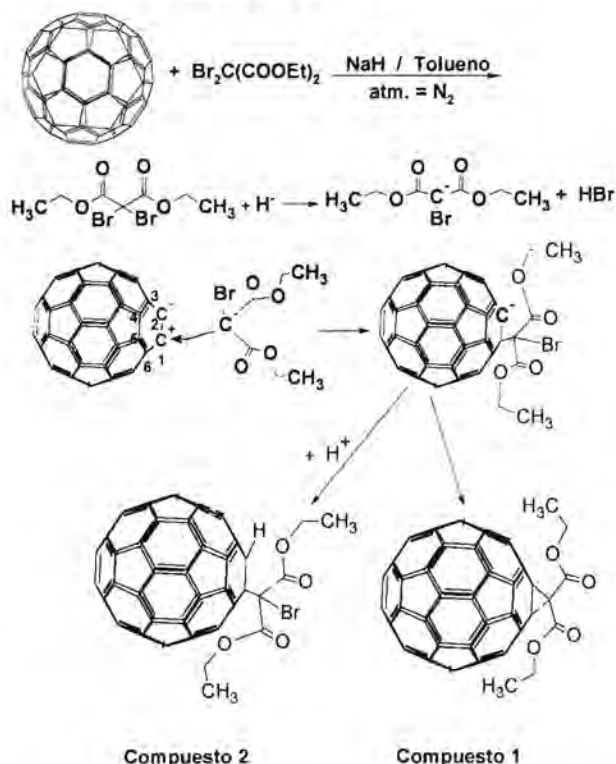


Figura 26. Mecanismo de reacción propuesto para los derivados del dibromomalonato de dietilo.

El compuesto 3 (figura 27) se obtendría al llevarse a cabo una reducción del compuesto 2 con el NaH. Como se observa por el bajo rendimiento, tampoco este proceso es muy favorecido durante la reacción. Cabe hacer resaltar que los compuestos 2 y 3 no habían sido reportados en la literatura anteriormente.

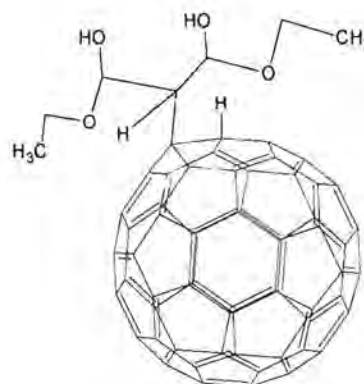


Figura 27. Compuesto 3

Un parámetro importante, para la generación del derivado de mono adición en mayor porcentaje fue el tiempo de reacción. Entre menos tiempo de reacción, se generan en menor proporción los otros derivados. Por el contrario si se dejaba un mayor tiempo, empezaba a disminuir el compuesto monosustituido y se generaban los otros derivados (con mayor número de sustituciones). No obstante si se dejaba muy poco tiempo, entonces no reaccionaba la mayor parte del fullereno

En cuanto a la doble y triple adición, éstas siguen el mismo mecanismo de mecanismo de reacción que la mono adición, y no hay indicio de la generación del correspondiente derivado halogenado, lo cual confirmaría que este tipo de compuestos no son muy favorecidos durante la reacción.

Durante la fase experimental se obtuvo una fracción que contenía isómeros de doble adición. Esto se determinó porque en la placa cromatográfica aparecían 3 manchas definidas pero que corrían muy juntas, lo que no permitió la separación de cada isómero. Al analizar la fracción por FAB⁺ se encontró que el M^+ = 1036 coincidía con el peso molecular de la doble adición, este producto de doble adición, se generó durante la reacción, como una segunda adición al compuesto de mono adición, y como se sabe, esta toma lugar exclusivamente en los dobles enlaces que unen dos hexágonos (ver figura 28), lo que conlleva a la posibilidad de que se puedan formar ocho isómeros del bisaducto^{45,51,69} como se observa en la figura 29.

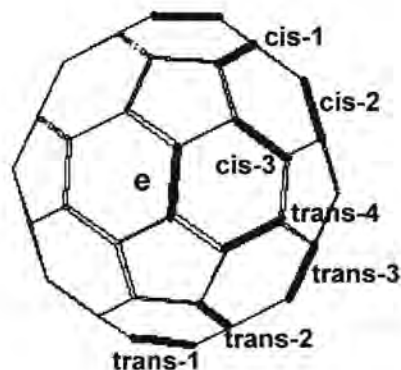


Figura 28. Posiciones del fullereno en las cuales se puede llevar a cabo una sustitución.

ISOMEROS DE DOBLE ADICIÓN

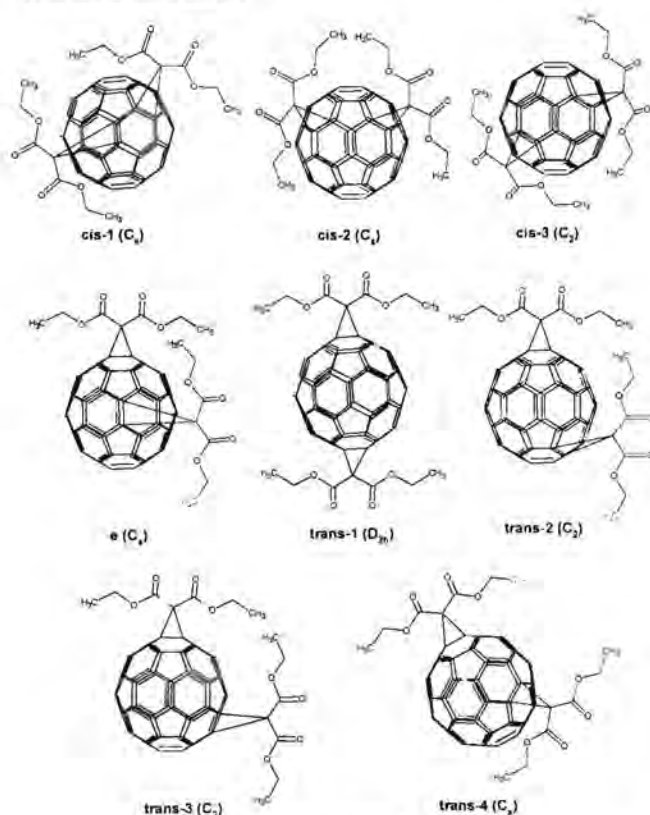


Figura 29. Isómeros de doble adición.

De estos ocho posibles isómeros de doble adición se ha reportado en la literatura⁷⁰ que los sitios de preferencia (figura 30) para los isómeros son; en primer lugar la posición ecuatorial (e) que presenta un coeficiente de +0.22 en el LUMO, posteriormente la posición trans-3 con un coeficiente entre +0.1-0.16 y finalmente la posición cis-2 con un coeficiente en un intervalo de $\pm 0.1-0.16$.

Las posiciones cis-2 y trans-3 tienen el mismo valor de coeficiente LUMO, por tanto la preferencia observada hacia la posición trans-3 se explica por su baja repulsión estérica.

De acuerdo con esta información los productos de doble adición generados, corresponderían en este trabajo a los sustituidos en la posición ecuatorial, trans-3 y cis-2.

ISOMEROS DE DOBLE ADICIÓN MÁS ESTABLES

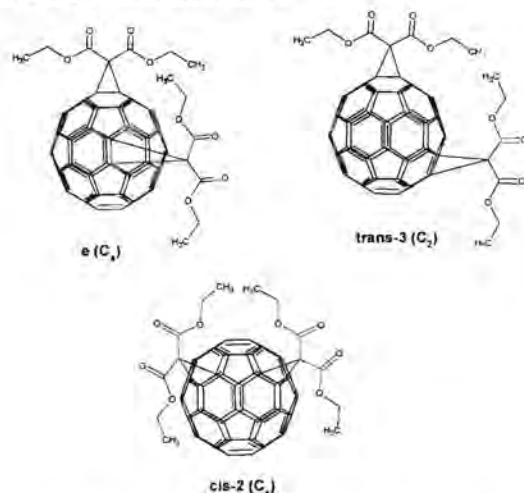


Figura 30. Isómeros de doble adición más estables.

Los compuestos de triple adición de la misma forma que los de doble adición tienen lugares que son más favorecidos termodinámicamente (ver figura 31) y ellos cuando menos formarían 43 isómeros de los cuales se ha reportado en la literatura^{45,54,71} que los más estables son los que se encuentran en las posiciones (e, e, e) y (trans-3, trans-3, trans-3). Por tanto, podemos decir que el isómero de triple adición, las adiciones pueden encontrarse en las posiciones (e, e, e) ó (trans-3, trans-3, trans-3), que resultan ser las posiciones más estables por tener baja repulsión estérica.

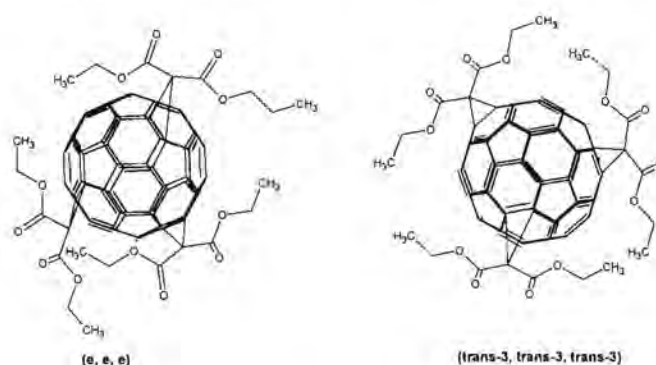


Figura 31. Isómeros de triple adición de mayor estabilidad.

Con estas muestras ya separadas, purificadas y caracterizadas derivadas del fullereno, se consideró llevar a cabo experimentos de actividad biológica, debida en parte a su alta electrofilicidad que lo hace altamente reactivo hacia la adición de radicales libres⁷²⁻⁷³.

3.4. PRUEBAS DE ACTIVIDAD BIOLÓGICA

De acuerdo a la literatura estos compuestos tienen propiedades biológicas interesantes tales como atrapador de radicales libres o antioxidantes. Como se sabe los radicales libres se encuentran involucrados en diferentes procesos oxidativos metabólicos que pueden estar implicados en una gran cantidad de enfermedades neurodegenerativas como el cáncer. Razón por la cual se decidió a llevar a cabo pruebas de cito toxicidad de líneas humanas cancerosas (sistema nervioso central, próstata y leucemia).

Para este estudio se emplearon células cancerosas del sistema nervioso, próstata y leucemia, las cuales fueron cultivadas en un medio esencial mínimo (MEN) y mantenidas a 37 °C en atmósfera húmeda con 5 % de CO₂. El compuesto de prueba se disolvió en DMSO y posteriormente se agregó a los cultivos (como control positivo se usó la doxorrubina), se dejó en incubación y la cito toxicidad se determinó usando el colorante sulforrodamina para medir el crecimiento celular por medio de los valores de absorción del compuesto de prueba.

Las pruebas de actividad anticancerígena se hicieron para el derivado de mono adición y de este estudio se encontraron los siguientes resultados:

Líneas humanas cancerosas	% de inhibición de crecimiento
Sistema nervioso central	35.00
Próstata	18.67
Leucemia	54.00

Tabla 2. Resultados de actividad anticancerosa para el compuesto de mono adición.

El compuesto mono adición resultó tener buenos porcentajes de inhibición de crecimiento de tejidos cancerosos principalmente en el cáncer del sistema nervioso central y leucemia del 35 y 54 % respectivamente.

En la literatura se había reportado sólo un derivado del fullereno que presenta actividad anticancerosa en células humanas cervicales, el $C_{60}(OH)_{24}$. Este compuesto inhibe el crecimiento celular vía inhibición mitótica de formaciones espigadas (crecimiento exagerado) en una forma similar a la droga taxol y se ha observado que este derivado del fullereno se une a un microtúbulo, estos microtúbulos son estructuras que envuelven arreglos de cromosomas, arreglos de los cuales depende la división celular.

Tomando en cuenta este antecedente que se tiene de actividad anticancerígena de un derivado del fullereno y que se sabe actúa como el taxol, esto puede en cierta forma extrapolarse al compuesto monosustituido, ya que éste también presenta actividad anticancerígena y tiene como estructura base el fullereno. De ésta manera se podría en principio y con todas las reservas del caso, proponer un posible mecanismo de acción anticancerígena del compuesto monosustituido, ya que en la literatura no se ha reportado que este compuesto o análogos de él presenten esta actividad. Este punto abre la posibilidad de una línea de investigación a futuro que podría coadyuvar a establecer los mecanismos de acción anticancerígena de los derivados del C_{60} .

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente estudio se llegó a las siguientes conclusiones:

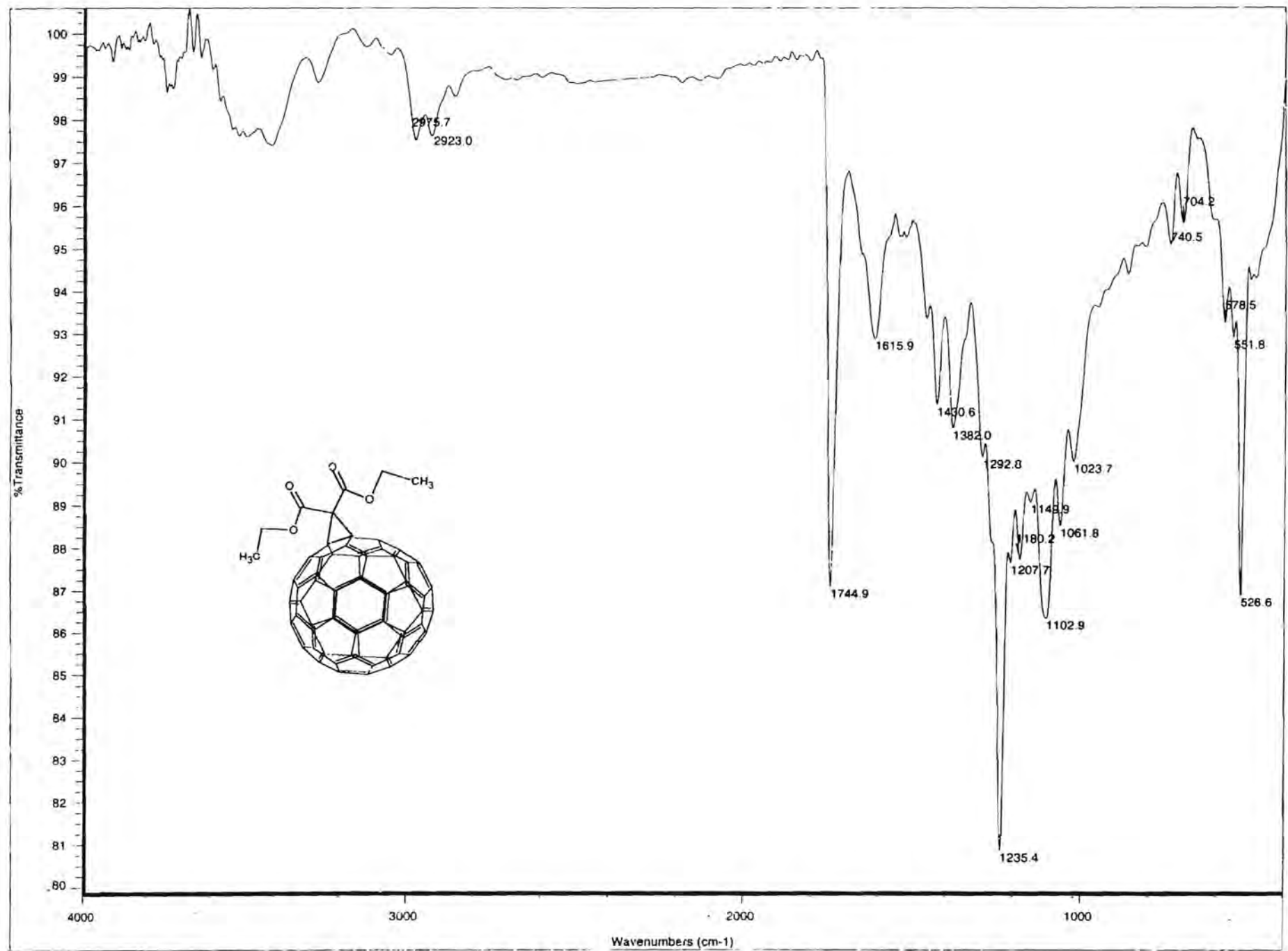
1. Se logró la purificación de fullereno C_{60} con un buen rendimiento (48.5 %) sin equipos muy sofisticados a partir de una técnica de complejación diferencial con $AlCl_3$.
2. Por primera vez se realizó la reacción de C_{60} con dibromomalonato de dietilo, en donde se pudieron identificar al menos ocho diferentes compuestos generados en esta reacción, los cuales comprenden, un derivado de mono adición, isómeros doble adición, isómeros de triple adición, un derivado bromado y finalmente un derivado hidroxilado.
3. Es importante mencionar que en esta síntesis se obtuvieron dos compuestos que no han sido descritos anteriormente en la literatura, el derivado bromado y el hidroxilado.
4. También es relevante hacer ver que en la literatura sólo se ha reportado que los derivados de malonato con diferentes adiciones y regioestructuras (síntesis de Hirsch y sus derivadas), son solo obtenidos, con bromomalonato de etilo o compuestos que contienen al menos un hidrógeno en la posición alfa al grupo carbonilo, y no así en nuestro caso, ya que para este estudio se utilizó el dibromomalonato de etilo, el cual no contiene hidrógenos alfa (ácidos), abriendo con esto un pequeño campo de estudio para compuestos análogos a los ya probados que no tengan hidrógenos ácidos.
5. De igual manera en la literatura tampoco se ha reportado que el compuesto de mono adición del malonato de etilo presente actividad anticancerígena, y en nuestro caso se observó que presenta un porcentaje de inhibición en el crecimiento de células de cancerosas del sistema nervioso central y leucemia de un 35 y 54 % lo cual hace estos resultados interesantes para un futuro estudio.
6. La síntesis de metano fullerenos a partir del malonato de dietilo con una alta selectividad para formar los productos de mono adición, permite la posibilidad de abrir nuevas rutas para obtener fullerenos solubles en un gran número de solventes, lo que ampliaría las áreas de investigación de esta nueva forma alotrópica del carbono.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **138**, 162 – 163.
2. In G. S. Hammond and V. J. Gruck (eds.) *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, American Chemical Society, Washington, D. C.(1992), ACS Symposium Series, 481
3. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, U.S.A. 1996, 956 pp.
4. W. Kratschmer, D. L. Lamb, K. Fosforipoulos and Dr. R. Huftman, *Nature*, 1990, **347**, 354-358.
5. A. Pisanty, *Educación Química*, 1991, **2**, 140-145.
6. D. V. Konorev, R. N. Lyubouskaya, *Russian Chem. Rev.* 1999, **68**, 19-38.
7. A. F. Hebard et al. *Nature*, 1991, **350**, 600.
8. K. Holczer et al. *Science*, 1991, **252**, 1154.
9. K. M. Kadish and R. S. Rouff, *Fullerenes Chemistry Physics and Technology*, Wiley Interscience, USA, 2000, 968. pp.
10. S. H. Friedman, D. L. Decamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wuld and G. L. Kenya, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6506.
11. R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wuld, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. Decamp and G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6510.
12. T. W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes. Preparation and Properties*, CPC Press., USA, 1997, 296 pp.
13. M. S. Dresselhaus. In S. Yoshimura and R. P. H. Chang (Eds.) *Supercarbon, Synthesis, Properties and Applications*, p. 9-26 Germany, 1998, Springer Series in Materials Science.
14. S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56.
15. R. D. Johnson, G. Meijer, d. S. Bethune. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8983-8984.
16. J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. Hollander, F. J. Hollander, *Science*, 1991, **252**, 312.
17. P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science*, 1991, **252**, 1160.
18. H. W. Kroto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 11-246.
19. R. E. Haufler, J. Conceicao, L. Chibante, Y. Chai, N. Byrne, S. Flanagan, M. Haley S. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Bilups, M. Ciufolini, R. Hauge, J. Margrave, L. Wilson, R. Curl and R. Smalley, *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 8634-8636.
20. Koch A. S. Khemani K. C. and Wudl F., *J. Org. Chem.* **56** (1991) 4543 – 4545.
21. Parker D. H., Chatterjee K, Wurz P. Lykke K. R, Pellin M. J. And Stock Leon M. In the Fullerenes. Edited by Kroto H. W. Fischer J. E, Cox D. E. Pergamon Press 1993 pag. 29 – 44.
22. Smalley R. E., US. Patent 5,300,2003 (1994).
23. Hauffer R. E., Chai Y., Chibante L. P. F., Conceicao J., Jin C., Wang L. S., Maruyama S. and Smalley R. E., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** (1991) 627 – 637.
24. L. Chibante, A. Thess, J. Alford and R. Smalley, *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 8696-8700.
25. Flamant G., Luxembourg D., Robert J. F. and Laplaze D. *Solar Energy*, **77** (2004) 73 – 80.
26. Peters G. and Jansen M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** (1992) 223-224.
27. J. Howard, J. Mckinnon, Y. Makarovaky, A. Lafleur, M. Johnson, *Nature*, 1991, **352**, 139-141.
28. Howard J. B., McKinnon J. T., Jonson M. E., Makarovsky Y and Lafleur A. L., *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 6657 -6662.
29. Howard J. B., Lafleur A., Makarovsky Y, Mitra S., Pope C. J. and Yadav T. In The fullerenes. Edited by Kroto H. W, Fisher J. E and Cox D. E. Pergamon Press 1993, pag. 45 – 63.
30. Scott L. T., Boorum M. M., McMahon B. J., Hagen S., Mack J., Blank Jarred, Wegner H. and Meijere A. *Science*, **295**, (2002), 1500 – 1503.
31. Scott L. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, (2004), 4994 – 5007.
32. W. A. Scrivens, P. V. Bedworth, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7917-7919.
33. K. Chatterjee, D. H. Parker, P. Wurz, K. R. Lykke, D. M. Gruen and L. M. Stock, *J. Org. Chem.* 1992, **57**, 3253-3254.
34. K. C. Khemani, M. Prato and F. Wuld, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 3254-3256.

35. M. Kele, R. N. Compton and G. Guiochon, *Journal of Chromatography A*, 1997, **786**, 31-45.
36. Andreas H. *The chemistry of the fullerenes Organic Chemistry monograph series*. 1994 Georg thieme Verlag. Capt. 1.
37. C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chai, R. H. Hauge and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 2944-2946.
38. Jin-Chai Li, Tao Yu, Ming-Sheng Ye and Xiang-Jun Fan, *Thin Solid Films*, 1999, **345**, 236-239.
39. C. Pan M. S. Chandrasekharaiah, D. Agan, R. H. Hauge and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 6752-6755.
40. M. A. Verherijen, *Journal of Crystal Growth*, 1992, **172**, 136-144.
41. B. Nie and Rotello V. *In Fullerenes Vol. 4 Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and materials related*. Edited by Kadish K. and Rouff R. S. 1997. pag. 593 - 598.
42. Komatsu N. Ohe T. and Matsushige K. *Carbon*, **42**, (2004), 163 - 167.
43. I. Bucci, R. Aniszfeld, Tatyana Shamma, G. K. S. Prakash and G. A. Olah, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1994, **91**, 9019-9021.
44. M. Bühl and A. Hirsch, *Chem. Rev.* 2001, **101**, 1153 -1183.
45. A. Hirsch, *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**, 1729-1740.
46. A. Balch and M. Olmstead, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2123-2165.
47. P. J. Krusic, E. Wasserman, P. Keizer, J. Morton and K. Preston. *Science*, 1991, **254**, 1183.
48. A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3850-3851.
49. K. Kniaz, J. Fischer, H. Selig, G. Vaughan, W. Ramanov, D. Cox, S. Chowdhury, J. McCauley, R. Strongin and A. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 6060-6064.
50. O. V. Boltalina, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000, **101**, 273-278.
51. H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. Fischer, A. McGhie, W. Romanow, J. Mcauley and A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 5475-5476.
52. T. D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Pergamon, 1999, 540 pp.
53. F. Diederich, L. Isaacs and D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 243-255.
54. I. Lamparth and A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1727-1728.
55. F. Cheng, X. Yang, H. Zhu, J. Sun, Y. Liu, *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, **61**, 1145-1148.
56. R. Bensasson, M. Brettreich, J. Frederiksen, H. Göttinger, A. Hirsch, E. Land, S. Leanch, D. McGarvey and H. Schönberger, *Free Radical Biology and Medicine*, 2000, **29**, 26-33.
57. Y. Rubin, S. Khan, D. Freedberg and C. Yeretian, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 344-345.
58. P. Belik, A. Gügel, M. Spickerman and K. Mullen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* 1993, **32**, 78.
59. E. Straface, B. Natalini, D. Monti, C. Franceschi, G. Schettini, M. Bisaglia, C. Funelli, C. Pincelli and R. Pellicciari, *FEBS Letters*, 1999, **454**, 335-340.
60. D. Wolff, K. Mialkowski, C. Richardson and S. Wilson., *Biochemistry*, 2000, **40**, 37-45.
61. J. Nierengarte, D. Felder and J. Nicoud, *Tetrahedron Letters*, 1999, **40**, 269-272.
62. M. Brettreich and A. Hirsch, *Tetrahedron Letters*, 1998, **39**, 2731-2734.
63. H. Ajie, M.M. Alvarez, S. J. Anz, R. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. Huffman W. Krätsmer, Y. Rubin, K. Schriver, D. Sensharma and R. Whetten, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8630-8633.
64. R. J. Doome, A. Fonseca and J. C. Nagy, *Colloid and surfaces A*, 1994, **158**, 137-143.
65. F. Diederich, L. Isaacs and D. Philp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1994, 391-394.
66. L. Isaacs and F. Diederich, *Helvetica Chimica Acta*, 1993, **76**, 2454-2464.
67. A. Smith, R. Strongin, L. Brard, G. Furst and W. Romanov, *J. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 5829-5830.
68. L. Isaacs, A. Wehrsig and F. Diederich, *Helvetica Chimica Acta* 1993, **76**, 1231-1250.
69. A. Hirsch, I. Lamparth and H. R. Karfunkel, *Anew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 437-438.
70. A. Hirsch, I. Lamparth and T. Grösser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 9385-9386.
71. I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer and A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1607-1608.
72. F. Tebbe, R. Harlow, D. Chase, L. Firment, E. Holler, B. Malone, R. Krusic and E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9900-9901.
73. C. A. Reed and R. D. Bolskar, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1075-1120.

APÉNDICES



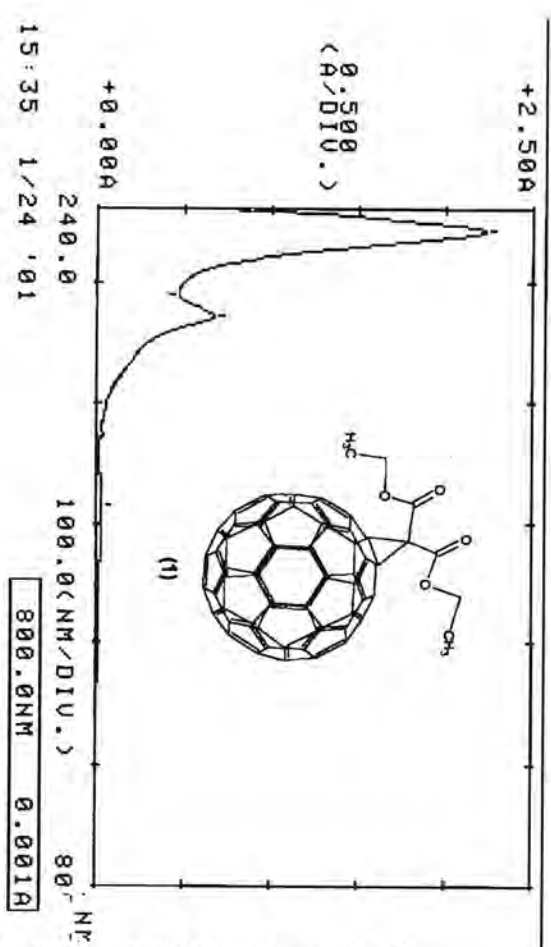
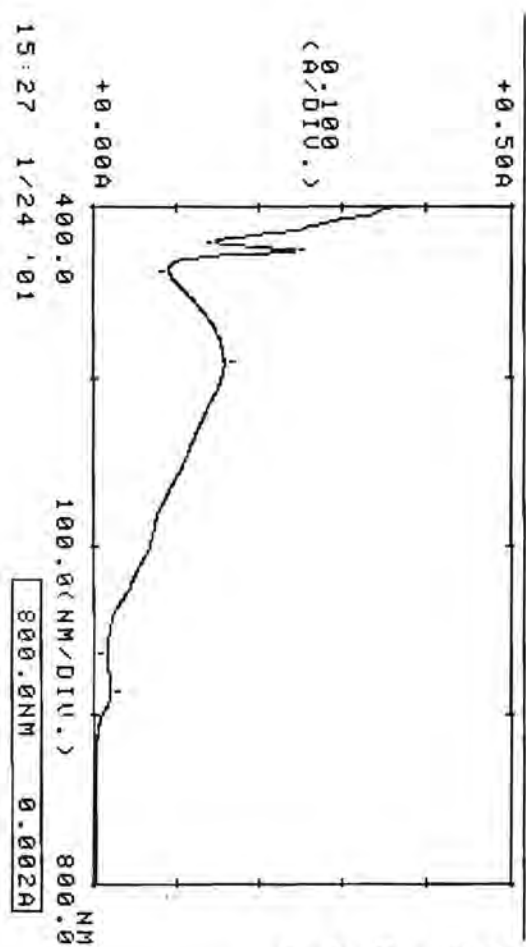
Apéndice 1. Espectro de infrarrojo del compuesto 1

*** PEAK-PICK ***

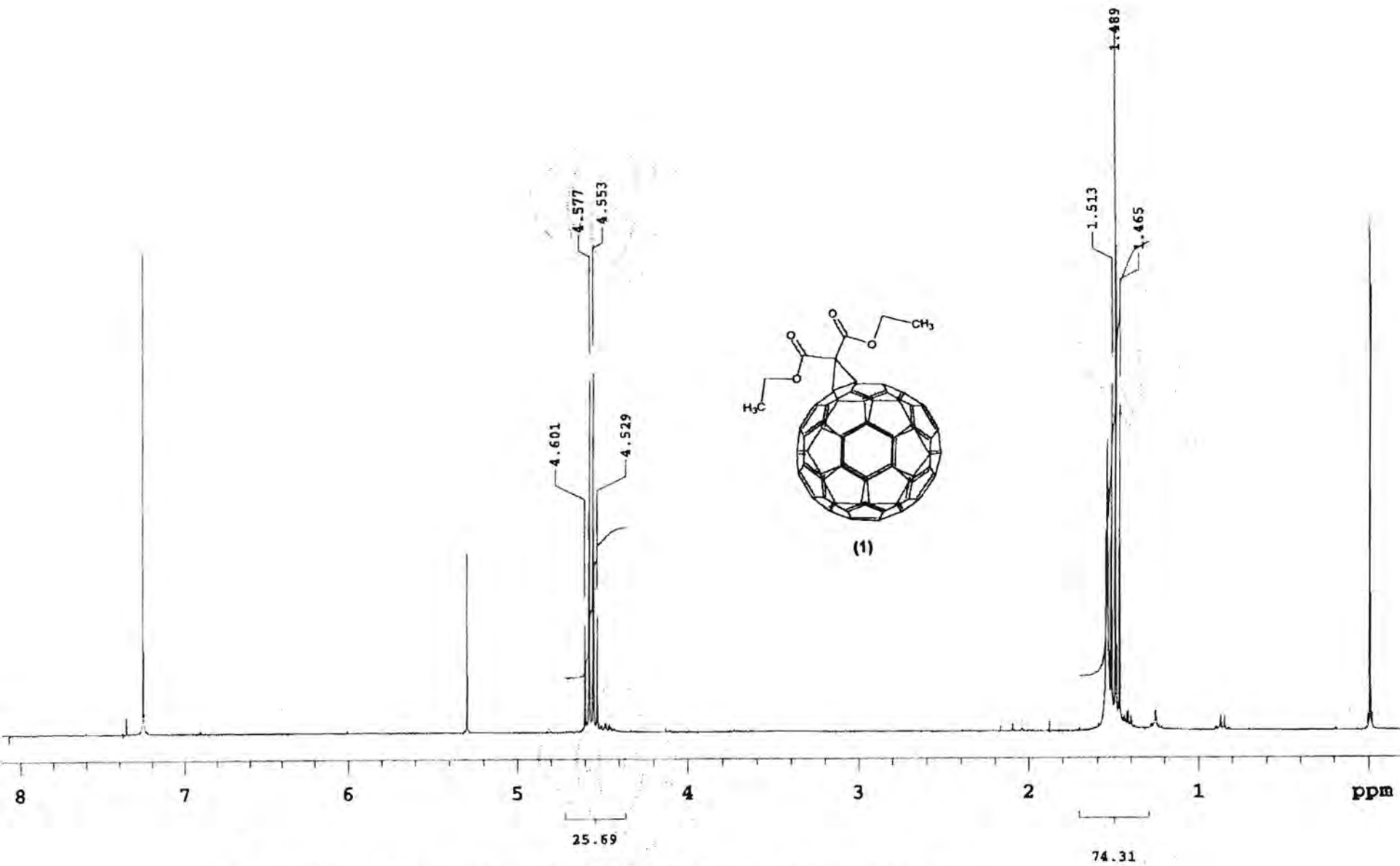
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
686.0	0.021	664.0	0.016
490.5	0.159	437.0	0.091
425.5	0.243	420.5	0.147

*** PEAK-PICK ***

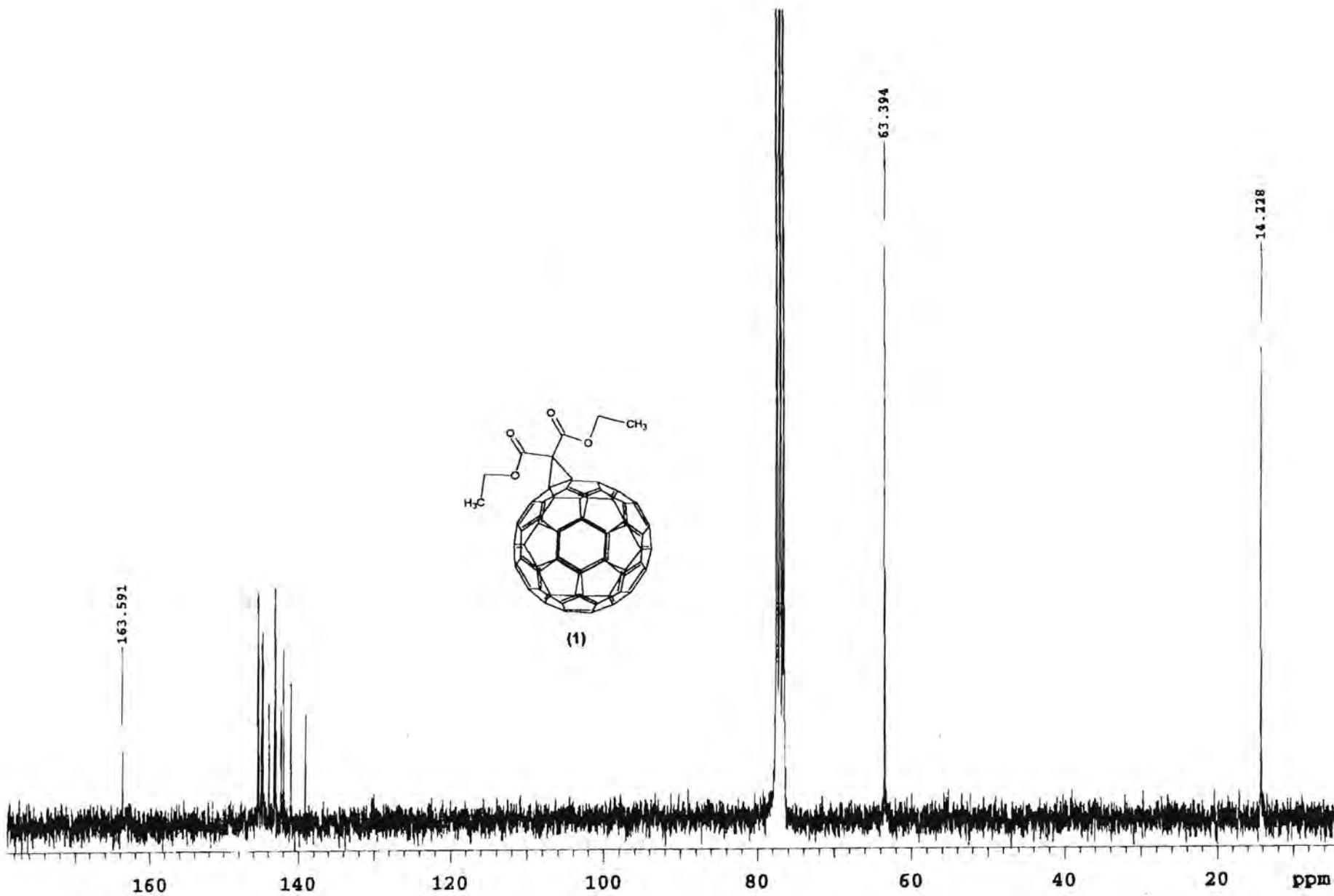
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
485.0	0.026	723.0	0.001
328.0	0.669	435.0	0.016
258.0	2.231	310.0	0.466



Apéndice 2. Espectro de Ultravioleta del Compuesto 1



Apéndice 3. Espectro de RMN- ^1H del Compuesto 1



Apéndice 4. Espectro de RMN- ^{13}C del Compuesto 1

[Mass Spectrum]

Data : Dr-Marcos-Mtz044

Date : 16-May-98 11:07

Sample: DCT1

Note : Dayanara

Ion Mode : FAB+

Inlet : Direct

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

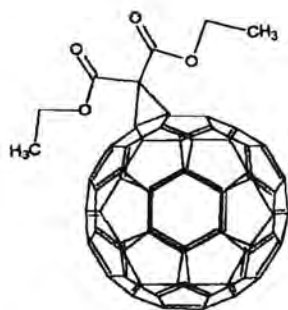
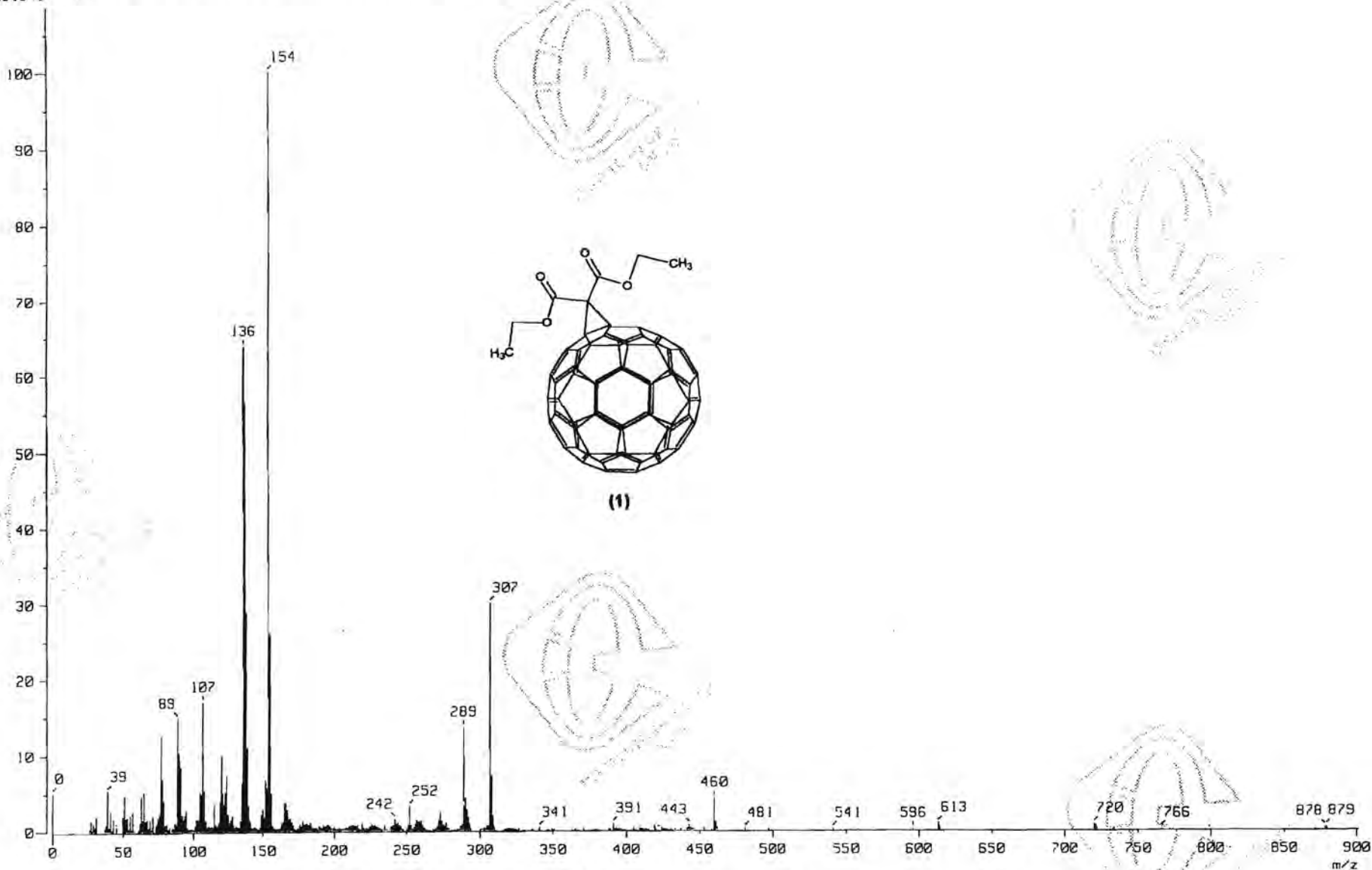
RT : 1.64 min Scan# : (2,12)

Temp : 145.2 deg.C

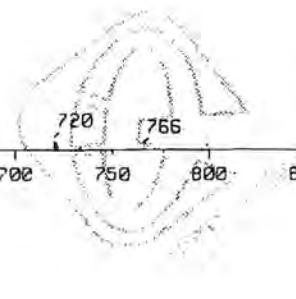
SP : m/z 154.0000 Int. : 201.09

Cut Level : 0.00 %

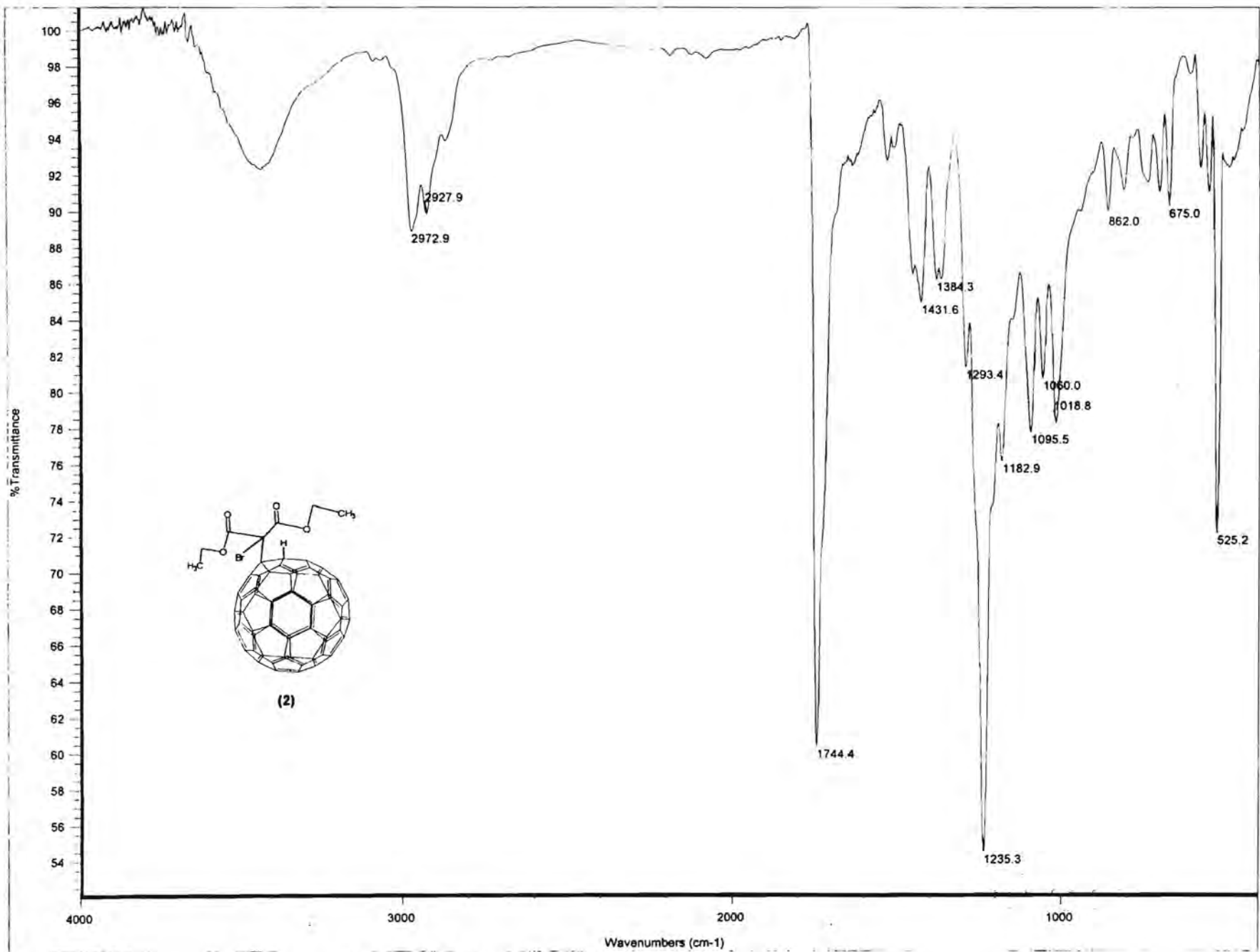
2291349



(1)



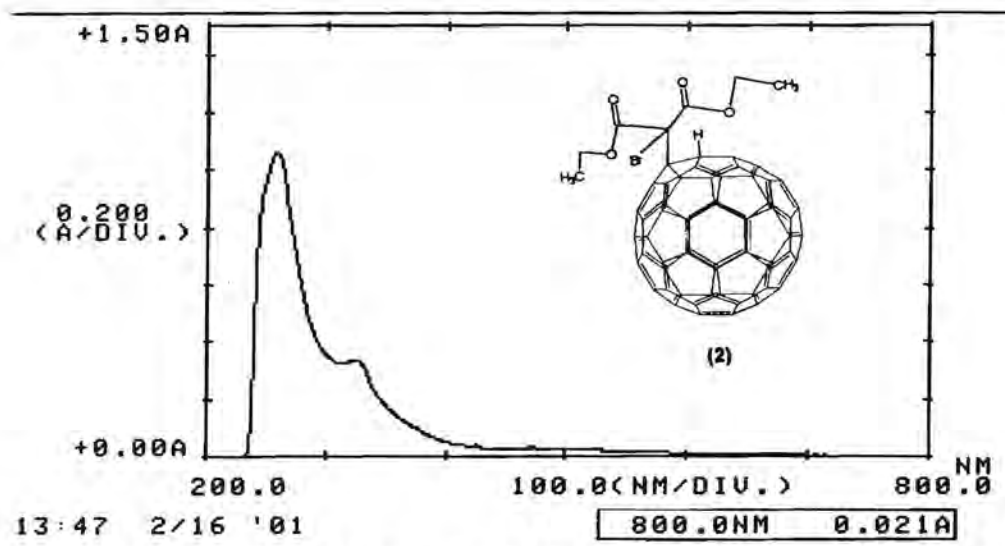
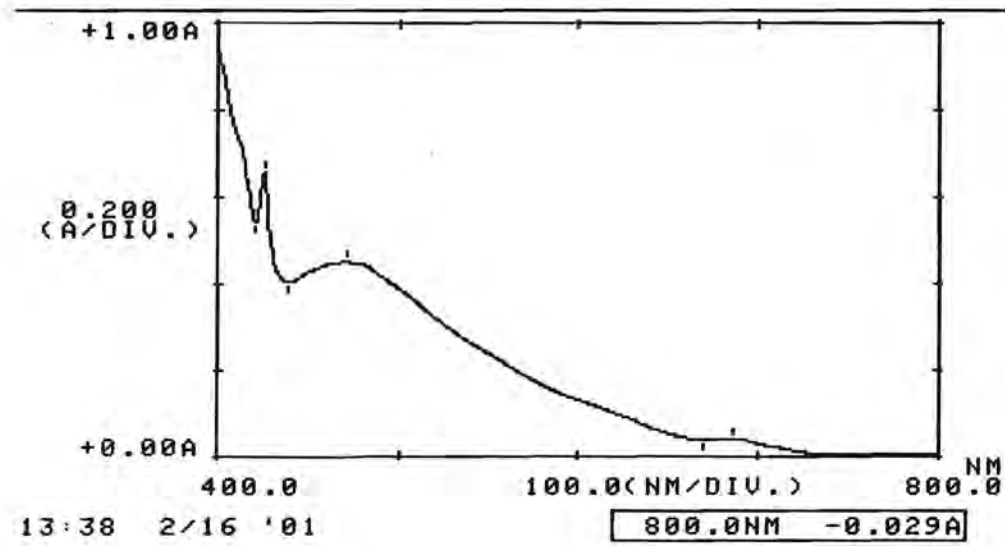
Apéndice 5. espectro de EM del Compuesto 1



Apéndice 6. Espectro de Infrarrojo del Compuesto 2

*** PEAK-PICK ***

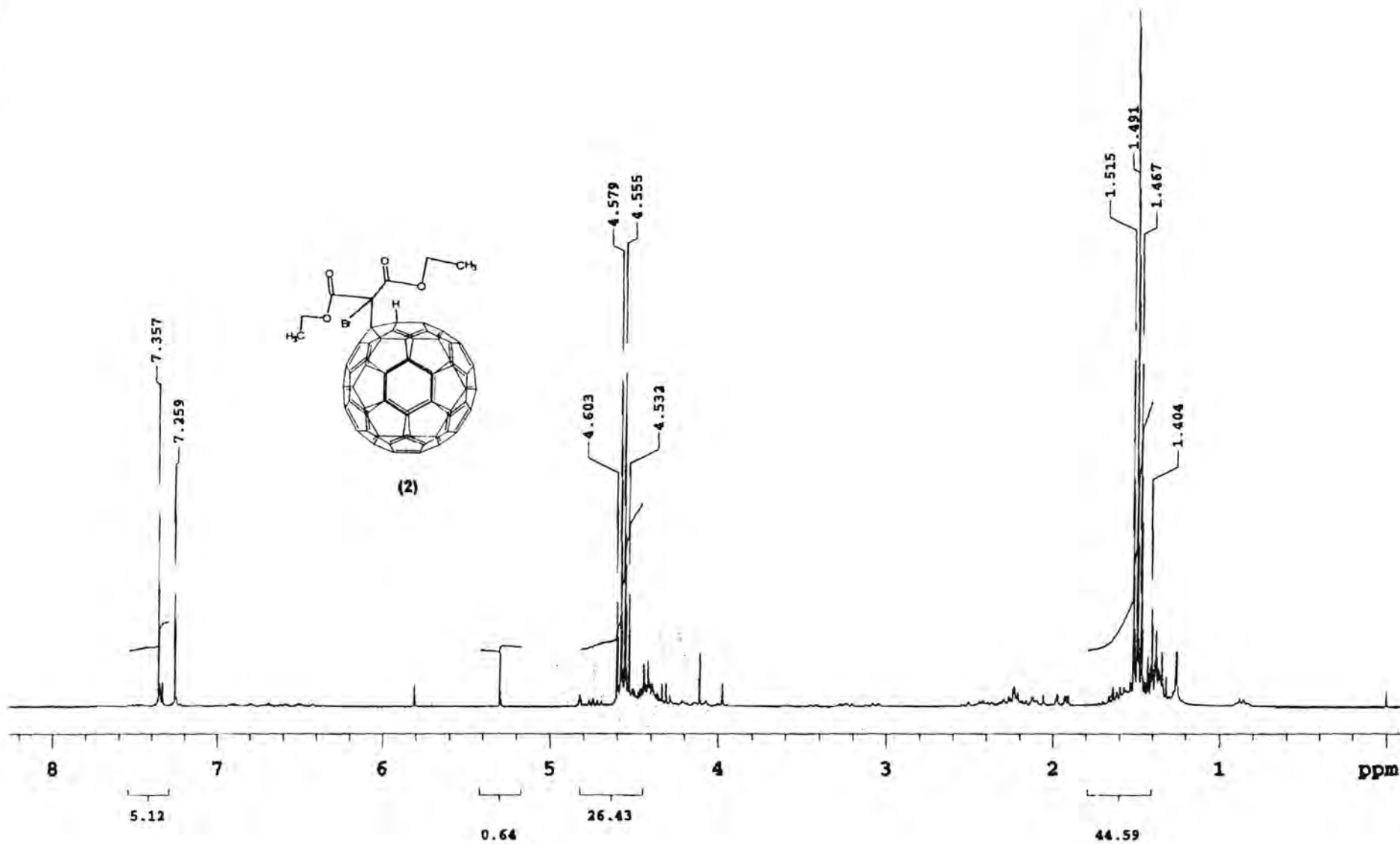
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
685.5	0.042	668.5	0.039
470.5	0.449	439.5	0.405
426.0	0.655	421.0	0.542



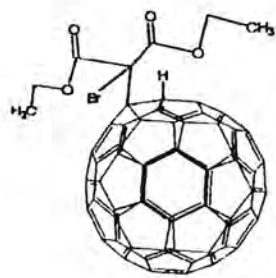
*** PEAK-PICK ***

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
324.0	0.338	777.0	0.002
258.0	1.063	314.0	0.322

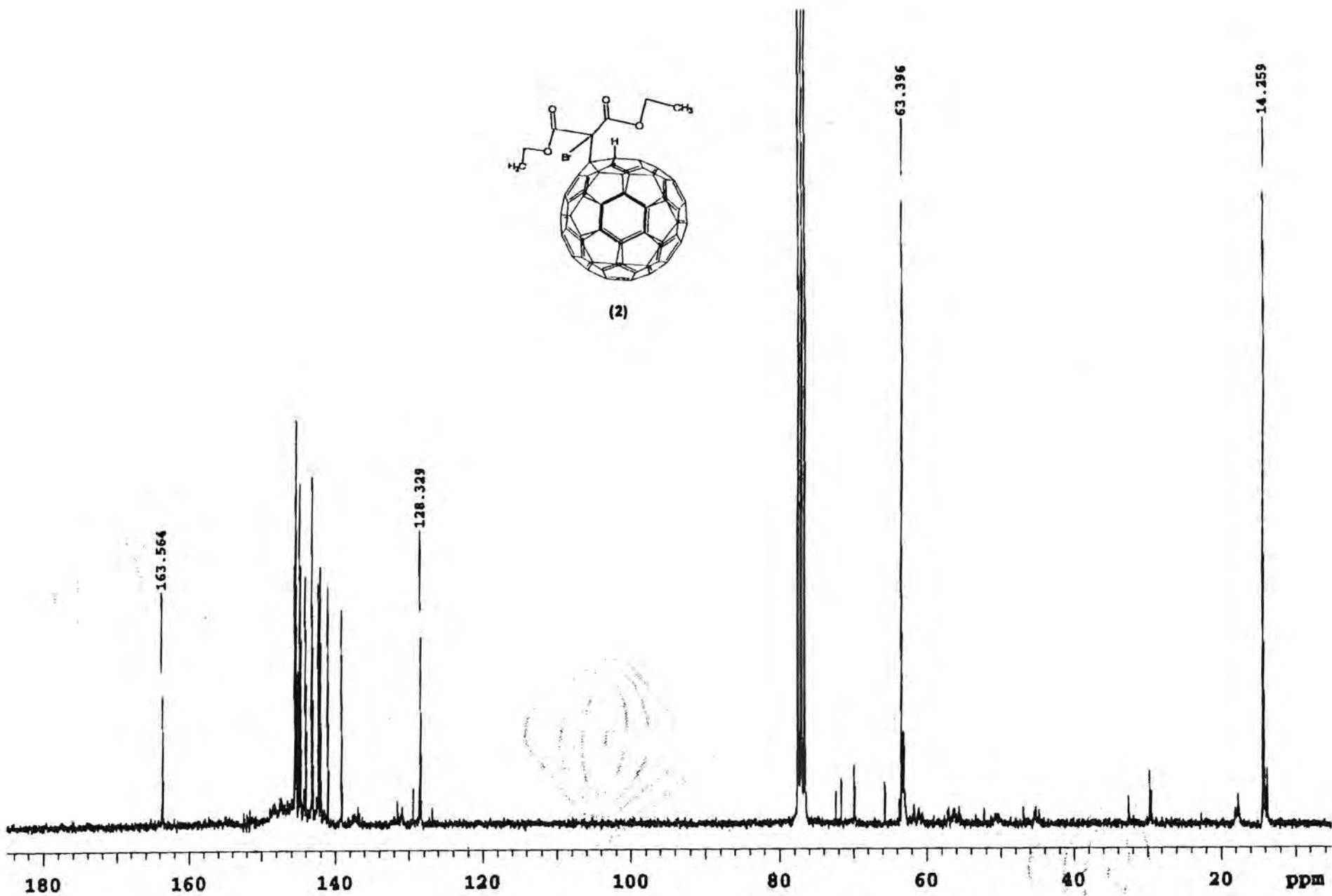
Apéndice 7. Espectro de Ultravioleta del Compuesto 2



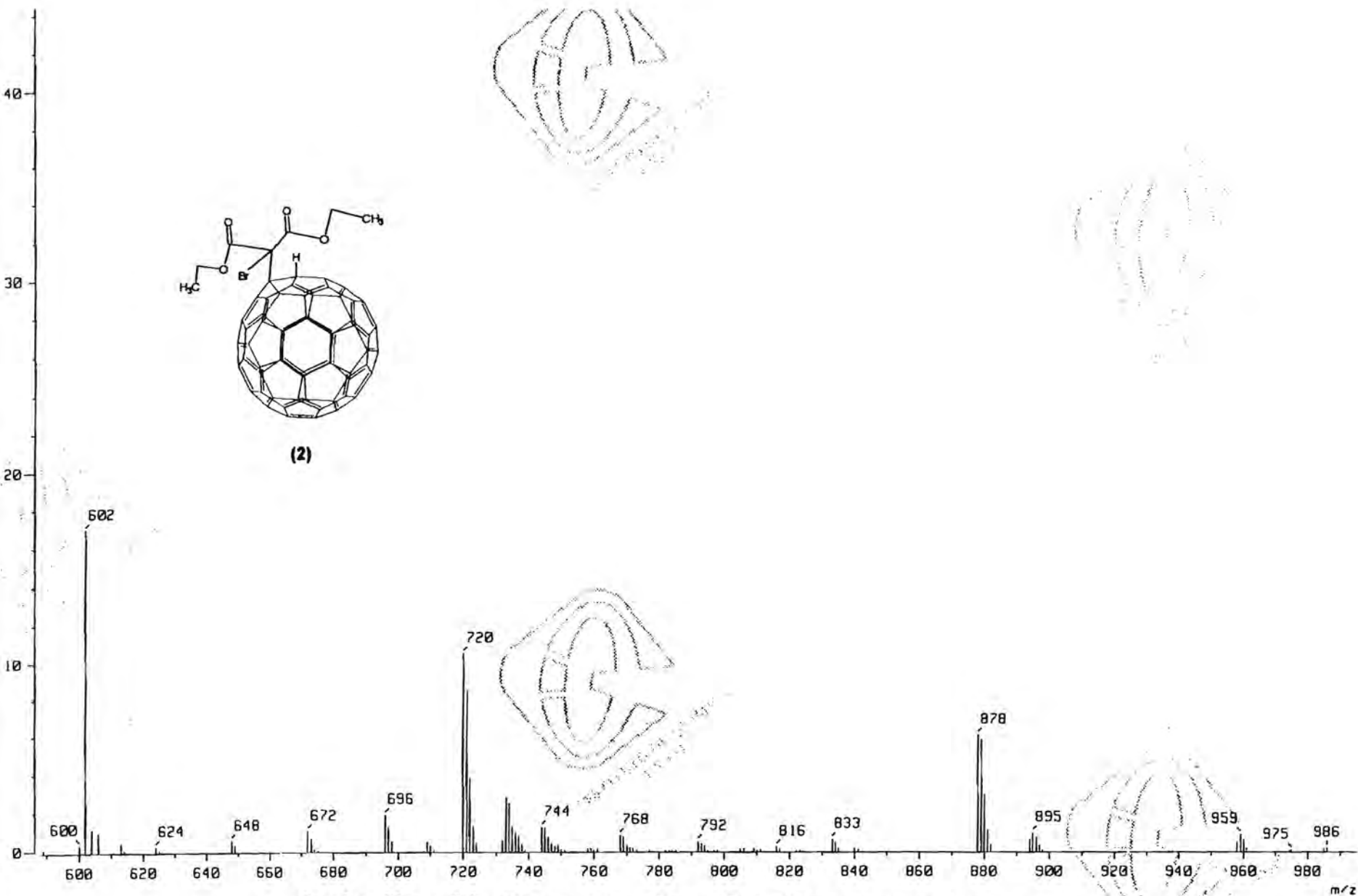
Apéndice 8. Espectro de RMN- ^1H del Compuesto 2



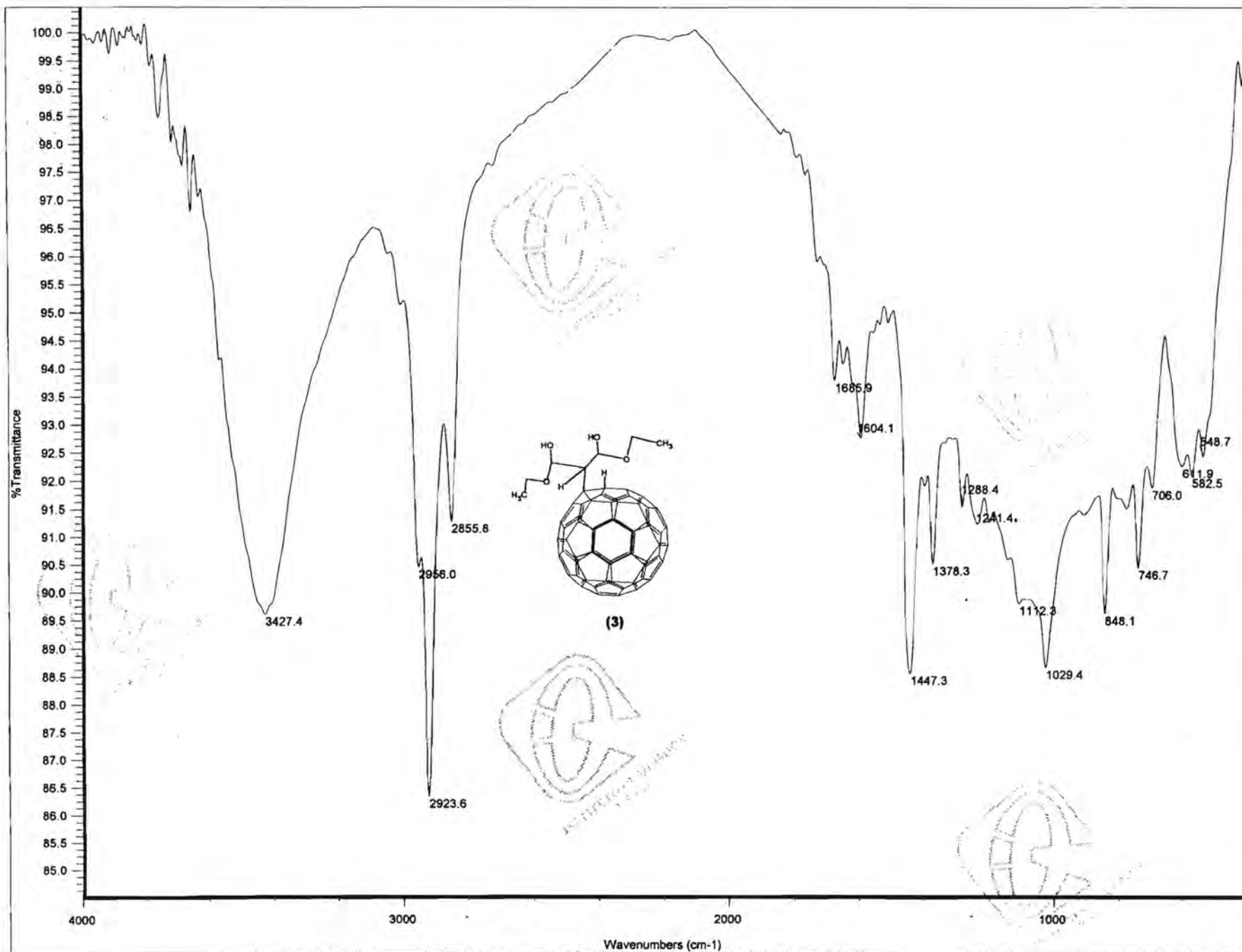
(2)



Apéndice 9. Espectro de RMN-¹³C del Compuesto 2

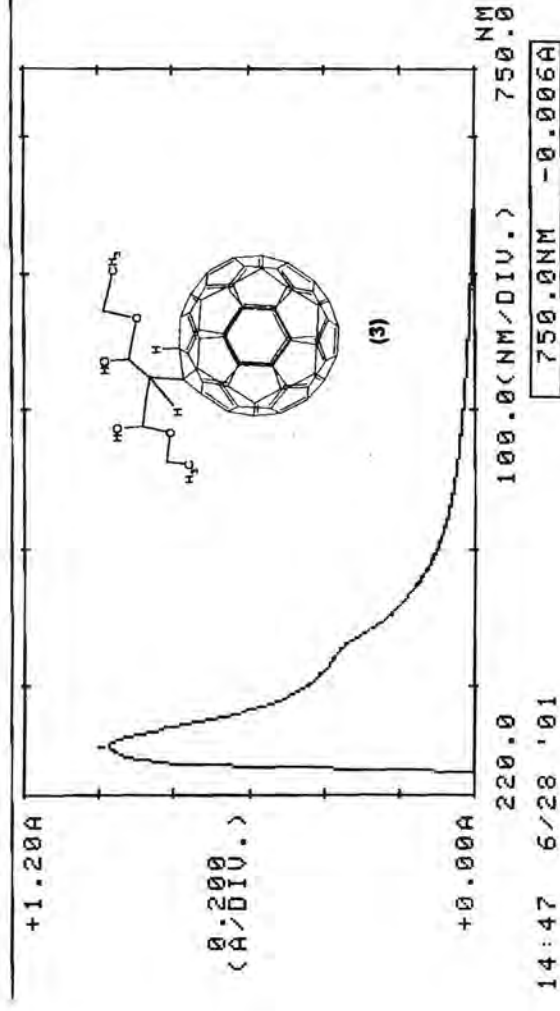


Apéndice 10. Espectro de EM del Compuesto 2



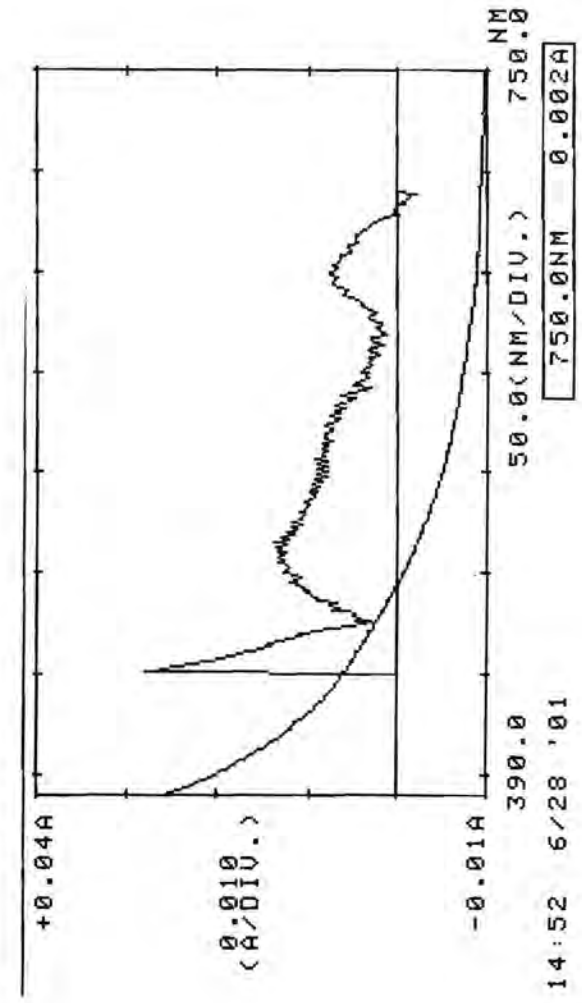
Apéndice 11. Espectro de Infrarrojo del Compuesto 3

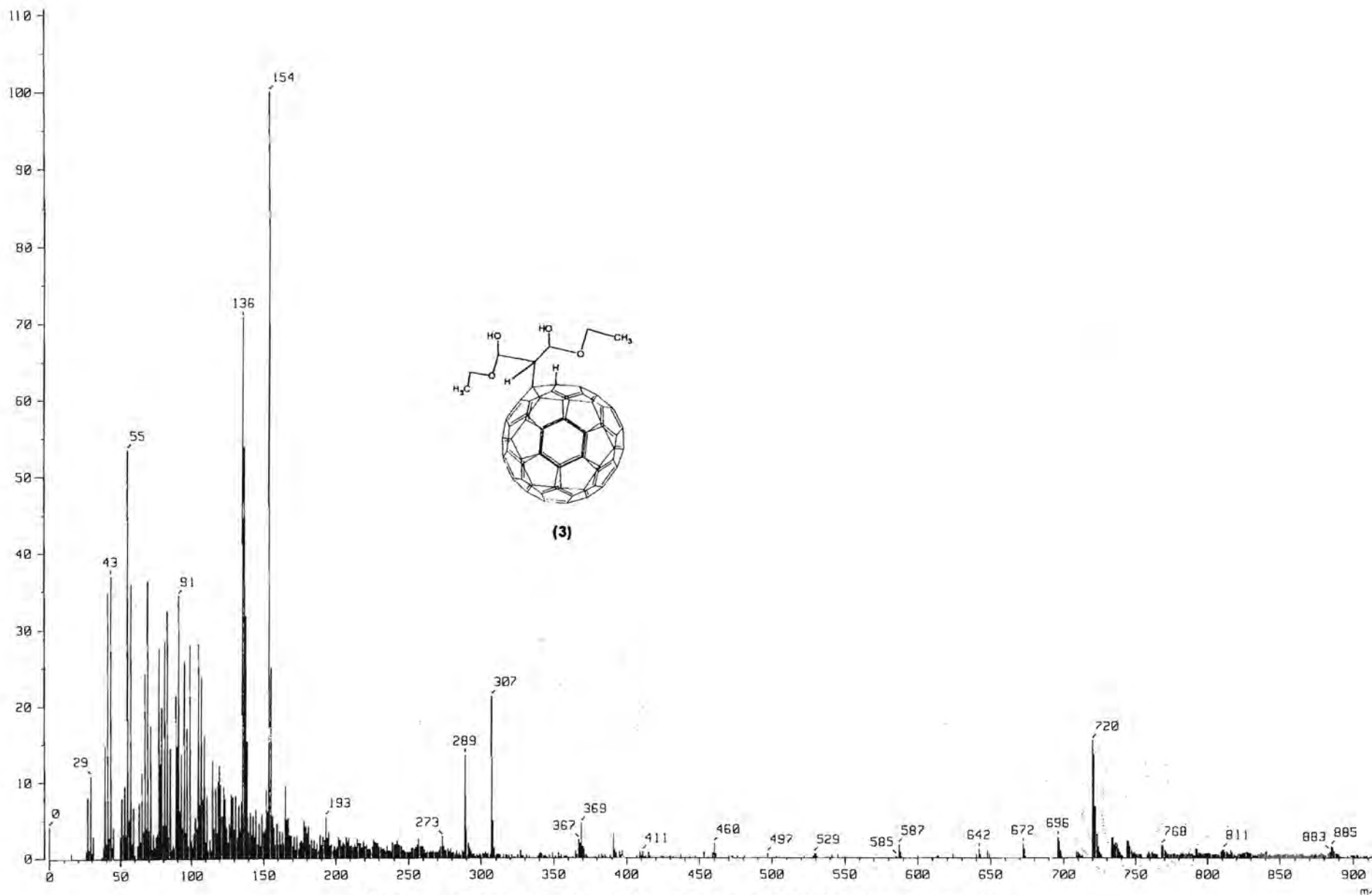
*** PEAK-PICK ***
 -- PEAK --
 -- VALLEY --
 λ ABS
 λ ABS
 256.0 0.972



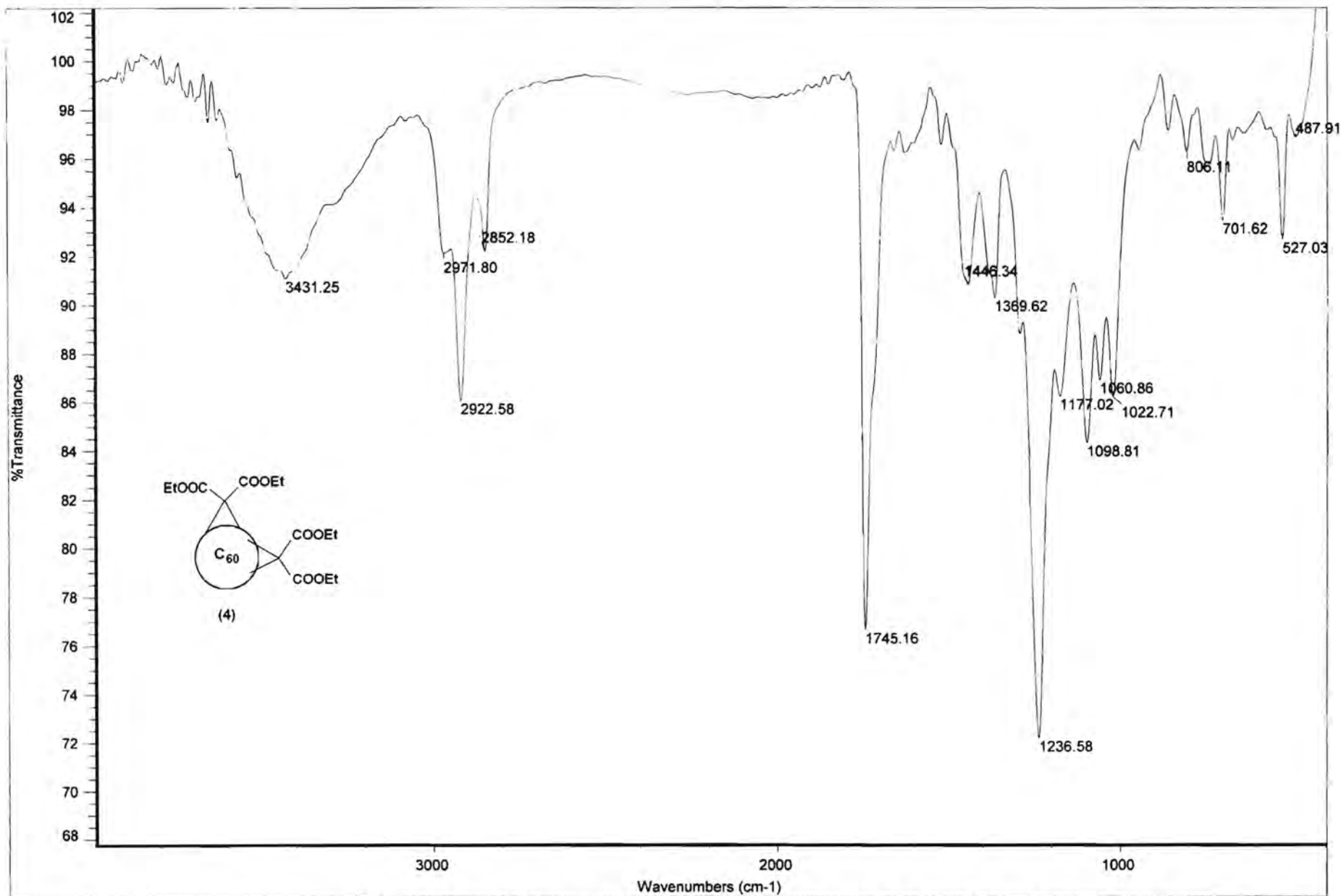
Apéndice 12. espectro de Ultravioleta del Compuesto 3

*** PEAK-PICK ***
 -- PEAK --
 -- VALLEY --
 λ ABS
 λ ABS





Apéndice 13. Espectro de EM del Compuesto 3

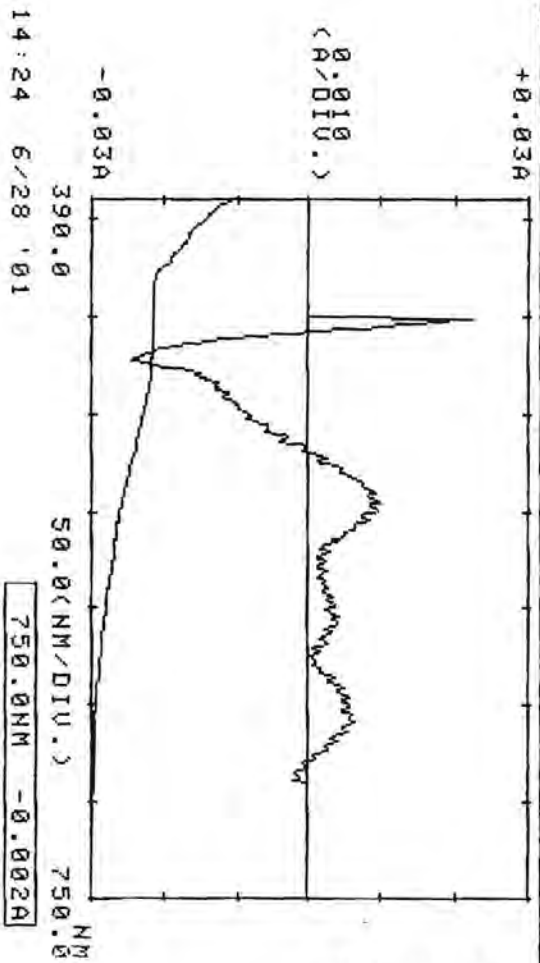


Apéndice 14. Espectro de Infrarrojo del Compuesto 4

*** PEAK-PICK ***

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS

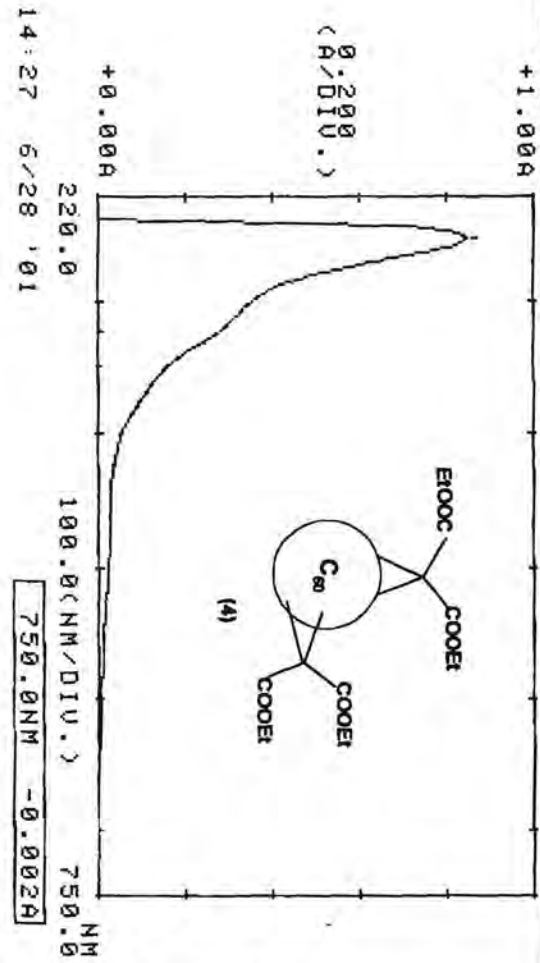
473.0 -0.024



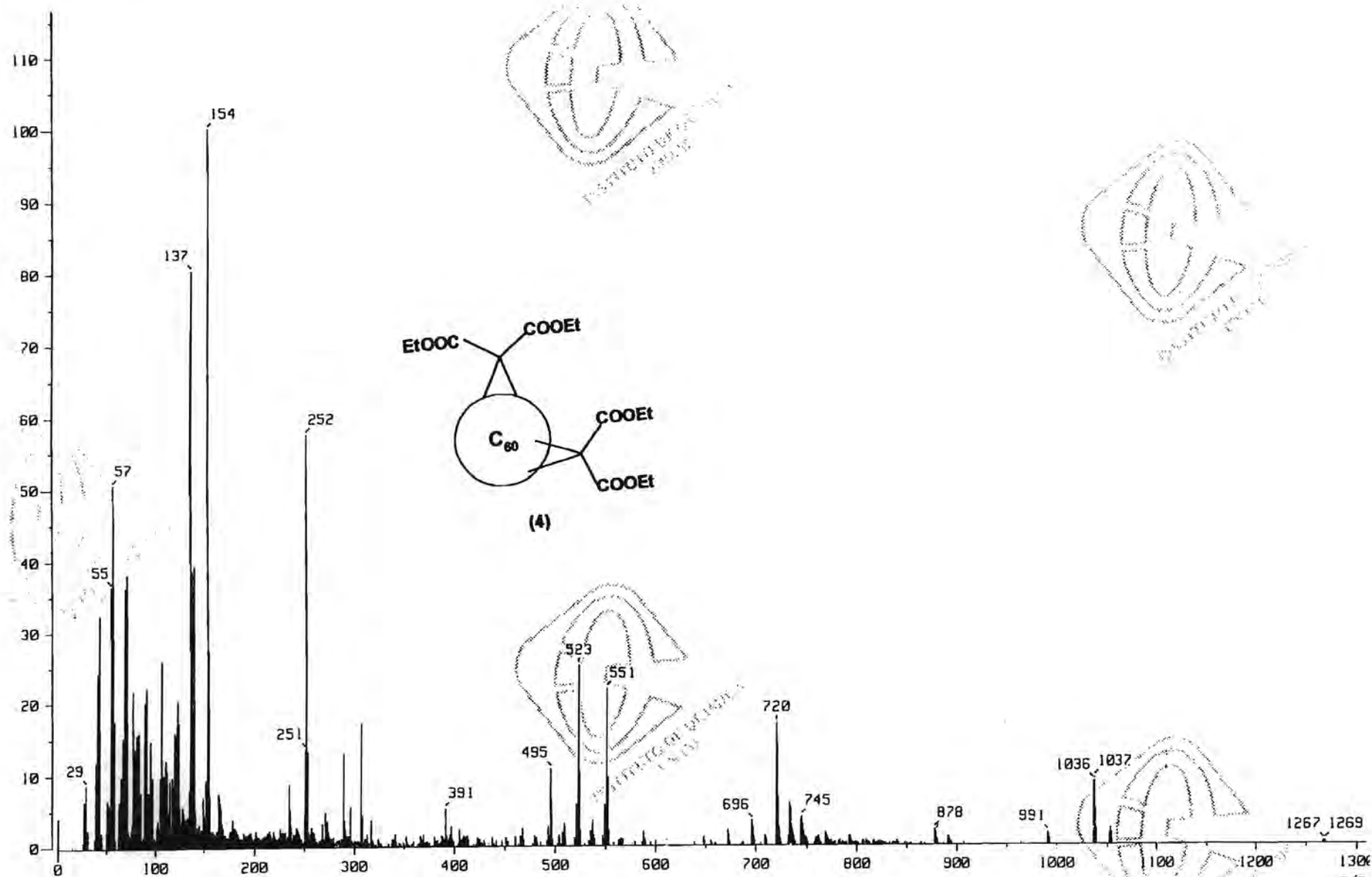
*** PEAK-PICK ***

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS

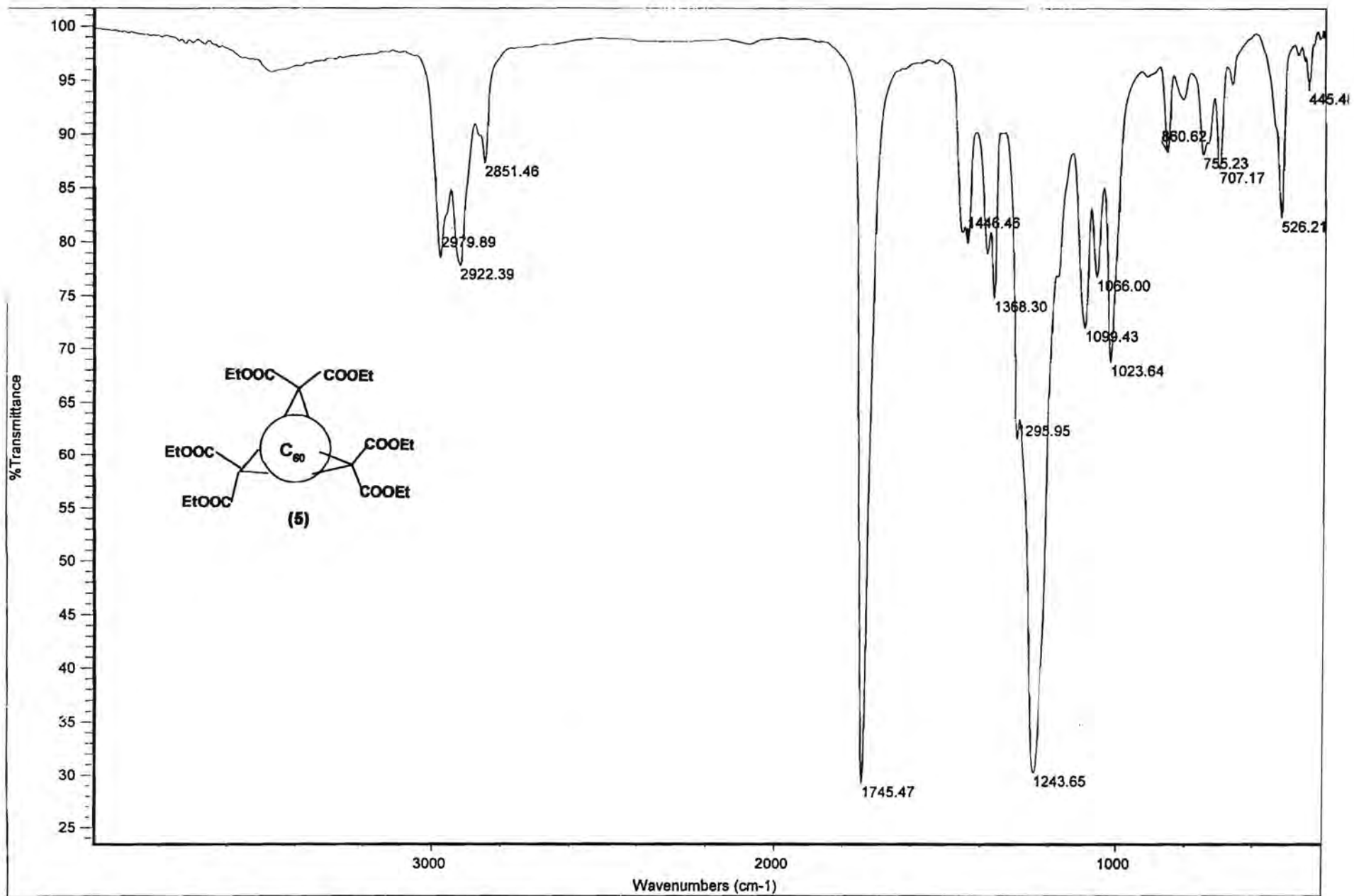
252.0 0.843



Apéndice 15. Espectro de Ultravioleta del Compuesto 4



Apéndice 16. Espectro de EM del Compuesto 4

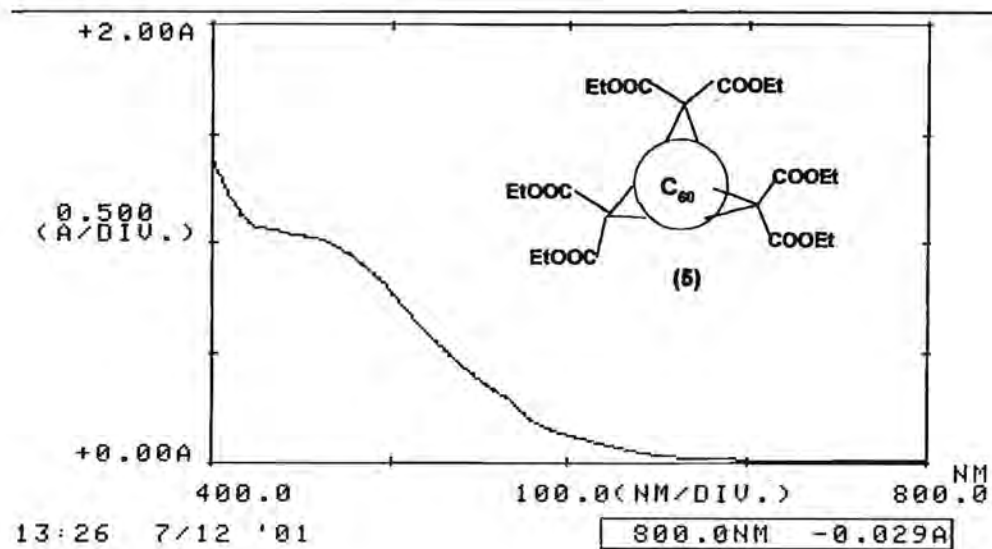


Apéndice 17. Espectro de Infrarrojo del Compuesto 5

*** PEAK-PICK ***

-- VALLEY --
λ

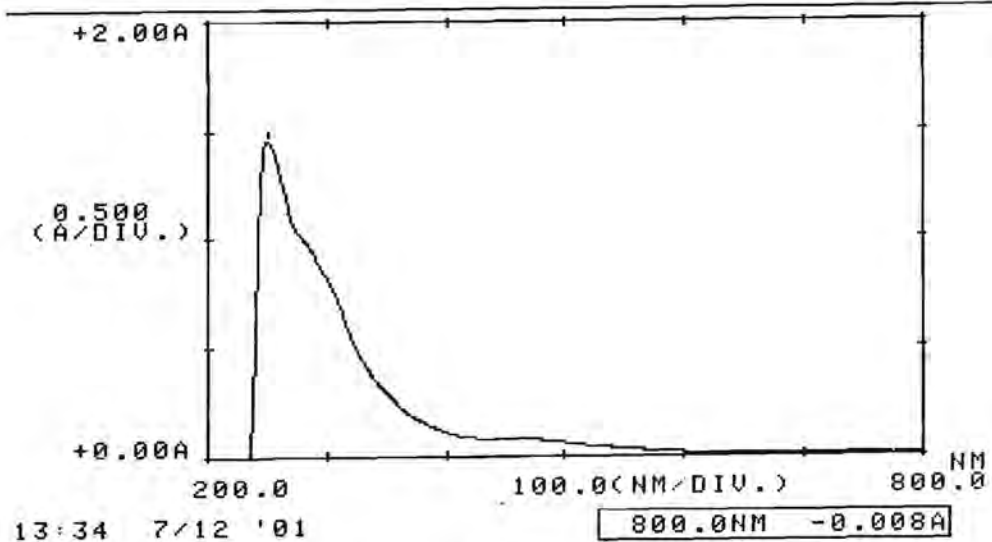
777.0 0.008



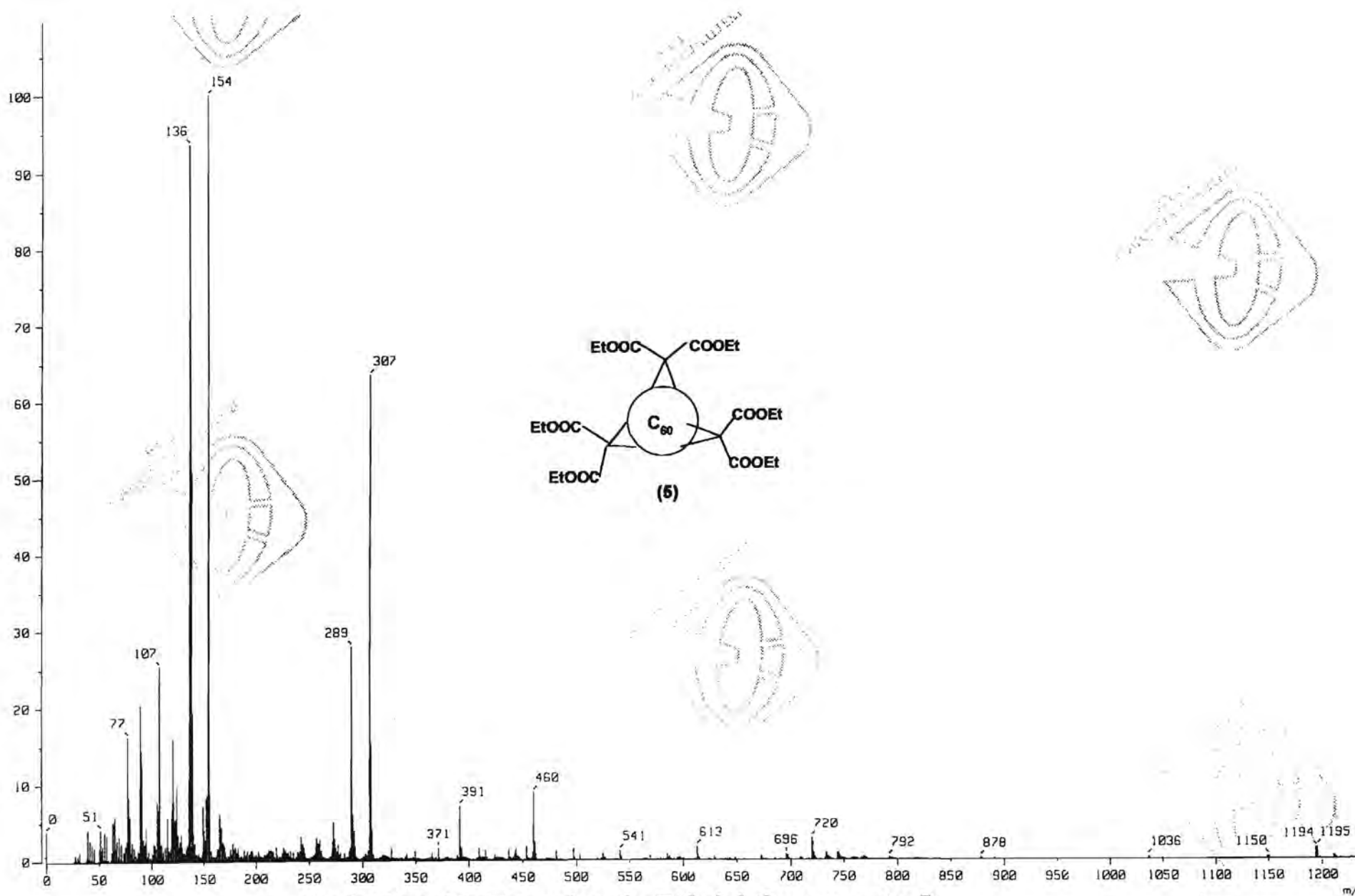
*** PEAK-PICK ***

-- VALLEY --
λ

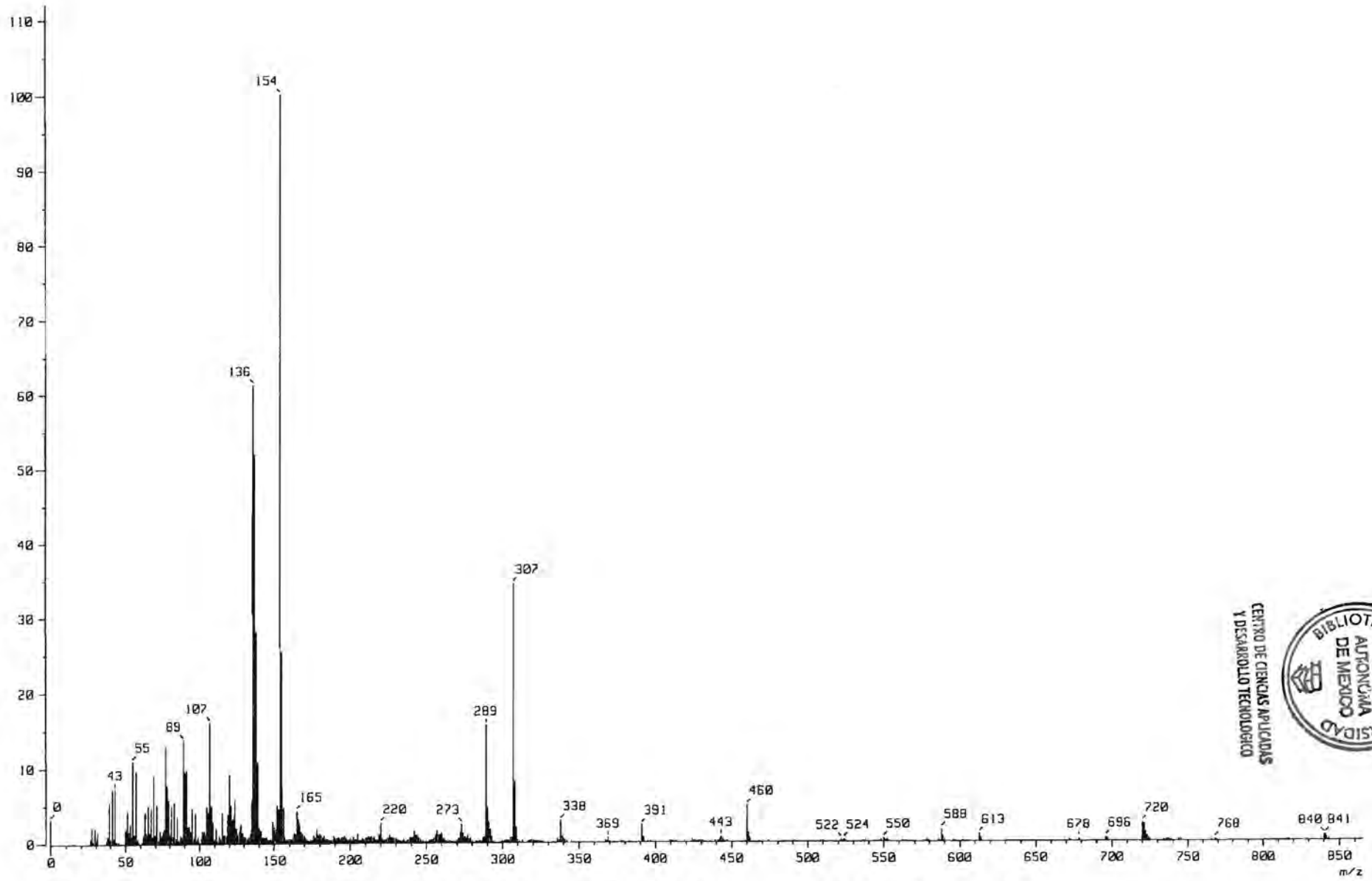
250.0 1.450



Apéndice 18. Espectro de Ultravioleta del Compuesto 5



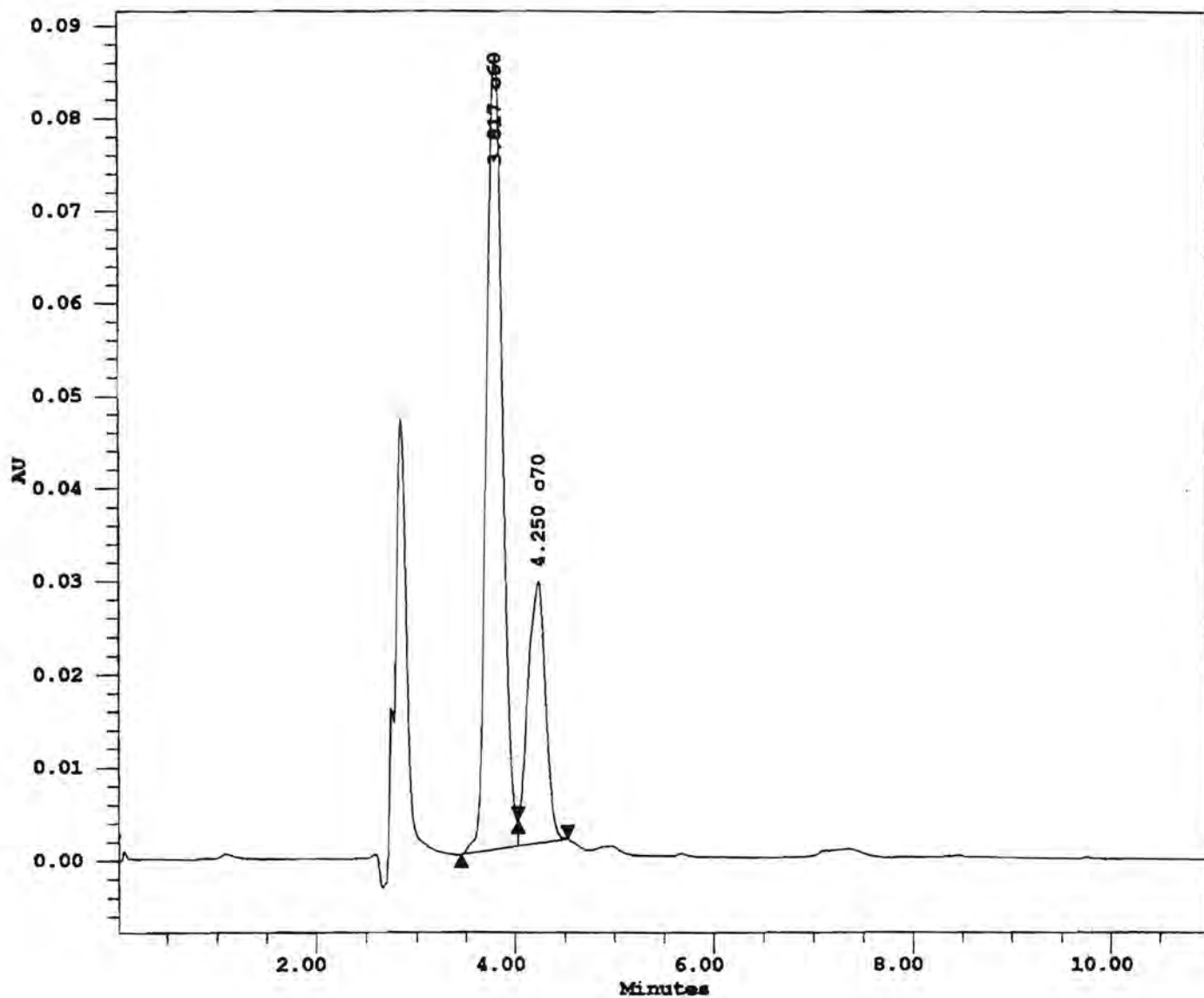
Apéndice 19. Espectro de EM del Compuesto 5



Apéndice 20. Espectro de EM de la mezcla inicial de fullerenos

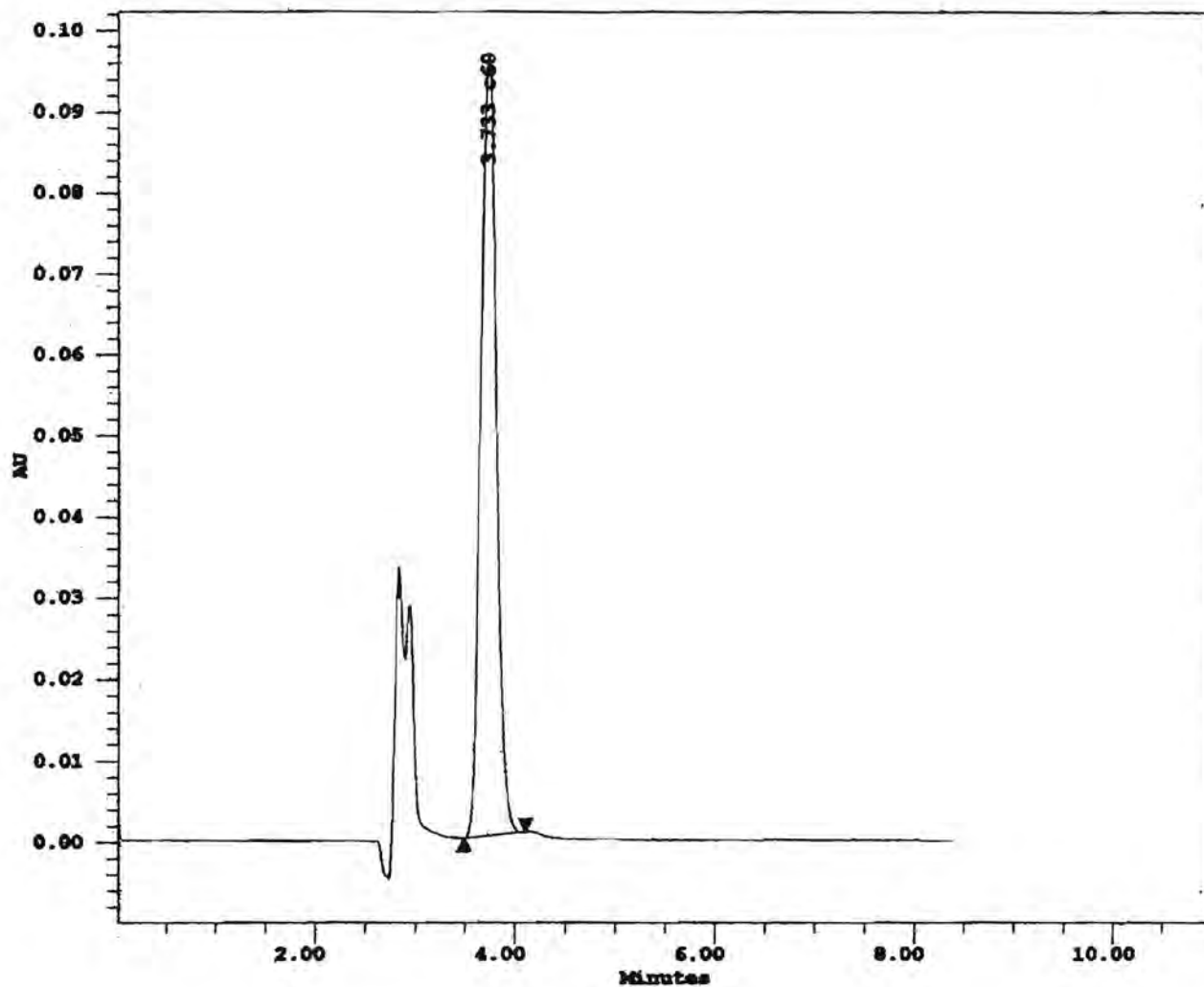
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS
Y DESARROLLO TECNOLÓGICO





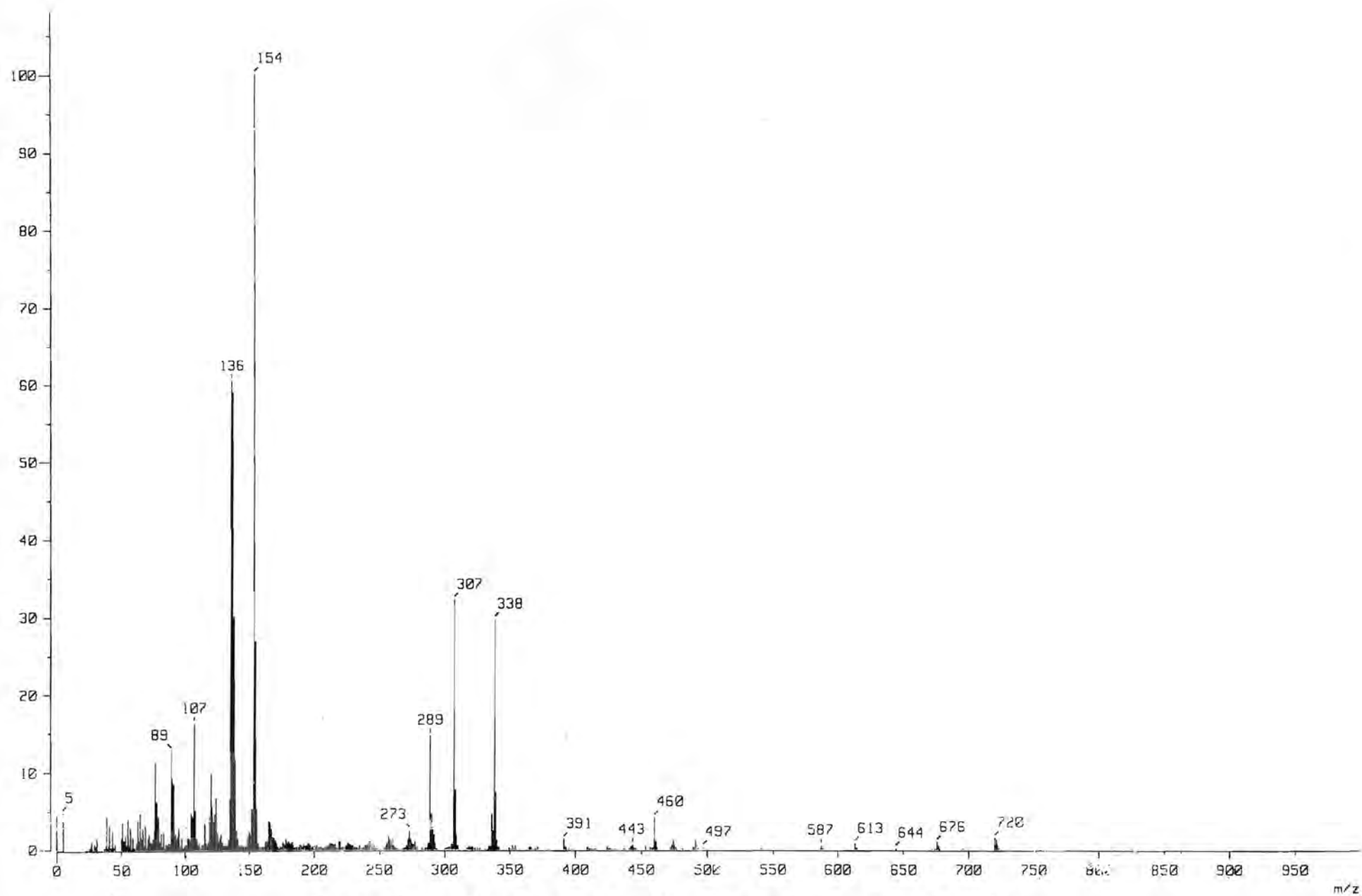
#	Tiempo de retención (min)	compuesto	Area (uV*sec)	Int Type	% Area
1	3.817	c60	978357	BV	73.51
2	4.250	c70	352475	VB	26.49

Apéndice 21. Cromatograma de la mezcla inicial de fullerenos

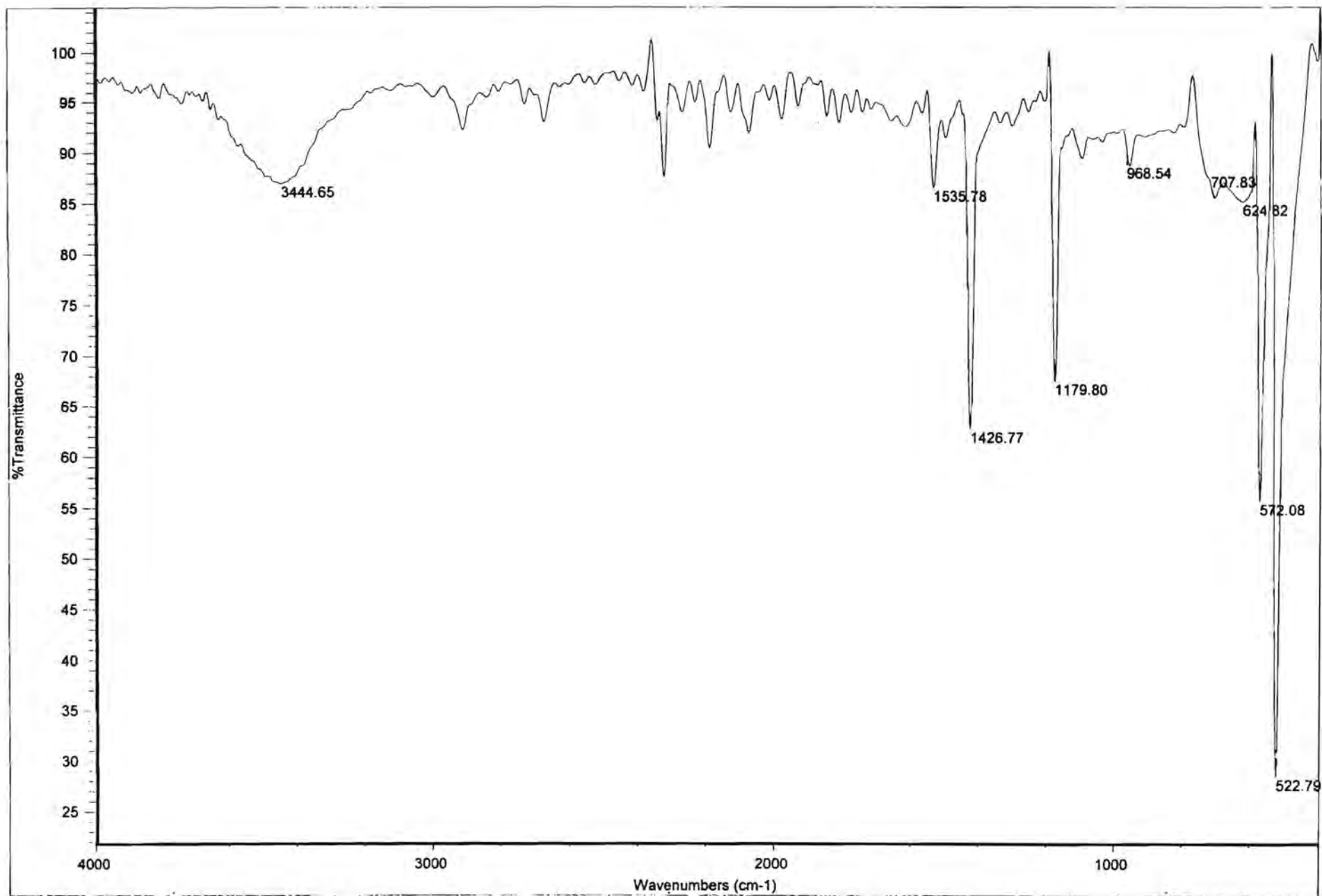


#	Tiempo de retención (min)	compuesto	Area (uV*sec)	Int Type	% Area
	3.733				

Apéndice 22. Cromatograma del C₆₀ Purificado



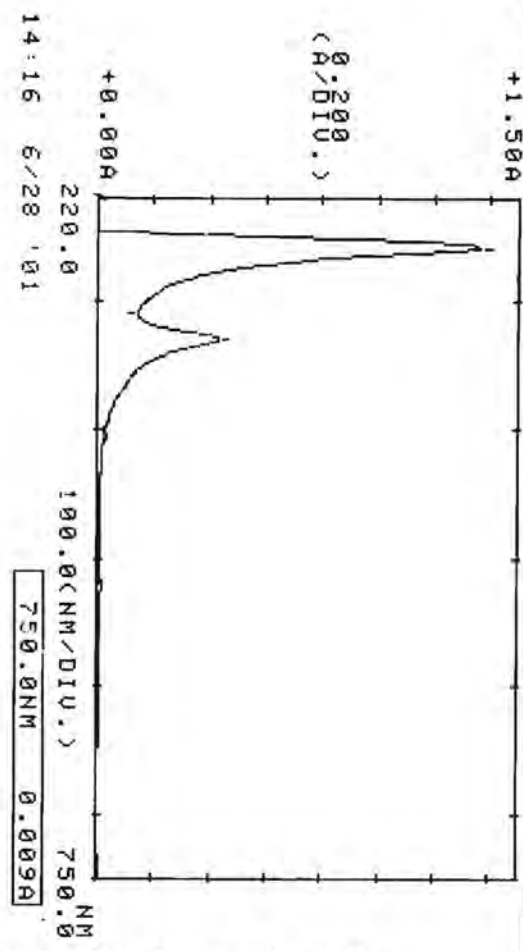
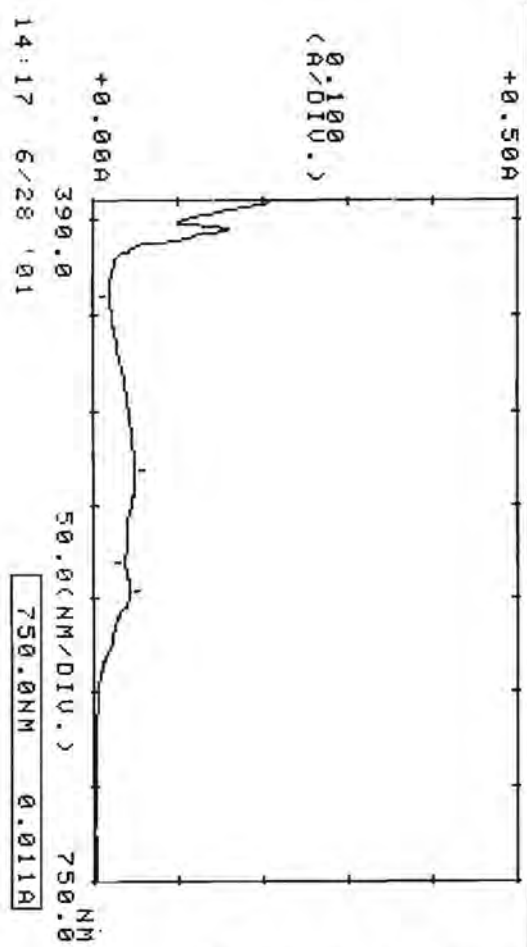
Apéndice 23. Espectro de EM del C₆₀ purificado



Apéndice 24. Espectro de Infrarrojo del C₆₀ purificado

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
596.0	0.043	581.0	0.037
532.0	0.048	440.0	0.019

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
329.0	0.430	723.0	0.001
258.0	1.360	308.0	0.146
		238.0	-1.224



Apéndice 25. Espectro del Ultravioleta del C₆₀ purificado