



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

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

**ADICIÓN MÚLTIPLE DE OCTADECILAMINA SOBRE FULLERENO C<sub>60</sub>**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**I.Q. CARLOS URIEL MENDOZA DOMÍNGUEZ**

TUTOR

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

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., FEBRERO 2020



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.

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de Nanomateriales E-01. Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko, con el apoyo financiero de DGAPA IN203219 y IN100118, del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT-250655).

Los resultados obtenidos en este trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

- 5° Congreso de Ciencia, Educación y Tecnología y 1er Encuentro de Buenas Prácticas Docentes, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Cuautitlán Izcalli, Junio 17-21 de 2019.
- 38° Congreso Nacional de Educación Química y 54° Congreso Mexicano de Química, Sociedad Química de México, Puebla, México, Septiembre 30 a Octubre 3 de 2019.

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente Dr. Roberto Rene Salcedo Pintos

Vocal Dra. Margarita Rivera Hernández

Vocal Dra. Patricia Guadarrama Acosta

Vocal Dr. Edgar Álvarez Zauco

Vocal Dr. Ernesto Rivera García



## AGRADECIMIENTOS:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría.
- Al Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) y al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) por la infraestructura, espacio y material facilitado para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.
- A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA) por los recursos otorgados mediante los proyectos IN203219 e IN100118.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me fue otorgada para la realización de mis estudios de maestría, y por los rubros concedidos en el proyecto CONACYT-250655.
- Al Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko por la oportunidad de trabajar en su equipo de investigación. Además de su apoyo incondicional, sus consejos y valiosos comentarios para la elaboración de este trabajo.
- Al Dr. Víctor Hugo Meza Laguna del ICN-UNAM, por su apoyo con las técnicas de caracterización utilizadas (espectroscopía infrarroja, Raman y microscopía electrónica de barrido), por su paciencia, consejos, conocimiento compartido y sus valiosos aportes a lo largo de este trabajo.
- Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-ICAT-UNAM), al Dr. José Ocotlán Flores y a la Dra. Selene Rubí Islas por la ayuda en la caracterización de las muestras mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja y Raman.
- Al Dr. Edgar Álvarez Zauco de la Facultad de Ciencias UNAM por su apoyo en la caracterización TGA.
- A la M. en C. Lucero Ríos Ruiz del Instituto de Química UNAM por las mediciones de los espectros de masas MALDI-TOF.
- A la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas del Instituto de Física UNAM por su ayuda y paciencia en la toma de espectros Raman.
- A los miembros del jurado: Dr. Roberto René Salcedo Pintos, Dra. Margarita Rivera Hernández, Dra. Patricia Guadarrama Acosta, Dr. Edgar Álvarez Zauco y Dr. Ernesto Rivera García, por sus revisiones y correcciones.
- A mis padres Ángela y Carlos, por su paciencia y apoyo para realizar este posgrado.
- A mis compañeros del grupo de investigación, Lina Bolívar, Sergio Garduño y Mónica Ontiveros, por su amistad y consejos a lo largo de esta etapa.

## ÍNDICE

Introducción.....	1
Resumen.....	3
<b>1. DATOS GENERALES SOBRE FULLERENO</b>	<b>5</b>
1.1. El Carbono y sus Alótropos.....	5
1.2. Hibridación del Carbono.....	6
1.3. Fullerenos.....	9
1.3.1. Estructura.....	11
1.3.1.1. Estructura Molecular.....	11
1.3.1.2. Estructura Vibracional.....	13
1.3.1.3. Estructura Electrónica.....	14
1.3.2. Síntesis.....	17
1.3.3. Reactividad.....	19
1.3.4. Caracterización.....	21
1.3.5. Aplicaciones.....	24
1.4. Química Computacional.....	26
1.4.1. Mecánica Molecular.....	26
1.4.2. Teoría de Funcionales de la Densidad.....	28
<b>2. REACCIONES DE FULLERENOS CON AMINAS</b>	<b>30</b>
<b>3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>33</b>
3.1. Justificación.....	33
3.2. Objetivos.....	34
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>35</b>
4.1. Desarrollo Experimental.....	35
4.1.1. Funcionalización.....	35
4.1.2. Caracterización.....	36
4.2. Cálculos Teóricos.....	37
4.2.1. Mecánica Molecular.....	38
4.2.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad.....	38
<b>5. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>39</b>
5.1. Síntesis.....	39
5.2. Caracterización.....	39
5.2.1. Solubilidad.....	39
5.2.2. Espectroscopía UV-visible.....	44
5.2.3. Espectroscopía IR.....	48
5.2.4. Espectroscopía Raman.....	52
5.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido.....	54
5.2.6. Análisis Termogravimétrico.....	56
5.2.7. Espectrometría de Masas.....	62
5.3. Cálculos Teóricos.....	68
5.3.1. Mecánica Molecular.....	68
5.3.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad.....	71
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>76</b>
<b>7. REFERENCIAS</b>	<b>78</b>

## Lista de Figuras

*Figura 1:* Formas alotrópicas del carbono: a) Nanodiamante, b) Grafito y c) Fullerenos  $C_{60}$ .

*Figura 2:* Representación de los orbitales atómicos del carbono<sup>[3]</sup>.

*Figura 3:* Configuración electrónica del átomo de carbono en su estado basal y en estado excitado<sup>[3]</sup>.

*Figura 4:* Hibridación de los orbitales de un átomo de carbono: a) hibridación  $sp^3$ , b) hibridación  $sp^2$  y c) hibridación  $sp$ <sup>[3]</sup>.

*Figura 5:* Geometría de los orbitales híbridos: a)  $sp^3$  (tetraédrica), b)  $sp^2$  (trigonal plano) y c)  $sp$  (lineal)<sup>[107]</sup>.

*Figura 6:* a) Domos construidos por Buckminster Fuller b) Estructura del Fullerenos  $C_{60}$ .

*Figura 7:* Estructuras de Fullerenos: a)  $C_{20}$ , b)  $C_{60}$ , c)  $C_{80}$ , d)  $C_{180}$ , e) Nanotubos de carbono de pared simple y f) de pared múltiple.

*Figura 8:* Representación del icosaedro trunco por Leonardo da Vinci.

*Figura 9:* Enlaces en molécula de fullerenos  $C_{60}$ : a) enlaces 5,6 y b) enlaces 6,6.

*Figura 10:* Estructura electrónica del fullerenos  $C_{60}$ <sup>[20]</sup>.

*Figura 11:* Diagrama esquemático del equipo usado en la técnica de vaporización láser<sup>[5]</sup>.

*Figura 12:* Unidad de piracileno en molécula de  $C_{60}$ .

*Figura 13:* Espectro UV-visible de a)  $C_{60}$  y b)  $C_{70}$  separados cromatográficamente en una solución de hexano<sup>[46]</sup>.

*Figura 14:* Espectro IR de fullerenos  $C_{60}$  puro<sup>[45]</sup>.

*Figura 15:* Diagrama de Schlegel para el  $C_{60}$  con los sitios favorecidos en la adición.

*Figura 16:* Prueba de solubilidad del  $C_{60}$  prístino y la muestra  $C_{60}$ -10A (parte superior e inferior de cada imagen, respectivamente) en diferentes solventes: (a) tolueno (b) acetona (c) metanol (d) propanol (e) agua.

*Figura 17:* Prueba de solubilidad con sonicación en tolueno de las muestras funcionalizadas: a)  $C_{60}$  prístino, b)  $C_{60}$ -1A, c)  $C_{60}$ -2A, d)  $C_{60}$ -4A, e)  $C_{60}$ -6A, f)  $C_{60}$ -8A, g)  $C_{60}$ -10A.

*Figura 18:* Espectros UV-visible en solución con tolueno como disolvente, de:  $C_{60}$  prístino y  $C_{60}$ -ODA a diferente relación en masa. Los espectros se presentan normalizados tomando como referencia la primera banda en 284 nm.

*Figura 19:* Espectros UV-visible de: **a)**  $C_{60}$  y  $C_{60}$ -ODA (— (C<sub>60</sub>-1A), — (C<sub>60</sub>-2A), — (C<sub>60</sub>-4A), — (C<sub>60</sub>-6A), — (C<sub>60</sub>-8A), — (C<sub>60</sub>-10A)) ampliados en el rango de 400-700 nm y de **b)**  $C_{60}$  ampliado en el rango de 430-690 nm.

*Figura 20:* Espectros IR de  $C_{60}$  prístino y  $C_{60}$ -ODA. Los espectros se presentan normalizados usando la señal en 526  $\text{cm}^{-1}$  como referencia.

*Figura 21:* Espectro Raman del producto de reacción  $C_{60}$ -10A.

*Figura 22:* Imágenes SEM (x 1,000) de: a)  $C_{60}$  prístino, b)  $C_{60}$ -1A, c)  $C_{60}$ -2A, d)  $C_{60}$ -4A, e)  $C_{60}$ -6A, f)  $C_{60}$ -8A, g)  $C_{60}$ -10A.

*Figura 23:* Imágenes SEM (x 10,000) de: a)  $C_{60}$  prístino, b)  $C_{60}$ -1A, c)  $C_{60}$ -2A, d)  $C_{60}$ -4A, e)  $C_{60}$ -6A, f)  $C_{60}$ -8A, g)  $C_{60}$ -10A.

*Figura 24:* Curvas TGA de  $C_{60}$  prístino y  $C_{60}$ -ODA.

*Figura 25:* Curvas TGA y DTA de: a)  $C_{60}$  prístino, b)  $C_{60}$ -1A, c)  $C_{60}$ -2A, d)  $C_{60}$ -4A, e)  $C_{60}$ -6A, f)  $C_{60}$ -8A y g)  $C_{60}$ -10A. Las líneas punteadas verde y roja representan la zona de descomposición de la ODA y el  $C_{60}$ , respectivamente.

*Figura 26:* Tendencia del porcentaje en masa de ----  $C_{60}$  y ---- ODA en los productos funcionalizados,  $C_{60}$ -ODA, en función de la relación en masa de ODA usada en la reacción.

*Figura 27:* Tendencia de adición de la ODA al  $C_{60}$  en función de la relación en masa de ODA usada en la reacción.

*Figura 28:* Espectros de masas MALDI-TOF de  $C_{60}$ -2A en el intervalo de a) 750-1400 m/z y b) 1400-3000 m/z.

*Figura 29:* Espectros de masas MALDI-TOF de  $C_{60}$ -6A en el intervalo de a) 750-1400 m/z y b) 1400-3000 m/z.

*Figura 30:* Espectros de masas MALDI-TOF de  $C_{60}$ -8A en el intervalo de a) 750-1400 m/z y b) 1400-3000 m/z.

*Figura 31:* Geometrías optimizadas de: a) Fullerenos  $C_{60}$ , b) Octadecilamina y los productos de adición múltiple c)  $C_{60}$ -10DA, d)  $C_{60}$ -20DA, e)  $C_{60}$ -30DA, f)  $C_{60}$ -40DA, g)  $C_{60}$ -50DA y h)  $C_{60}$ -60DA calculadas por mecánica molecular.

*Figura 32:* Gráfico de energías de formación vs adición de ODA sobre  $C_{60}$  calculadas por mecánica molecular.

*Figura 33:* Geometrías optimizadas de: a) Fullerenos  $C_{60}$ , b) Octadecilamina y los productos de adición múltiple c)  $C_{60}$ -1ODA, d)  $C_{60}$ -2ODA, e)  $C_{60}$ -3ODA, f)  $C_{60}$ -4ODA, g)  $C_{60}$ -5ODA y h)  $C_{60}$ -6ODA calculadas por DFT.

*Figura 34:* Gráfico de energías de formación vs adición de ODA sobre  $C_{60}$  calculadas por DFT.

*Figura 35:* Gráfico de energías de formación vs número de moléculas de ODA adicionada sobre el  $C_{60}$  calculadas por DFT usando el modelo de solvatación COSMO.

*Figura 36:* Gráfico de energías de formación vs número de moléculas de ODA adicionada sobre el  $C_{60}$  calculadas por DFT sin la corrección de dispersión de Grimme.

## Lista de Tablas

*Tabla 1:* Modos vibracionales experimentales y teóricos activos en IR y Raman en fase sólida<sup>[18]</sup>.

*Tabla 2:* Transiciones ópticas permitidas determinadas por LDA<sup>[24]</sup>.

*Tabla 3:* Origen de las señales observadas en los espectros IR.

*Tabla 4:* Porcentaje de C<sub>60</sub> y ODA en los productos funcionalizados C<sub>60</sub>-ODA.

*Tabla 5:* Moléculas de ODA enlazadas al C<sub>60</sub> en los productos funcionalizados C<sub>60</sub>-ODA.

*Tabla 6:* Energías de formación obtenidas de la optimización geométrica de la adición múltiple de ODA sobre C<sub>60</sub> por mecánica molecular.

*Tabla 7:* Energías de formación obtenidas de la optimización geométrica de la adición múltiple de ODA sobre C<sub>60</sub> por DFT.

*Tabla 8:* Energías de formación obtenidas de la optimización geométrica de la adición múltiple de ODA sobre C<sub>60</sub> por DFT usando el modelo de solvatación COSMO.

*Tabla 9:* Energías de formación obtenidas de la optimización geométrica de la adición múltiple de ODA sobre C<sub>60</sub> por DFT sin la corrección de dispersión de Grimme.

## Nomenclatura

$C_{60}$ : fullereno  $C_{60}$  prístino.

ODA: octadecilamina

$C_{60}$ -ODA: muestras de  $C_{60}$  funcionalizado con ODA.

$C_{60}$ -1A: producto de la reacción de  $C_{60}$  con ODA en una relación en masa 1:1.

$C_{60}$ -2A: producto de la reacción de  $C_{60}$  con ODA en una relación en masa 1:2.

⋮

$C_{60}$ -10A: producto de la reacción de  $C_{60}$  con ODA en una relación en masa 1:10.

$C_{60}$ -1ODA: primera adición nucleofílica de ODA a la jaula del  $C_{60}$ .

$C_{60}$ -2ODA: segunda adición nucleofílica de ODA a la jaula del  $C_{60}$ .

⋮

$C_{60}$ -6ODA: sexta adición nucleofílica de ODA a la jaula del  $C_{60}$ .

## Introducción

A partir del descubrimiento de nuevas formas alotrópicas del carbono, en el siglo pasado, se intensificó el interés por la investigación de las propiedades físicas y químicas de estas nuevas especies. Características tan versátiles como una alta conductividad eléctrica, flexibilidad, dureza o reactividad química, hacen de los nanomateriales de carbono productos con potenciales aplicaciones en diversas áreas como la ciencia de materiales, la biología o la medicina.

Algunas observaciones astronómicas en la década de 1970 vislumbraban la existencia de una nueva especie química constituida por átomos de carbono. Años más tarde, mediante la simulación de condiciones estelares se logró sintetizar un gran número de moléculas con una masa de 720. Poco tiempo después se determinó que esta nueva molécula estaba constituida por 60 átomos de carbono dispuestos en una geometría esférica. Esto significó no solo el descubrimiento de una nueva molécula, sino también de una nueva forma alotrópica del carbono, el fullereno  $C_{60}$ .

Con el paso del tiempo se exploraron diferentes métodos de síntesis para el  $C_{60}$ , lo cual no solo dio origen a técnicas con mayores rendimientos, sino que se descubrieron nuevas estructuras cerradas de fullerenos constituidas por números mayores o inferiores a 60 átomos de carbono, tales como el  $C_{20}$ ,  $C_{70}$  o  $C_{180}$ . No obstante, la estructura peculiar y simétrica del  $C_{60}$  sigue asombrando a propios y extraños. Debido a ello, desde su descubrimiento se han implementados diferentes estudios teóricos y experimentales enfocados a su modificación química y el cambio en sus propiedades derivadas de ésta.

La modificación química, comúnmente llamada funcionalización, plantea la incorporación de nuevos grupos funcionales a la estructura del fullereno  $C_{60}$ , con el objetivo de realizar cambios en las propiedades físicas o químicas, como la naturaleza hidrofóbica que exhibe el  $C_{60}$  prístino. Para tal fin, se aprovecha la naturaleza electrofílica del fullereno y se busca alguna especie nucleofílica con la cual pueda reaccionar. Generalmente suelen ser utilizadas moléculas con átomos que tengan pares de electrones libres como aminas, alcoholes, tioles, etc.

Existen diferentes métodos experimentales que plantean la interacción entre alguna especie nucleofílica y el  $C_{60}$  para su funcionalización. Entre ellos se encuentra la funcionalización en fase gas y el método mecanoquímico. El primero de ellos aprovecha la volatilidad de los reactivos para llevar a cabo la reacción, mientras que el segundo provee la energía necesaria para la reacción a través de energía mecánica, como un molino de bolas, que favorezca la interacción entre los reactivos.

Las principales desventajas del empleo de estos métodos es el bajo rendimiento de la funcionalización, pues en ambos casos se logra una baja dispersión del  $C_{60}$  en la mezcla reactiva. Como alternativa se propone la implementación del método solvotermal para la reacción de funcionalización, que ha sido poco explorado para la modificación química de nanomateriales de carbono. En el método solvotermal se propone el uso de un disolvente que mejore la dispersión de los reactivos y en condiciones de temperatura y presión altas, por encima del punto de ebullición del disolvente, proveer la energía necesaria para llevar a cabo la reacción.

La modificación química de los nanomateriales de carbono es un área de investigación muy estudiada en la actualidad y sin duda lo seguirá siendo, pues la gran versatilidad de estos compuestos abre una gran ventana de posibilidades para su aplicación.

## Resumen

La síntesis y modificación química de los nanomateriales de carbono es un área de desarrollo de gran interés, pues ofrece la posibilidad de obtener una gran variedad de compuestos nanoestructurados con amplias aplicaciones dentro de la ciencia.

La funcionalización de los nanomateriales de carbono plantea varios retos experimentales y teóricos. De manera experimental, las condiciones de reacción juegan un papel fundamental en el tipo de productos que se obtienen, así como su rendimiento. Los métodos de funcionalización ofrecen diferentes ventajas y desventajas y dependiendo del objetivo que se persiga, se realiza la elección del mismo.

En el presente trabajo se lleva a cabo la funcionalización de fullereno  $C_{60}$  con octadecilamina mediante el método solvotermal, un método experimental alternativo, que consiste en el uso de un disolvente que disperse mejor el fullereno y con una temperatura por encima de su punto de ebullición favorezca la reacción de adición por parte de la amina.

Se llevó a cabo la reacción de funcionalización entre el fullereno  $C_{60}$  y la octadecilamina (ODA) en un reactor de acero inoxidable con un inserto de teflón. Se usó tolueno como disolvente, la temperatura de reacción fue de  $180^{\circ}C$  y el tiempo total de reacción fue de 3 horas. Se realizaron 6 reacciones, variando la proporción de amina en cada una de ellas (1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 y 1:10, wt  $C_{60}$ -ODA). Los productos obtenidos fueron purificados. Se evaporó el disolvente y por un proceso de desgasificación se eliminó la amina que no reaccionó.

La caracterización se realizó por comparación con el fullereno  $C_{60}$  prístino. Los cambios en la polaridad y la coloración del  $C_{60}$  funcionalizado se analizaron por medio de una prueba de solubilidad y por espectroscopía UV-visible. Los cambios estructurales debidos a la funcionalización se estudiaron por espectroscopía IR y Raman. El cambio en la morfología del material funcionalizado se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM). La abundancia de las estructuras

moleculares en las muestras de los productos se determinó por espectroscopía de masas (MALDI-TOF), mientras que la cuantificación de las adiciones al  $C_{60}$  se realizó a partir de los resultados obtenidos por un análisis termogravimétrico (TGA).

Los resultados de la funcionalización de  $C_{60}$  con octadecilamina por el método solvotermal indican que la ODA fue adicionada de manera covalente a la estructura del fullereno, formando una amina secundaria. Además, existen cambios en la coloración que exhibe el fullereno al estar disperso en disolventes no polares como el tolueno, esto debido al rompimiento de la simetría después de la reacción. Se observó también un cambio morfológico en el material funcionalizado, obteniéndose pequeños aglomerados del material, en vez de la característica forma cristalina del  $C_{60}$  prístino.

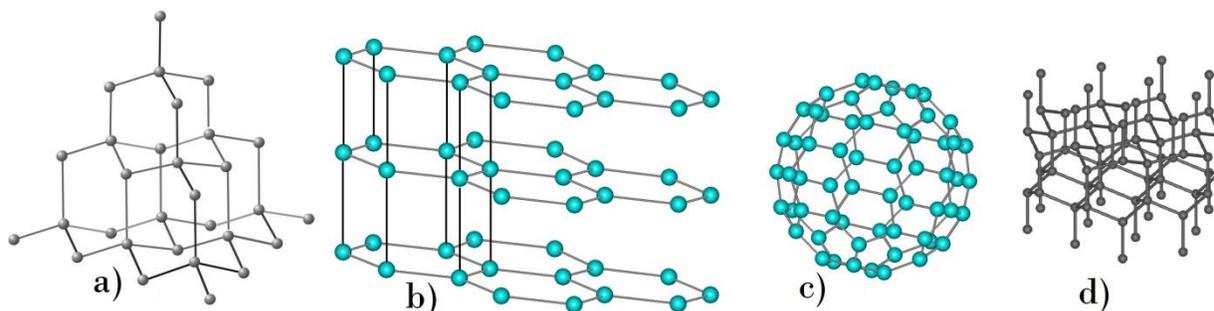
Se observó también que existe una relación directa entre la cantidad de ODA utilizada en la reacción y el número de moléculas adicionadas al  $C_{60}$ . Encontrándose que el número máximo de moléculas enlazadas al fullereno es de 5, cuya estructura fue obtenida por medio de la reacción 1:8 ( $C_{60}$ -ODA). Los resultados experimentales son respaldados por cálculos teóricos realizados por medio de mecánica molecular y DFT, los cuales sugieren que las reacciones de adición múltiple de la ODA al  $C_{60}$  son favorecidas energéticamente hasta un máximo de 4 adiciones.

## 1. DATOS GENERALES SOBRE EL FULLERENO

### 1.1. El Carbono y sus Alótropos

El carbono es el cuarto elemento más abundante en el universo y el decimoquinto sobre la corteza terrestre. En la tierra se encuentra presente en grandes masas de rocas carbonatadas, además el carbón, la mayor fuente comercial de carbono mineral, representa casi el 80 % del combustible fósil en el mundo<sup>[1]</sup>.

En su forma elemental el carbono, de símbolo C y número atómico 6, tiene una valencia de 4 y por lo tanto está localizado en el grupo IVA de la tabla periódica. El carbono puede existir en forma cristalina o amorfa, encontrándose 4 diferentes alótropos en la forma cristalina, como diamante, lonsdaleíta, grafito o fullerenos (*Figura 1*). Los átomos de carbono en el diamante, al igual que en la lonsdaleíta, están unidos por enlaces covalentes en una red tridimensional tetraédrica, la única diferencia entre ambos es la conformación de las unidades de ciclohexano en la red, siendo para el diamante una conformación de silla y para la lonsdaleíta de bote. Por tal motivo ambos son muy duros y tienen altos puntos de fusión y ebullición. Debido a su estructura empaquetada son más densos que el grafito, el cual a diferencia del diamante y la lonsdaleíta, tiene solo tres de los cuatro electrones de valencia formando enlaces, dejando el cuarto libre, haciéndolo un buen conductor eléctrico. Mientras que los fullerenos, la cuarta forma alotrópica del carbono, son compuestos moleculares esféricos o elipsoidales formados completamente de carbono<sup>[2]</sup>.



*Figura 1:* Formas alotrópicas del carbono: a) nanodiamante, b) grafito, c) fullereno C<sub>60</sub> y d) lonsdaleíta.

## 1.2. Hibridación del Carbono

El átomo de carbono con 6 electrones tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$  en su estado basal (Figura 2). Los dos electrones en el primer nivel energético 1s se encuentran fuertemente atraídos por el núcleo, sin embargo, entre los electrones de los orbitales 2s y 2p existe una diferencia energética pequeña. En la fase cristalina, los electrones de valencia dan origen a los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ , los cuales son de gran importancia para la formación de enlaces covalentes en materiales de carbono (Figura 3)<sup>[3]</sup>.

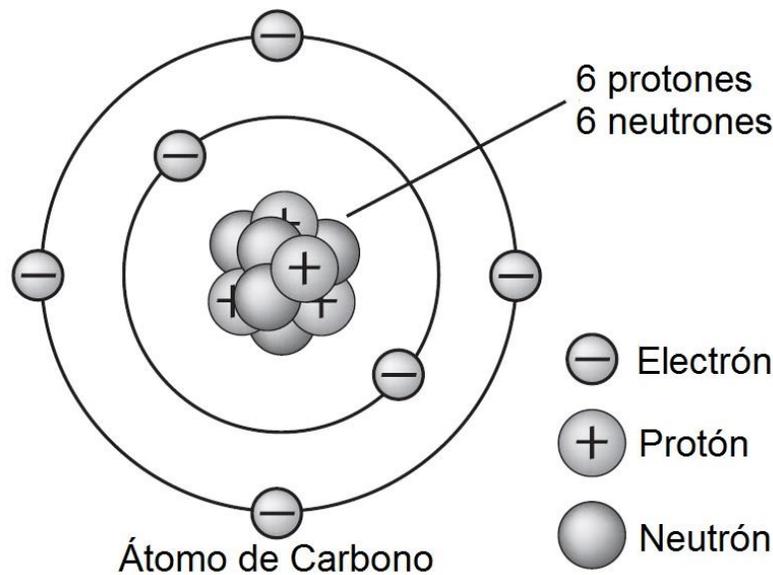


Figura 2: Representación de los orbitales atómicos del carbono.

Debido a que la diferencia de energía entre los niveles 2s y 2p es pequeña, ~ 4 eV, en comparación con la energía de unión de los enlaces químicos, las funciones de onda de estos cuatro electrones pueden mezclarse entre sí, cambiando la ocupación de los orbitales 2s y 2p para mejorar la energía de unión de un átomo de carbono con sus átomos vecinos. Esta mezcla de orbitales atómicos se llama hibridación y puede llevarse a cabo con uno, dos o los tres orbitales 2p, con lo cual es llamada hibridación  $sp^n$  con  $n = 1, 2$  ó  $3$ .

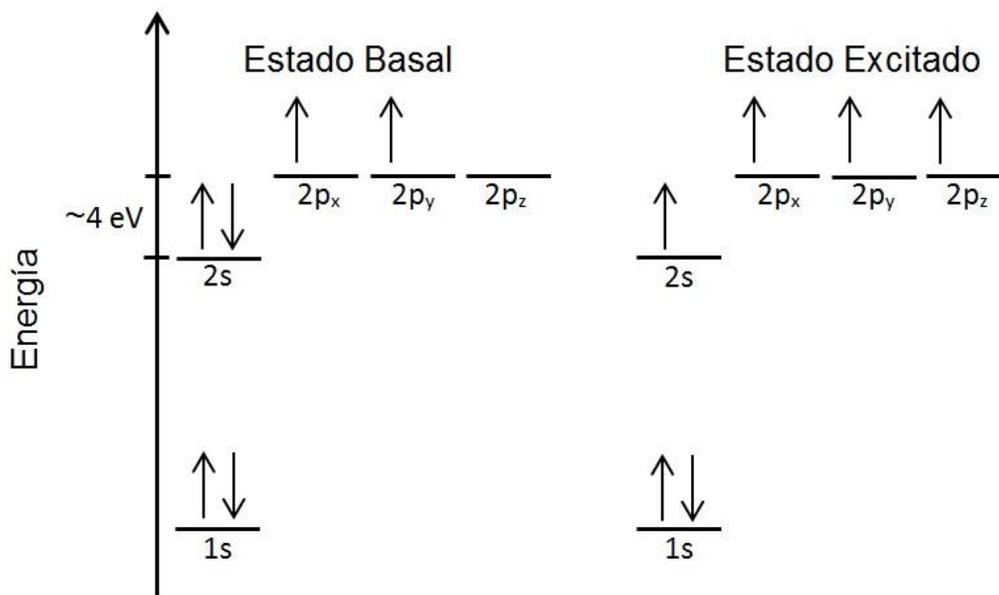


Figura 3: Configuración electrónica del átomo de carbono en su estado basal y en estado excitado.

El átomo de carbono forma un estado excitado al promover uno de sus 2 electrones 2s al orbital vacío  $2p_z$ . En el estado excitado el carbono es capaz de formar cuatro enlaces de igual energía, así, las dos subcapas semillenas forman un estado excitado relativamente semiestable. Existen tres posibles hibridaciones para el átomo de carbono: la hibridación  $sp^3$  que se forma con la combinación del orbital 2s con los 3 orbitales 2p y origina 4 orbitales híbridos  $sp^3$ , la hibridación  $sp^2$  se forma combinando 2 orbitales 2p con el orbital 2s y se generan 3 orbitales híbridos  $sp^2$  y un orbital puro 2p, mientras que para la hibridación  $sp$  se combinan el orbital 2s con un orbital 2p y forman 2 orbitales híbridos  $sp$  y 2 orbitales puros 2p (Figura 4). En cada proceso de hibridación se generan diferentes estructuras, los átomos de carbono con hibridación  $sp$  adquieren una estructura plana, los de hibridación  $sp^2$  trigonal y para  $sp^3$  la geometría molecular es tetraédrica (Figura 5)<sup>[4]</sup>. Para las hibridaciones  $sp$  y  $sp^2$  es posible formar un enlace químico de tipo  $\pi$  partir de los orbitales 2p que no participan en la hibridación, cuya energía de enlace es menor en comparación con los enlaces sigma, pues se dan a través del solapamiento entre los lóbulos de los orbitales involucrados, orientados de forma paralela entre sí.

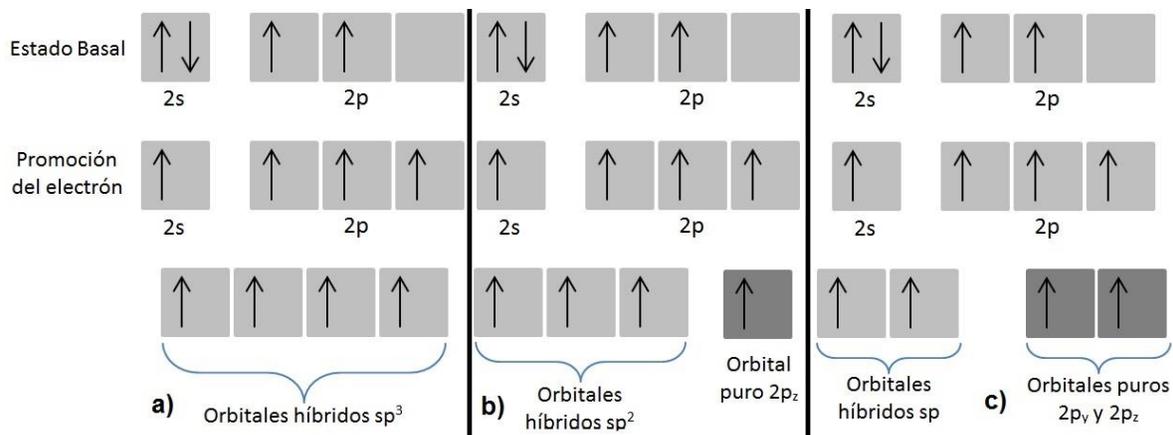


Figura 4: Hibridación de los orbitales de un átomo de carbono: a) hibridación  $sp^3$ , b) hibridación  $sp^2$  y c) hibridación  $sp$ .

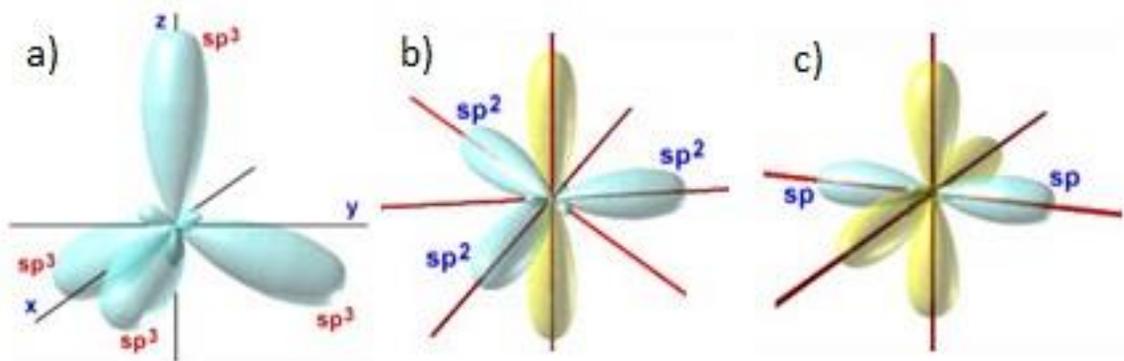


Figura 5: Geometría de los orbitales híbridos: a)  $sp^3$  (tetraédrica), b)  $sp^2$  (trigonal plano) y c)  $sp$  (lineal).

### 1.3. Fullerenos

Los fullerenos son un alótropo del carbono en forma de jaulas huecas cerradas de átomos de carbono. Fueron descubiertas en 1985 por Harold W. Kroto, Robert F. Curl y Richard E. Smalley en la Universidad Rice durante una serie de experimentos de vaporización con láser sobre grafito en los cuales sondeaban los clusters de carbono formados en la atmósfera de gigantes rojas<sup>[5,6]</sup>. La estructura encontrada durante estos experimentos en grafito consistía de 60 átomos de carbono, posteriormente llamada fullereno  $C_{60}$ <sup>[7]</sup> por el gran parecido de estas moléculas a los domos geodésicos diseñados y construidos por el arquitecto Buckminster Fuller<sup>[8]</sup>(Figura 6). Por el descubrimiento de esta molécula, los tres investigadores fueron ganadores del premio Nobel de Química en 1996.

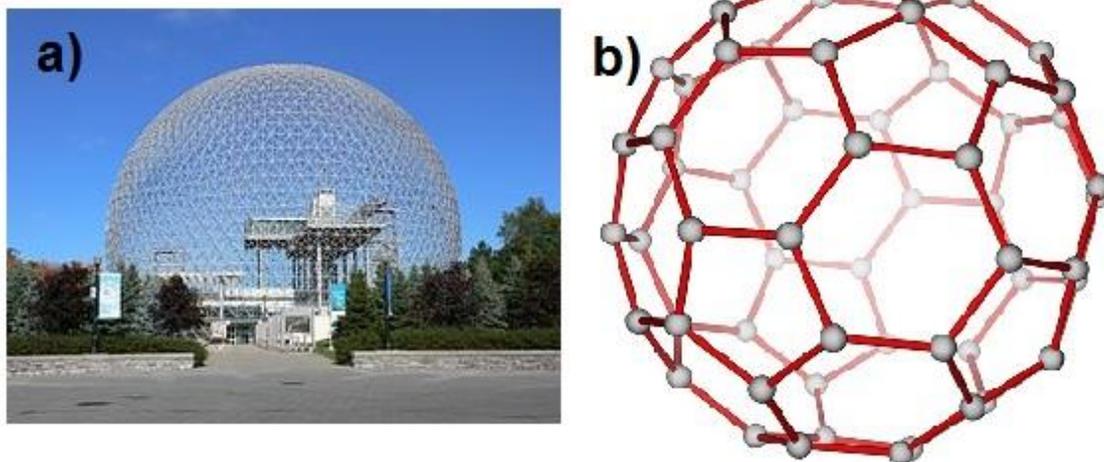


Figura 6: a) Domos construidos por Buckminster Fuller b) Estructura del Fullereno  $C_{60}$ .

Algunas variaciones en las técnicas experimentales para la obtención del fullereno  $C_{60}$  permite la obtención de una gran variedad de estructuras de carbono, dentro de las cuales podemos encontrar algunas estructuras cerradas como  $C_{20}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{120}$  y mayores (Figura 7), además de otros tipos de nanoestructuras como nanotubos de carbono de pared simple y múltiple.

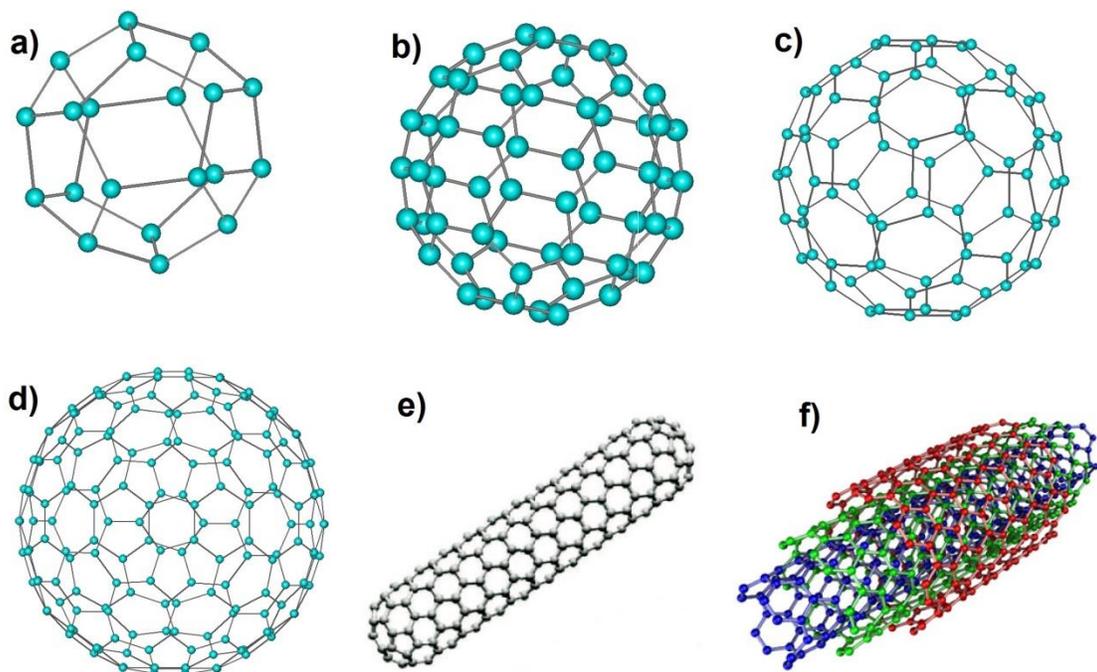


Figura 7: Estructuras de fullerenos: a) C<sub>20</sub>, b) C<sub>60</sub>, c) C<sub>80</sub>, d) C<sub>180</sub>, e) nanotubos de carbono de pared simple y f) de pared múltiple.

### 1.3.1. Estructura

Antes del descubrimiento de los fullerenos, el diamante, la lonsdaleíta y el grafito eran los únicos alótropos de carbono cristalino. Todos son sólidos que consisten de una red infinita de átomos de carbono. El diamante y la lonsdaleíta cristalizan como un sólido duro que consiste de una red de enlace covalente en 3D de átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ , mientras el grafito cristaliza como un sólido blando que consiste de capas 2D hechas por átomos de carbono  $sp^2$  enlazados covalentemente de forma hexagonal<sup>[9]</sup>.

#### 1.3.1.1. Estructura Molecular

Con el descubrimiento de los fullerenos hubo cuatro formas conocidas de carbono puro: diamantes, lonsdaleíta, grafito y una nueva clase de moléculas discretas cero dimensional, los fullerenos. Euler demostró en el siglo XVIII que una jaula cerrada formada solo por hexágonos y pentágonos siempre debe contener 12 pentágonos y cualquier número de hexágonos distintos de uno<sup>[10,11]</sup>. Los fullerenos son grupos de carbono que pueden ser descritos por esta regla<sup>[12,13]</sup>.

El fullereno  $C_{60}$  es el representante más abundante de la familia de fullerenos, tiene la estructura de jaula cerrada de un icosaedro trunco, un polígono de 60 vértices y 32 caras, de las cuales 12 son pentágonos y 20 hexágonos<sup>[14]</sup> (*Figura 8*). Los 60 sitios del  $C_{60}$  tienen simetría equivalente. Las operaciones de simetría incluyen planos espejo, ejes de rotación de orden 5, que pasan a través de dos pentágonos opuestos; ejes de rotación de orden 3, que pasan a través de 2 hexágonos opuestos; ejes de rotación de orden 2, que pasan a través de los puntos medios de dos enlaces dobles opuestos; además de un centro de inversión. La relación de las 120 posibles operaciones de simetría diferentes define la simetría del grupo, la cual es equivalente al grupo icosaedral  $I_h$ . Este grupo se puede descomponer en representaciones irreducibles de dimensionalidad  $d= 1, 3, 4$  y  $5$ , denotadas por A, T, G y H, respectivamente. Debido a la presencia de la simetría de inversión, las representaciones vienen en parejas con carácter simétrico (g) y antisimétrico (u) para cada representación<sup>[15]</sup>.



*Figura 8:* Representación del icosaedro trunco por Leonardo da Vinci.

Cada carbono en la jaula del  $C_{60}$  está enlazado a otros tres átomos de carbonos, cuya hibridación es  $sp^{2[9]}$ . Sin embargo, la tensión en la estructura provocada por la presencia de los pentágonos para efectuar el cierre de la jaula introduce una mezcla de carácter  $sp^2$  y  $sp^3$ . Debido a esta curvatura local en cada sitio del carbono, la hibridación del  $C_{60}$  no es puramente  $sp^2$ , como en una hoja plana de grafito. La piramidalización de los átomos de carbono  $sp^2$  da como resultado una deformación en exceso del  $C_{60}$ <sup>[16,17]</sup>.

La estructura posee dos longitudes de enlace. Los enlaces del anillo hexagonal, que corresponden a los 30 bordes entre hexágonos adyacentes o uniones 6,6 (*Figura 9a*), que tienen un carácter aumentado de doble enlace y con una longitud promedio de enlace de 1.39 Å, así como los enlaces de los anillos pentagonales, correspondientes a los 60 bordes hexágono-pentágono o uniones 5,6 (*Figura 9b*), cuya longitud de enlace es un poco más larga, de 1.45 Å en promedio, ya que tiende a evitar los dobles enlaces en los anillos pentagonales<sup>[14,17]</sup>.

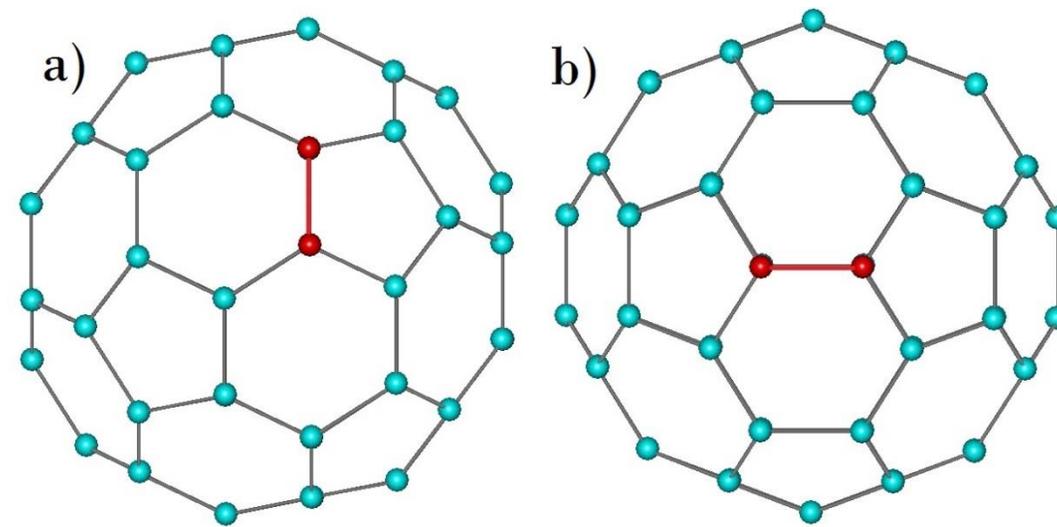


Figura 9: Enlaces en molécula de fullereno  $C_{60}$ : a) enlaces 5,6 y b) enlaces 6,6.

### 1.3.1.2. Estructura Vibracional

El número y simetría de los modos de vibración permitidos para la molécula de fullereno  $C_{60}$  pueden determinarse a partir de un análisis de teoría de grupos. Así, se determina que el  $C_{60}$  tiene 46 modos normales de vibración distribuidos sobre 174 grados de libertad. La representación irreducible de los modos normales de vibración es:

$$\Gamma^{vib} = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$$

Los cuatro modos de vibración de simetría  $T_{1u}$  son activos en la región del infrarrojo, mientras que los dos modos de simetría  $A_g$  y los ocho  $H_g$  son activos en Raman. Los 32 modos de vibración restantes son silenciosos<sup>[18]</sup>. De manera experimental han sido observados los 14 modos vibracionales activos en IR y Raman. En la *tabla 1* se presentan los valores teóricos y experimentales obtenidos para el  $C_{60}$  en fase sólida.

Tabla 1: Modos vibracionales experimentales y teóricos activos en IR y Raman en fase sólida.

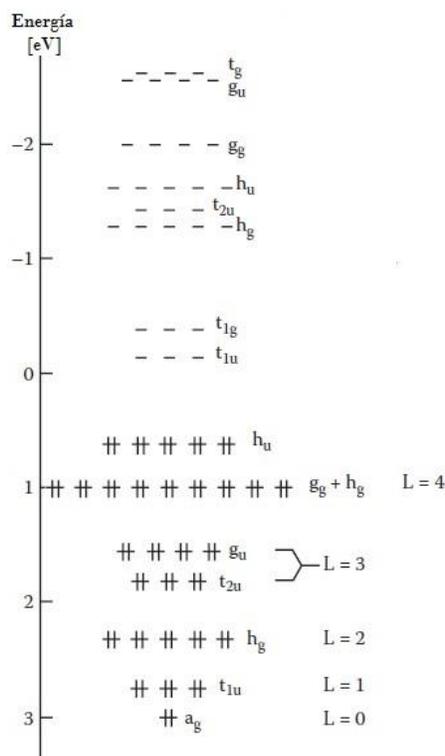
Modo Vibracional	IR Experimental	Raman Experimental	Cálculos Teóricos
$T_{1u}$	526		527
$T_{1u}$	576		586
$T_{1u}$	1183		1177
$T_{1u}$	1430		1423
$A_g$		495	496
$A_g$		1468	1435
$H_g$		271	265
$H_g$		431	408
$H_g$		710	726
$H_g$		772	786
$H_g$		1100	1149
$H_g$		1250	1207
$H_g$		1425	1433
$H_g$		1574	1651

### 1.3.1.3. Estructura Electrónica

El conocimiento de la estructura electrónica del  $C_{60}$  suele ser de utilidad para entender algunas de sus propiedades. El carbono en su estado basal tiene una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , mediante lo descrito anteriormente, se logra un estado de hibridación  $sp^2$ , que son el tipo de carbonos por los que está formado el  $C_{60}$ . En éste, los 60 átomos de carbono se combinan para formar una red esférica de enlaces  $\sigma$  de orbitales híbridos  $sp^2$ , mientras los 60 orbitales p restantes, que contienen el cuarto electrón de valencia, forman los enlaces  $\pi$ <sup>[9,16]</sup>. No obstante, debido a la curvatura de la molécula se induce una desviación de la planaridad de los tres enlaces, lo cual produce una re-hibridación. En ésta, los enlaces  $\pi$  dejan de tener carácter puramente “p”, así como los  $\sigma$  dejan de ser orbitales puros “s” para, en su lugar, obtener enlaces intermedios entre  $sp^2$  y  $sp^3$ . La desviación de la planaridad de los enlaces  $\sigma$  puede expresarse mediante el ángulo de piramidalización, definido como  $\theta_{\pi\sigma}-90^\circ$ , donde  $\theta_{\pi\sigma}$  es el ángulo entre los orbitales  $\pi$  y  $\sigma$ . El ángulo de piramidalización

para el  $C_{60}$  es de  $11.6^\circ$ , el cual le permite una re-hibridación fraccional  $sp^{0.09}$  para el orbital que forma el enlace  $\pi$  y  $sp^{2.28}$  para los que forman los enlaces  $\sigma$ <sup>[19]</sup>.

De acuerdo al enfoque orbital molecular de Hückel, los 60 orbitales atómicos p forman 60 orbitales moleculares (*Figura 10*). Hay 30 orbitales moleculares de enlace y 30 orbitales moleculares de antienlace. En el estado basal, los 60 electrones ocupan los orbitales de enlace y esto representa una medida de la estabilidad de la molécula<sup>[20]</sup>.



*Figura 10:* Estructura electrónica del fullereno  $C_{60}$ .

La estructura electrónica del  $C_{60}$  muestra que el orbital HOMO está completamente ocupado, mientras que hay tres orbitales moleculares degenerados en el orbital LUMO. Así, el  $C_{60}$  puede aceptar fácilmente 6 electrones por medio de una reducción química a través de un compuesto nucleófilo<sup>[21]</sup>.

De manera experimental y a partir de cálculos teóricos se han determinado las bandas de absorción de la molécula de fullereno  $C_{60}$ . Los espectros experimentales fueron hechos en una solución de hexano<sup>[22]</sup>, mientras los cálculos teóricos fueron realizados

mediante el método CNDO/S-CI<sup>[23]</sup> y por LDA<sup>[24]</sup>. De manera experimental se observó la presencia de tres bandas intensas en 213, 257 y 329 nm. Además de una banda bien definida en espectro visible en 404 nm y una banda ancha en el rango de 440 a 670 nm<sup>[25]</sup>. Los resultados de los cálculos teóricos hechos por LDA se resumen en la *tabla 2*. En ellos podemos observar que la banda ubicada en 404 nm corresponde a la primera transición óptica permitida, la banda ancha entre 440 y 670 nm podría generarse a partir de 3 estados excitados: la banda en 600 nm a partir de una contribución del acoplamiento Herzberg-Teller de los modos  $T_{1u}$  y  $H_u$ , para dar origen a la transición  $A_g \rightarrow T_{1g}$ , la señal en 625 nm se deriva de la misma transición acoplada con una vibración o de una transición vibrónica hacia otro estado excitado derivado de la configuración  $h_u \rightarrow t_{1u}$ , mientras que las señales por debajo de 600 nm reciben una importante contribución de otros estados diferentes al  $T_{1g}$ <sup>[18]</sup>.

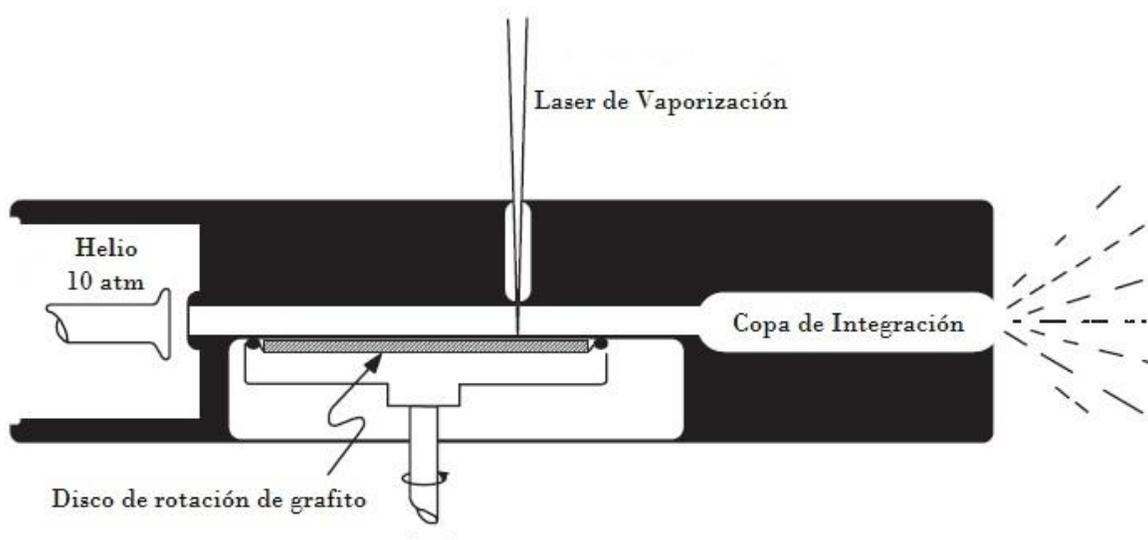
*Tabla 2:* Transiciones ópticas permitidas determinadas por LDA.

Estado Inicial	Estado Final	Energía [eV]	Dipolo Activo	Representación Irreducible
HOMO $h_u$	LUMO+1 ( $t_{1g}$ )	2.85	Si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + H_u$
	LUMO+3 ( $h_g$ )	3.95	Si	$A_u + T_{1u} + T_{2u} + 2G_u + 2H_u$
	LUMO+5 ( $g_g$ )	5.9	Si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + 2H_u$
HOMO-1 $h_g$	LUMO ( $t_{1u}$ )	2.9	Si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + H_u$
	LUMO+2 ( $t_{2u}$ )	4.95	Si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + H_u$
	LUMO+4 ( $h_u$ )	6.45	Si	$A_u + T_{1u} + T_{2u} + 2G_u + 2H_u$
HOMO-2 $t_{1u}$	LUMO ( $t_{1u}$ )	3	No	$T_{2u} + G_u + H_u$
	LUMO+2 ( $t_{2u}$ )	5.05	Si	$T_{1u} + G_u + H_u$
	LUMO+4 ( $h_u$ )	6.55	Si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + 2H_u$

### 1.3.2. Síntesis

Los métodos más importantes para producir fullerenos, son la técnica de vaporización láser, el calentamiento resistivo de carbono sólido y la descarga de arco eléctrico. Se trata de técnicas a alta temperatura que involucra la vaporización de grafito<sup>[12]</sup>.

La técnica de vaporización láser fue desarrollada por el grupo de Smalley en la Universidad de Rice. En la *figura 11* se presenta un diagrama esquemático de dicha técnica. En este método, un rayo láser es incidido sobre un objeto giratorio de grafito en una atmosfera de helio. El denso plasma de carbono creado durante la vaporización se enfría muy rápido como para generar la formación de fullerenos estables, por lo que la ablación de grafito se lleva a cabo en un horno de alta temperatura a 1200°C para incrementar el rendimiento de fullerenos. Además, la presencia de helio durante la vaporización provee las condiciones necesarias para la condensación lenta y una formación de agregados de carbono<sup>[13]</sup>.



*Figura 11:* Diagrama esquemático del equipo usado en la técnica de vaporización láser.

El segundo método consiste en producir el hollín a través del calentamiento resistivo de electrodos de grafito con una superficie de contacto muy pequeña<sup>[26]</sup>. La punta de una barra de grafito actúa como ánodo y está en contacto con una barra pala de grafito

que actúa como cátodo<sup>[27]</sup>. Se aplica una corriente alterna entre ambos electrodos en una atmosfera de helio, estas condiciones generan una temperatura de 2500 a 3000°C, el humo generado se deposita en forma de hollín en las paredes frías de un reactor que se llena con gas helio de enfriamiento a 150 Torr aprox. El control de la presión del helio garantiza un rendimiento óptimo de fullerenos que va del 15 al 25-30% con algunas trazas de fullerenos mayores al C<sub>60</sub><sup>[21]</sup>.

Una técnica más para la producción de fullerenos es la descarga de arco eléctrico, la cual implica el paso de una alta corriente eléctrica entre dos electrodos de grafito puntiagudos, que actúan como ánodo y cátodo, para crear un arco eléctrico entre ambos manteniendo una distancia específica. La energía, es disipada así a través del arco y no por la generación de calor. Los electrodos se encuentran dentro de una cámara llena de gas inerte como helio a una presión de 150 a 250 torr aprox. La descarga de arco entre ambas barras de grafito produce un plasma de una temperatura aproximada de 4000 K, suficiente para vaporizar el ánodo. Bajo las condiciones óptimas de corriente, voltaje y presión de helio, los átomos de carbono vaporizados condensan para formar hollín, el cual es colectado de las paredes de la cámara<sup>[28]</sup>. El rendimiento de fullerenos del carbono vaporizado es de entre 10 y 20%. Este método permite la evaporación eficiente de carbono con electrodos de espesores de hasta 6 mm<sup>[29]</sup>.

Los tres métodos presentados anteriormente no producen fullereno C<sub>60</sub> puro, por lo que es necesaria la implementación de algunas técnicas de separación que ayude a obtener una mayor concentración del producto deseado, tales como cromatografía de líquidos o por el método de sublimación, tantas veces lo requiera el grado de pureza<sup>[30]</sup>.

### 1.3.3. Reactividad

La estructura electrónica del  $C_{60}$  muestra que el HOMO está completamente lleno, mientras que los orbitales LUMO se encuentran degenerados. Por lo cual, el  $C_{60}$  es más un aceptor que un donador de electrones<sup>[31]</sup>. Puede aceptar seis electrones adicionales que pueden entrar en los tres orbitales LUMO's degenerados. El  $C_{60}$  tiene la combinación correcta de tamaño, estabilidad química y actividad para servir como bloque de construcción para una gran variedad de derivados con propiedades fascinantes<sup>[32]</sup>.

Es posible explicar la reactividad química del fullereno  $C_{60}$  viendo la estructura de la molécula como ocho hexágonos separados por un arreglo octaedral de seis unidades de piracileno<sup>[33]</sup> (Figura 12). Sus sitios reactivos se encuentran en los enlaces 6,6, lo cual puede ser explicado ya que debido a la curvatura inducida por la presencia de los pentágonos en el sistema  $\pi$ , produce que la densidad electrónica sea mayor en los enlaces 6,6 que en los 5,6, proporcionándole un carácter de doble enlace, y por lo tanto, una mayor reactividad<sup>[34]</sup>.

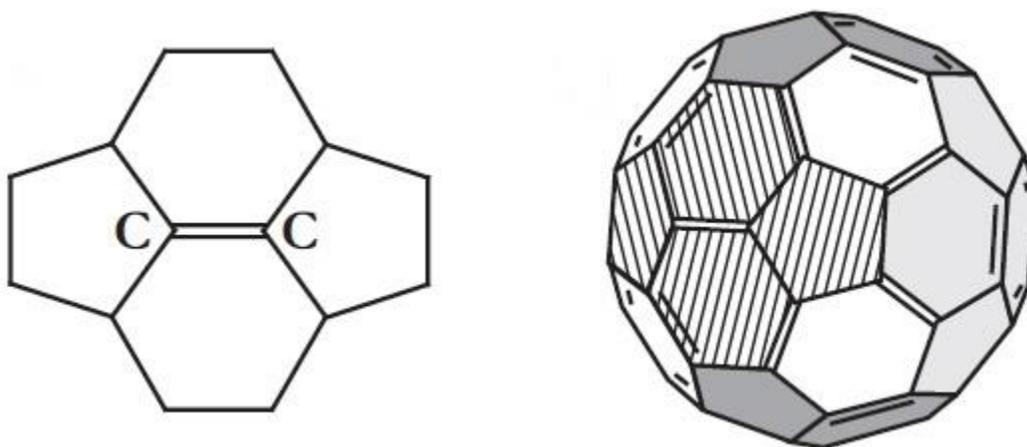


Figura 12: Unidad de piracileno en molécula de  $C_{60}$ .

Las posibles reacciones químicas que se llevan a cabo en la molécula de fullereno son de adición y redox, las cuales involucran la disociación del doble enlace localizado en el centro de la unidad de piracileno<sup>[35]</sup>. La reacción nucleofílica del fullereno  $C_{60}$  puede

dar como resultado productos alquilados, arilados, aminados, fosforados, azufrados, etcétera, dependiendo del tipo de nucleófilo con el que reaccione<sup>[36]</sup>. En cualquiera de estas, se requiere la formación de un intermediario inicial  $\text{Nu}_n\text{C}_{60}^{n-}$ , que debe ser estabilizado por una reacción de oxidación, por la adición de alguna especie electrófila como  $\text{H}^+$ , carbocationes o halogenuros de alquilo, o bien, por medio de alguna reacción interna para dar ciclohexenofullerenos<sup>[37-40]</sup>.

### 1.3.4. Caracterización

Los fullerenos pueden ser analizados por diferentes técnicas de caracterización tales como espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-visible, difracción de rayos X, entre otros<sup>[41]</sup>.

Por medio de la espectrometría de masas es posible saber qué tipo de fullerenos se formaron durante el proceso de síntesis,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  o mayores. Los espectros de masas de  $C_{60}$  y  $C_{70}$  dan lugar, predominantemente, a picos de iones moleculares  $C_{60}^+$  y  $C_{70}^+$  mediante el uso de desorción de campo, bombardeo de átomos o técnicas de desorción por láser para su evaporación e ionización. Estas técnicas evitan la generación de nuevas especies de carbono a partir de una muestra, es decir, no hay ninguna fragmentación significativa del  $C_{60}$  prístino, por lo que ésta técnicas también son útiles para el análisis de fullerenos ya funcionalizados<sup>[13]</sup>.

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica útil para la identificación de fullerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , pues el primero de ellos presenta una única línea de resonancia en 143.2 ppm, mientras que el  $C_{70}$  muestra 5 distintas líneas de resonancia en 130.8, 144.4, 147.8, 148.3 y 150.8 ppm<sup>[13,42]</sup>.

Los fullerenos exhiben colores únicos e intensos cuando se disuelven en medios no polares, como hexano, tolueno, benceno o xileno<sup>[43]</sup>. Por ejemplo, el  $C_{70}$  muestra un color vino, fullerenos de mayor tamaño como  $C_{76}$  y  $C_{94}$  son de color amarillo o verde, mientras para el caso de fullereno  $C_{60}$  se observa de color púrpura. Esto es debido a absorciones electrónicas en la región visible del espectro electromagnético<sup>[44]</sup>. Las bandas intensas en espectroscopia UV-visible pueden ser usadas para caracterizar materiales que contienen fullerenos o bien, puede usarse para analizar la pureza de mezclas de distintos fullerenos<sup>[45]</sup>. El espectro característico de  $C_{60}$  (*Figura 13*) muestra 3 bandas en 213, 257 y 329 nm, así como una banda poco intensa en 404 nm. El espectro detallado muestra que en el rango de 440 a 670 nm existe una banda ancha con sub-bandas vibracionales poco definidas en 500, 540, 560, 600 y 625 nm<sup>[46]</sup>.

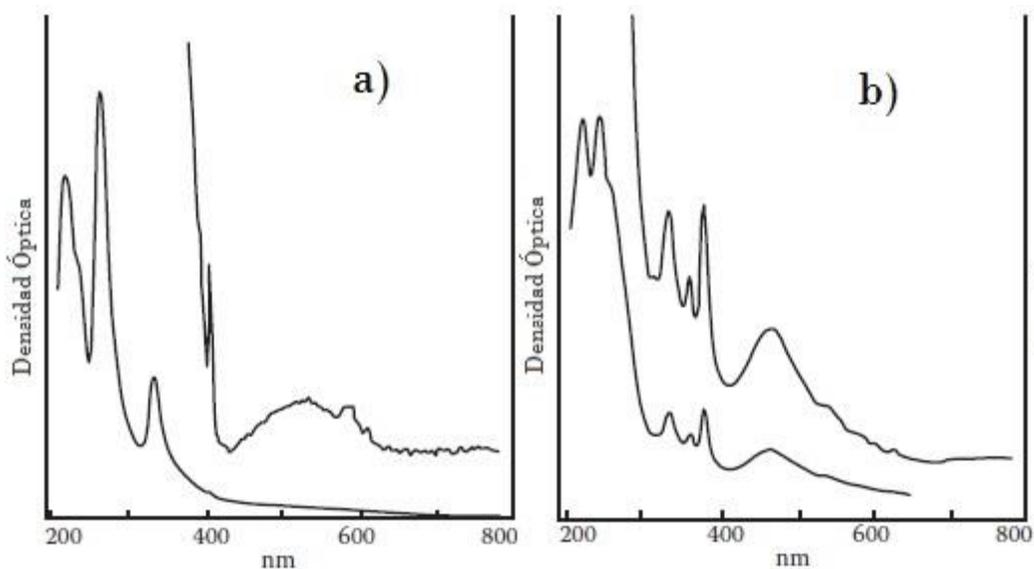


Figura 13: Espectro UV-visible de a)  $C_{60}$  y b)  $C_{70}$  separados cromatográficamente en una solución de hexano.

A partir de cálculos teóricos hechos al fullereno  $C_{60}$  se determinaron algunas propiedades vibracionales de dicha molécula. Debido a la alta simetría del  $C_{60}$  solo 10 modos vibracionales son activos en Raman y 4 en IR<sup>[7, 8,10]</sup> (Figura 14). Dichos modos fueron enlistados en la tabla 1. La detección de señales adicionales a las 14 para  $C_{60}$  puro, pueden ser usadas para identificar impurezas en el material, o bien, la presencia de alguna especie enlazada de manera covalente o no covalente a la estructura del fullereno<sup>[47]</sup>.

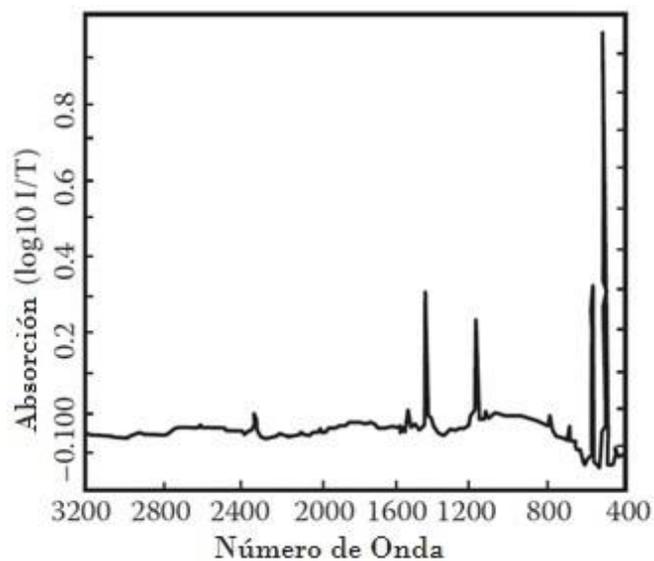


Figura 14: Espectro IR de fullereno C<sub>60</sub> puro.

Técnicas adicionales como microscopía SEM o AFM pueden ser usadas para la conocer su morfología y los cambios que exhibe al ser funcionalizado con otras moléculas.

### 1.3.5. Aplicaciones

La arquitectura molecular única e interesantes propiedades fisicoquímicas de los fullerenos encuentran prometedoras aplicaciones en varios campos, tales como la electrónica, biomédica o compuestos poliméricos<sup>[48,49]</sup>.

El interés en superconductores orgánicos se ha incrementado recientemente con la síntesis de diferentes materiales de  $C_{60}$  dopado con metales alcalinos, tales como  $Cs_3C_{60}$ ,  $K_3C_{60}$  o  $Rb_3C_{60}$ , los cuales a temperatura y presión normales son aislantes, pero a altas presiones y bajas temperaturas muestran un incremento notable en su conductividad<sup>[50,51]</sup>.

La energía solar ha emergido como una de las favoritas en el campo de la investigación como energías alternativas al combustible fósil<sup>[52,53]</sup>. Los fullerenos modificados químicamente juegan un papel importante en el diseño de dispositivos moleculares electrónicos que pueden ser utilizados en la construcción de celdas orgánicas solares o en fotosíntesis artificial<sup>[48,52]</sup>. La función de tales celdas solares está basada en la transferencia fotoinducida de electrones desde un donador hasta un aceptor, en tal caso los fullerenos funcionan como las especiesceptoras debido a su alta afinidad electrónica y su habilidad para el transporte de carga de manera efectiva<sup>[12,54]</sup>, mientras que las especies donadoras son moléculas nucleofílicas enlazadas covalentemente al  $C_{60}$ , que suelen ser especies aromáticas, porfirinas, ftalocianinas, etcétera<sup>[55-63]</sup>.

El desarrollo de materiales poliméricos basados en fullerenos es un área de investigación activa, pues tienen el potencial para proveer de plataformas económicas, flexibles y ligeras para la conversión de energía solar<sup>[54,52]</sup>. Las celdas solares más efectivas en esta área, han sido hechas de compuestos bicontinuos polímero-fullereno, en los cuales un polímero conjugado de tipo donante es mezclado con un aceptor, el fullereno.

Las aplicaciones en la medicina y la salud son áreas de investigación en crecimiento. La toxicidad y biocompatibilidad de los fullerenos y sus derivados han sido estudiados

de manera extensa, así como sus aplicaciones como terapéuticos, desarrollo de fármacos, biosensores o cosméticos<sup>[49,64,65]</sup>. Compuestos con actividad antiviral pueden ser usados para el tratamiento contra el SIDA suprimiendo la replicación de VIH. El fullereno C<sub>60</sub> y sus derivados tienen potencial actividad antiviral que puede ser usada para el tratamiento de este tipo de infecciones. El C<sub>60</sub> por ejemplo, puede asentarse dentro de la cavidad hidrofóbica de las proteasas del VIH e inhibir el acceso de sustratos al sitio catalítico de la enzima<sup>[64]</sup>. También han sido desarrollados sistemas basados en fullerenos que pueden ser usados para la entrega de fármacos y su liberación controlada<sup>[65]</sup>.

Sus propiedades electroquímicas y fisicoquímicas junto con sus características de biocompatibilidad, permiten su amplio uso para el diseño de biosensores químicos altamente sensibles. Un biosensor es un dispositivo analítico que consiste de un elemento de reconocimiento biológico en contacto espacial directo con un elemento de transducción, el cual asegura la rápida y precisa conversión de eventos biológicos para medir señales. El fullereno C<sub>60</sub> es un nanomaterial ideal para absorber energía, tomando electrones y liberándolos al transductor<sup>[49]</sup>.

Entre otras palabras, desde su descubrimiento, las investigaciones hechas sobre el C<sub>60</sub> han mostrado que es un nanomaterial de carbono muy versátil. Los fullerenos y sus derivados son compuestos prometedores con potenciales aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia de materiales, tecnología, biotecnología, medicina, y continuarán jugando un papel importante en el futuro.

## **1.4. Química Computacional**

Históricamente, la Química Computacional surge como una evolución de la Química Teórica con el objetivo de investigar el comportamiento de la materia a nivel molecular mediante ordenadores; en otras palabras, la Química Computacional es sinónimo de modelación molecular<sup>[66]</sup>.

La implementación y aplicación de técnicas computacionales nos permite investigar múltiples propiedades y comportamientos moleculares como son: geometría molecular<sup>[67]</sup>, energía de todo tipo de especies químicas, reactividad química, propiedades físicas de materiales<sup>[68-70]</sup>, así como propiedades espectroscópicas, eléctricas y magnéticas de las moléculas individuales<sup>[71,72]</sup>.

Para la obtención de dichas propiedades se utiliza una gran variedad de técnicas, tales como: la mecánica molecular o la mecánica cuántica. La primera de ellas se basa en las leyes de la mecánica clásica, pues considera a las moléculas como un conjunto de masas puntuales y resortes, mientras que la segunda se fundamenta en la resolución de funciones de onda<sup>[66,73]</sup>.

### **1.4.1. Mecánica Molecular**

Desde finales de la década de 1970 se ha utilizado un método computacional denominado Mecánica Molecular cuyo principal objetivo es ofrecer aproximaciones teóricas y reducir costos de cálculo<sup>[74]</sup>.

La mecánica molecular está basada en un modelo matemático en el cual la molécula está formada por un conjunto de puntos (átomos) unidos por resortes (enlaces). De acuerdo a este modelo, la energía de la molécula cambia con la geometría, pues los resortes resisten ser estirados o doblados lejos de alguna longitud o ángulo natural<sup>[75]</sup>. La mecánica molecular no toma en cuenta los electrones, por lo que no da información acerca de propiedades electrónica como distribución de carga o comportamiento nucleofílico o electrofílico<sup>[66,76]</sup>.

La mecánica molecular utiliza un modelo de mecánica conceptual para encontrar la geometría de mínima energía descrita en términos de una suma de contribuciones que se calculan a partir de las desviaciones del equilibrio en la longitud, ángulos y torsiones de enlaces, además de contribuciones no enlazantes, como las interacciones de van de Waals, que son debidas a fuerzas electrostáticas. La expresión matemática de la energía y sus parámetros constituyen un campo de fuerza, por lo cual, la energía total minimizada corresponde a una estructura molecular en equilibrio<sup>[66,73,76]</sup>.

La mecánica molecular utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer si el núcleo experimenta lo que equivale a una fuerza atractiva estática, lo que genera que la molécula tenga una geometría distinta. Para que el programa considere la fuerza del enlace, debe especificarse el tipo de enlace que se tenga como enlace sencillo, doble o triple<sup>[77]</sup>.

La energía total de la molécula está descrita por las siguientes variables:

$$E = \sum E_{enlaces} + \sum E_{ángulos} + \sum E_{diedros} + \sum E_{electrostáticas}$$

Donde  $E_{enlaces}$ , etc., son las energías debidas a cada fenómeno estructural o electrostático dentro de la molécula. La forma matemática de estos términos y los parámetros constituyen un campo de fuerza<sup>[77]</sup>.

Se han desarrollado diferentes campos de fuerza para aplicar las interacciones consideradas, en algunos casos se consideran términos energéticos adicionales. Algunos ejemplos de campos de fuerza se encuentran: MM1, MM2, MM3, AMBER, CHARMM, OPLS, que han sido utilizados para el estudio de diferentes sistemas orgánicos, poliméricos e incluso biomoleculares<sup>[76]</sup>.

La minimización de la energía se realiza a través de algoritmos de optimización. En Mecánica Molecular se utiliza el gradiente conjugado, que funciona a partir de una función de iteración, en la que emplea la información antes calculada para el siguiente vector de dirección. El algoritmo Polar Ribière es una adaptación específica del gradiente conjugado para problemas de mecánica molecular<sup>[78]</sup>.

### 1.4.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad

Las primeras nociones de una teoría funcional de la densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 20's. Con la cual, ellos calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como un funcional de la densidad electrónica. Años después, el modelo fue mejorado por Dirac, quien añadió un funcional de energía de intercambio en 1928<sup>[79,80]</sup>. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, debido a la mala representación del funcional de energía cinética.

La base teórica para la Teoría de Funcionales de la densidad fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn<sup>[81]</sup>. Esta teoría, a diferencia de los cálculos ab initio y semiempíricos, no calcula una función de onda, sino que se relaciona con la función de densidad de probabilidad de electrones o densidad de carga<sup>[82]</sup>. Computacionalmente se aplica el método de Kohn-Sham a través de una aproximación de campo medio<sup>[83]</sup>. Este método representa la densidad como una combinación lineal de los productos internos de las funciones spin-orbital y de la energía del funcional. Se considera una contribución llamada energía de correlación-intercambio, que incluye las interacciones de intercambio del electrón, así como la contribución de repulsión electrón-electrón<sup>[84]</sup>.

Dicha contribución de correlación-intercambio es desconocida, por lo que han sido desarrollados diferentes métodos de aproximación para este funcional, tales como: funcionales híbridos, semiempíricos, progresivos, etc. La aproximación más utilizada en la aproximación del gradiente generalizado (GGA)<sup>[85,86]</sup>. En DFT existen diferentes funcionales GGA de correlación e intercambio como: BLYP, B3LYP, PW91, PBE, etc. Sin embargo, la expansión convencional de gradientes de la densidad, no proporciona correcciones satisfactorias para aproximaciones de densidad local, y en general todos los funcionales híbridos no pueden describir correcciones electrónicas de largo alcance, que son las responsables de las energías dispersivas (van der Waals)<sup>[84, 87, 88,89]</sup>.

La omisión de la este tipo de interacciones dispersivas, puede dar origen a energías de enlace y geometrías erróneas, cuya causa se atribuye principalmente a la cancelación incorrecta de la autointeracción de los electrones. Para evitar dicho inconveniente, se han desarrollado diferentes estrategias que incluyen el formalismo de conexión adiabático y las correcciones de dispersión semiempírica, entre otros<sup>[84,88]</sup>.

La energía de corrección por dispersión contribuye de manera asintótica a la energía potencial en interacciones de largo alcance, por lo cual se ha propuesto agregar un término empírico, el cual se determina por un tratamiento por pares de átomos, que en conjunto expliquen las energías de dispersión faltantes<sup>[90]</sup>.

Se han reportado diferentes esquemas de corrección con este enfoque, como el realizado por Tkatchenko y Scheffler (DFT-TS) en 2009, que es un método no empírico que se basa en la suma de coeficientes interatómicos derivados de la densidad de electrones de una molécula<sup>[91]</sup>, aunque el método más utilizado es el desarrollado por Grimme (DFT-D) en 2004, con funcionales puros como PBE y BLYP en una variedad de complejos supramoleculares<sup>[92]</sup>.

## 2. REACCIONES DE FULLERENOS CON AMINAS

La estructura cuasi aromática de la molécula de fullereno  $C_{60}$  afecta su solubilidad en medios polares, como alcohol y medios acuosos, y no polares, como benceno y tolueno<sup>[11]</sup>. La característica electrófila del  $C_{60}$  hace de la molécula una eficiente especie aceptora de electrones, por lo que puede reaccionar con relativa facilidad con grupos funcionales con la capacidad de donar electrones, como aminas, olefinas, tioles, etc. La incorporación de nuevos grupos funcionales a la molécula del  $C_{60}$  provoca el cambio de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  por parte de los átomos de carbono enlazantes. Como consecuencia de la pérdida de simetría y la adición de nuevos grupos funcionales a la estructura del fullereno, se producen cambios en las propiedades, tales como un incremento en la solubilidad, incremento o disminución de la conductividad, etc.

La funcionalización es un término que se utiliza para referirse a la introducción de una nueva especie química en una molécula con el propósito de alterar las propiedades físicas o químicas<sup>[36]</sup>. A inicios de los años 1990, fue descubierta una reacción de fullereno  $C_{60}$  con aminas primarias y secundarias a temperatura ambiente<sup>[49Dia]</sup>, con el  $C_{60}$  disuelto en aminas líquidas, o en presencia de algún disolvente, DMF, DMSO, clorobenceno, etc<sup>[40,93-95]</sup>. Han sido probadas diferentes técnicas para la funcionalización del  $C_{60}$ , entre ellas la funcionalización en fase gas o por un método mecanoquímico. El primero de estos ofrece la ventaja de ser un proceso relativamente rápido, además de prescindir de algún disolvente que ayude a dispersar los reactivos, pues en su lugar usa temperaturas elevadas para evaporar la amina y favorecer la reacción<sup>[96-98]</sup>. En el segundo método se proporciona la energía de forma mecánica, por ejemplo a través de un molino de bolas que mejore la dispersión e interacción de los reactivos para favorecer la reacción de adición<sup>[99]</sup>. Una desventaja de ambos métodos es la baja eficiencia de la funcionalización, pues al llevarse a cabo en ausencia de disolventes no se logra una buena dispersión del material a funcionalizar, provocando que la funcionalización sólo se lleve en la superficie del material cristalino<sup>[100,101]</sup>.

La funcionalización de nanomateriales de carbono en algún disolvente se realiza para incrementar la dispersión de los reactivos en el medio y con esto aumentar la interacción entre ambos. El disolvente más utilizado suele ser agua, donde el método es nombrado hidrotermal, se usan temperaturas mayores a 100°C con lo cual se garantizan presiones por encima de 1 atm<sup>[102]</sup>. Para el fullereno los disolventes acuosos no son una opción, pues son poco solubles en disolventes polares. En su lugar se prefiere el uso de disolventes no polares como cloroformo, hexano o tolueno que mejore la dispersión y proporcione las condiciones óptimas de temperatura y presión para llevar a cabo la reacción.

La estequiometría de la reacción varía significativamente dependiendo del tamaño de la molécula de amina utilizada como reactivo. Para moléculas de aminas pequeñas se ha encontrado que la relación promedio que puede reacción es 10:1 [Amina:C<sub>60</sub>]<sup>[95]</sup>. Sin embargo, con la mayoría de las implementaciones experimentales no es posible tener el control total de la estequiometría, debido a que se producen mezclas de productos con un número variable de moléculas de amina agregadas al fullereno<sup>[96]</sup>.

Debido a la importancia de la funcionalización del fullereno, ésta ha sido objeto de estudios no solo experimentales, sino también teóricos. Para estos fines se utilizan herramientas computacionales que faciliten los cálculos tales como mecánica molecular y Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Mediante un estudio teórico se calcularon las energías de formación respecto al de los reactivos para los posibles isómeros monoadductos de la reacción entre fullereno C<sub>60</sub> y nonilamina<sup>[103]</sup>. Los resultados obtenidos les permitieron concluir que la adición procede preferiblemente en los enlaces 6,6 de la unidad de piracileno. Otro realizado por DFT de la reacción entre metilamina en C<sub>50</sub>, C<sub>60</sub> y en nanotubos de carbono de pared simple confirmó los resultados antes obtenidos<sup>[104]</sup>.

En ambos estudios se analizó solamente la adición de una molécula de amina. Sin embargo, de manera experimental se ha obtenido que se lleva a cabo más de una adición a la molécula del fullereno, por lo que es posible cuestionarse en cuanto a los sitios sobre los que se llevan a cabo dichas adiciones. Mediante un estudio por DFT de

la reacción entre  $C_{60}$  y metilamina se determinó que la adición múltiple, energéticamente más favorecida, se realiza siempre en los enlaces 6,6, específicamente en los enlaces 53-54, 38-39, 19-20, 5-6, 1-9 y 10-11, de acuerdo al diagrama de Schlegel (Figura 15). Se obtuvo, además, que el número máximo de adiciones de metilamina es de seis, siendo en todos los casos procesos exotérmicos<sup>[105]</sup>.

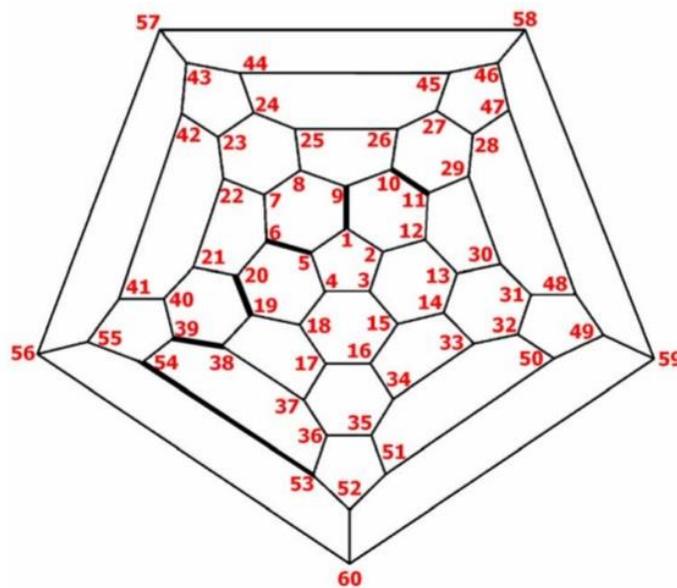


Figura 15: Diagrama de Schlegel para el  $C_{60}$  con los sitios favorecidos en la adición.

### **3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**

#### **3.1. Justificación**

Desde su descubrimiento, los nanomateriales de carbono han resultado ser materiales de gran interés en diferentes áreas de la ciencia. Su modificación química ha abierto una amplia gama de oportunidades para su implementación en el diseño y construcción de materiales nanoestructurados.

Casi desde sus inicios, las reacciones de funcionalización del fullereno han sido estudiadas, con el objetivo de obtener nuevas moléculas que presenten diferentes propiedades con potenciales aplicaciones.

En la literatura se encuentran reportados diferentes métodos para la funcionalización de fullerenos, entre ellos se encuentran la funcionalización en fase gas, en aminas líquidas o por el método mecanoquímico. A partir de todos ellos se obtiene el nanomaterial funcionalizado. Sin embargo, la poca dispersión de los reactivos, como efecto del medio de reacción, da como resultado una baja eficiencia de los productos deseados, así como una funcionalización solo de manera superficial. Aunado a esto, existe poca información reportada acerca de los métodos para una funcionalización selectiva de adiciones múltiples, ya que el número de adiciones máxima varía dependiendo de la especie nucleófila que se utilice.

Resulta de gran interés la obtención de diferentes productos derivados de la funcionalización del fullereno, con el objetivo de realizar un amplio estudio acerca de sus propiedades. Debido a ello, es de gran importancia la determinación de técnicas experimentales que ayuden a controlar la selectividad de ciertos productos de la reacción, además de mejorar el rendimiento de los mismos.

## **3.2. Objetivos**

### **Objetivo General**

Funcionalización de fullereno  $C_{60}$  con octadecilamina (ODA) por el método solvotermal y caracterización de los productos obtenidos.

### **Objetivos Específicos**

- Llevar a cabo la adición de octadecilamina sobre fullereno  $C_{60}$  por el método solvotermal, usando tolueno como disolvente, y probando diferentes proporciones de ODA en la reacción.
- Caracterizar los productos por medio de espectroscopia IR, Raman, UV-visible, espectrometría de masas, Microscopia SEM y TGA.
- Calcular las energías de formación de los productos de la adición múltiple por medio de los métodos computacionales mecánica molecular y teoría de los funcionales de la densidad (DFT).
- Determinar el número de moléculas de ODA enlazadas al  $C_{60}$  y estudiar la influencia de la cantidad de amina usada en la reacción.

## 4. METODOLOGÍA

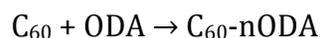
### 4.1. Desarrollo Experimental

#### 4.1.1. Funcionalización

##### *Reactivos*

1. Fullerenos C<sub>60</sub> sublimado adquirido de MER Corp. con 99.9% de pureza.
2. Octadecilamina adquirida de Aldrich con 97% de pureza.
3. Tolueno adquirido de Meyer con 99.8% de pureza.
4. Metanol adquirido de Meyer con 99.8% de pureza.
5. Acetona adquirido de Meyer con 99.5% de pureza.
6. Propanol adquirido de Meyer con 99.5% de pureza.
7. Agua bidestilada.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Donde:

C<sub>60</sub> es el fullereno C<sub>60</sub> (*Figura 31a*).

ODA es la octadecilamina de fórmula CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>-NH<sub>2</sub> (*Figura 31b*).

C<sub>60-n</sub>ODA es el producto de la adición covalente de n moléculas de ODA al C<sub>60</sub> (*Figura 31c-31h*).

##### *Condiciones de reacción*

La reacción de funcionalización se llevó a cabo por el método solvotermal, dentro de un reactor de acero inoxidable con un inserto de teflón, en el cual se mezclaron los reactivos, octadecilamina (ODA), fullereno prístino C<sub>60</sub> y se usaron 20 mL de tolueno como disolvente. Se usaron diferentes proporciones de ODA en la reacción; 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 y 1:10 wt (C<sub>60</sub>:ODA), tomando como base 20 mg de C<sub>60</sub>. El tiempo total de la reacción fue de 3 hr a una temperatura de 180°C.

### *Tratamiento de productos*

Al finalizar la reacción se dejó enfriar el reactor y se dejó evaporar el disolvente. Finalmente, los productos obtenidos se desgasificaron a una temperatura de 120°C durante 2 horas en un sistema con vacío, con el fin de eliminar la amina que no reaccionó.

#### **4.1.2. Caracterización**

Se realizó una prueba de solubilidad como primer análisis de los productos obtenidos a partir de la cual se pretendió evaluar los cambios en la polaridad del nuevo material obtenido. Además, a partir de ésta se obtuvo el disolvente adecuado para realizar el análisis por espectroscopia UV-visible y determinar los cambios entre el material prístino y el funcionalizado al estar disperso en un disolvente en particular. Posteriormente, se caracterizaron las muestras por medio de espectroscopía IR y Raman, para identificar los nuevos enlaces formados en la estructura de los productos obtenidos. Adicionalmente, se analizó el cambio en la morfología de los productos, respecto al fullereno prístino, por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido. Finalmente, se realizó un análisis cuantitativo por medio del análisis termogravimétrico, para determinar la cantidad de ODA enlazada al C<sub>60</sub>.

A continuación se hace una breve descripción de los equipos utilizados para las diferentes técnicas de caracterización:

*Espectroscopía UV-visible:* espectrómetro de UV-visible Cary 100, a temperatura ambiente y presión atmosférica, localizado en el ICN-UNAM.

*Espectroscopía IR:* espectrómetro FTIR Nicolet 5SX, los espectros se tomaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica, por transmisión de una pastilla de KBr, con una concentración del 1%, localizado en el ICAT-UNAM.

*Espectroscopía Raman:* Microscopio Raman dispersivo model DXR de la compañía Thermo Fisher Scientific, con la longitud de onda de 532 nm, localizado en el IF-UNAM.

*Microscopía electrónica de barrido (SEM):* microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV, acoplado con un equipo de dispersión de energía de rayos X (EDS).

*Termogravimetría:* analizador SDT-Q600 de TA Instruments, localizado en Facultad de Ciencias UNAM, las condiciones fueron en flujo de aire de 100 mL/min con una rampa de calor de 10 °C/min.

*Espectrometría de Masas:* espectrómetro Bruker Microflex, modo MALDI-TOF, localizado en el Instituto de Química, UNAM. Se utilizó como matriz Dithranol en relación 2/5 (muestra/matriz).

#### 4.2. Cálculos Teóricos

Adicional a la síntesis experimental se realizaron cálculos teóricos por medio de dos métodos computacionales: mecánica molecular y DFT. Se realizó la optimización de geometría de las estructuras propuestas como producto de la reacción de adición entre la ODA y el C<sub>60</sub>. Los sitios sobre el C<sub>60</sub> donde se realizaron las adiciones de la amina fueron los mostrados en el diagrama de Schlegel (*Figura 15*).

Las energías de formación para cada adición de la ODA al C<sub>60</sub> fueron calculadas de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\Delta E_{A_1} &= E_{C_{60}-1ODA} - (E_{C_{60}} + E_{ODA}) \\ \Delta E_{A_2} &= E_{C_{60}-2ODA} - (E_{C_{60}-1ODA} + E_{ODA}) \\ &\quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \Delta E_{A_6} &= E_{C_{60}-6ODA} - (E_{C_{60}-5ODA} + E_{ODA})\end{aligned}$$

Donde  $E_{C_{60}-nODA}$ ,  $n = \{1, 2, \dots, 6\}$  corresponde a la energía molecular absoluta para la adición sucesiva de  $n$  moléculas de ODA, mientras que  $E_{C_{60}}$  y  $E_{ODA}$  corresponden a las energías absolutas del fullereno C<sub>60</sub> y la ODA, respectivamente.

### 4.2.1. Mecánica Molecular

Como primera aproximación se realizó un estudio teórico para las reacciones de adición de octadecilamina sobre fullereno C<sub>60</sub> por medio de mecánica molecular. Los cálculos fueron realizados empleando el software HyperChem 6.0. Se utilizó el método de mecánica molecular con campo de fuerza MM+[<sup>66,73</sup>]. La optimización de la geometría fue llevada a cabo usando el gradiente conjugado Polak-Ribière[<sup>78</sup>]. Las condiciones de cálculo se ajustaron a un gradiente RMS de 0.001 kcal Å<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

### 4.2.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad

Posterior a los cálculos en mecánica molecular, se realizó la optimización de geometrías mediante el módulo DMol<sup>3</sup> del paquete de software Materials Studio. La técnica computacional utilizada fue GGA con funcional PBE en combinación con la corrección de dispersión de Grimme para dos de dichas series. Todos los funcionales fueron implementados en conjunto con la base numérica doble DNP. Los criterios de convergencia para la optimización geométrica fueron: gradiente de energía de 10<sup>-5</sup> Ha, fuerza máxima de 0.002 Ha/Å, desplazamiento máximo de 0.005 Å y tolerancia SCF de 10<sup>-6</sup>.

Adicional a este cálculo por DFT se realizaron dos más, bajo las mismas condiciones, salvo el uso de la corrección de dispersión de Grimme en una de ellas, mientras que en la segunda se implementó el modelo de solvatación COSMO, usando una constante dieléctrica de 2.38, propia del tolueno.

Las estructuras iniciales para estos 3 cálculos por DFT fueron las obtenidas de la optimización por mecánica molecular.

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1. Síntesis

Para el proceso de síntesis se utilizaron como reactivos el fullereno  $C_{60}$  y la octadecilamina, así como el tolueno como disolvente. El fullereno  $C_{60}$  es un material cristalino de color negro, mientras que la ODA es un polvo de color blanco.

Posterior a la reacción y al tratamiento de productos, se obtuvo un material sólido de consistencia pastosa y color negro. Debido a esto, fue difícil pesar pequeñas porciones de él, dificultando con esto tener un dato preciso de la cantidad de material que se usó para las pruebas de solubilidad y de UV-visible.

### 5.2. Caracterización

#### 5.2.1. Solubilidad

Se realizó una prueba de solubilidad para identificar si había algún cambio visible en la dispersión que experimenta el fullereno prístino en comparación con el funcionalizado, pues se sabe que la incorporación de grupos funcionales a la molécula de  $C_{60}$  puede modificar su solubilidad en diferentes medios<sup>[11]</sup>. La prueba se utilizó, además, para determinar el disolvente más conveniente para un posterior análisis por UV-visible. Para ello, se utilizó una pequeña cantidad del producto  $C_{60}$ -10A y 2 mL de 5 disolventes con distintas propiedades entre sí: tolueno, acetona, metanol, propanol y agua. La cantidad de  $C_{60}$ -10A no se pesó, debido a su consistencia pastosa y la dificultad para tomar pequeñas porciones de ella. Se tomaron fotografías durante el proceso para observar los cambios que produjo la funcionalización, al inicio de la prueba y después de un día. La prueba se realizó en dos etapas; en la primera se colocaron los productos en viales con los disolventes sin agitar, y en la segunda se sometieron las muestras a agitación ultrasónica durante 5 minutos. Posteriormente, se realizó una prueba con cada uno de los productos de la funcionalización en el disolvente que mejor dispersara los materiales.

En la imagen (I) de la *figura 16*, se presentan las imágenes de solubilidad inmediatamente después de agregar los disolventes, es decir, sin agitación ultrasónica,

para el C<sub>60</sub> prístino (parte superior) y para el material C<sub>60</sub>-10A (parte inferior). Las pruebas se realizaron en a) tolueno, b) acetona, c) metanol, d) propanol y e) agua bidestilada. En la imagen se observa que ocurre una buena dispersión sólo en las muestras de tolueno, mientras en todos los demás disolventes no se observa ningún cambio aparente, salvo en el caso del agua, en la cual se ve que el C<sub>60</sub> tanto prístino como funcionalizado permanecen en la superficie, lo cual nos habla de la gran hidrofobicidad de ambos materiales, a pesar de la incorporación de moléculas polares a la jaula del C<sub>60</sub>, en el caso del material funcionalizado. En la dispersión del fullereno prístino en tolueno se observa su típica coloración púrpura, con la parte inferior del vial más oscura, mientras que la muestra funcionalizada presenta un color marrón, con material aún sin dispersar en el fondo. Después de un día las muestras presentan el mismo comportamiento (imagen III), sólo se observan cambios en las muestras de tolueno, en los que se da una mayor difusión del material hacia el seno del disolvente.

Los resultados de la prueba de solubilidad con agitación por medio de ultrasonido se muestran en las imágenes (II) y (IV) de la *figura 16*. En la primera de éstas (Imagen II) se muestran los viales justo después de ser agitados. En ella es posible observar una mayor dispersión del C<sub>60</sub> prístino (parte superior) en los viales con tolueno, acetona, metanol y propanol, sin embargo, en el vial con agua no ocurre ningún cambio aparente. Para las muestras que contienen C<sub>60</sub>-10A (parte inferior) solo se observan cambios en los viales con tolueno y propanol. En el primero de estos se ve una dispersión marrón totalmente homogénea, mientras que en el propanol se observa una ligera dispersión del material y se obtiene un tenue color marrón.

En la imagen (IV) se muestran los viales sonicados después de un día. En ella se observa que las dispersiones en tolueno permanecen homogéneas, para ambos materiales, mientras que en los viales de C<sub>60</sub> prístino con acetona, metanol y propanol, existe un cambio de coloración que culmina con una separación de fases en ambos alcoholes y una coloración marrón con la formación de un sedimento en el fondo del vial para la acetona, esto debido a la baja estabilidad de las dispersiones.

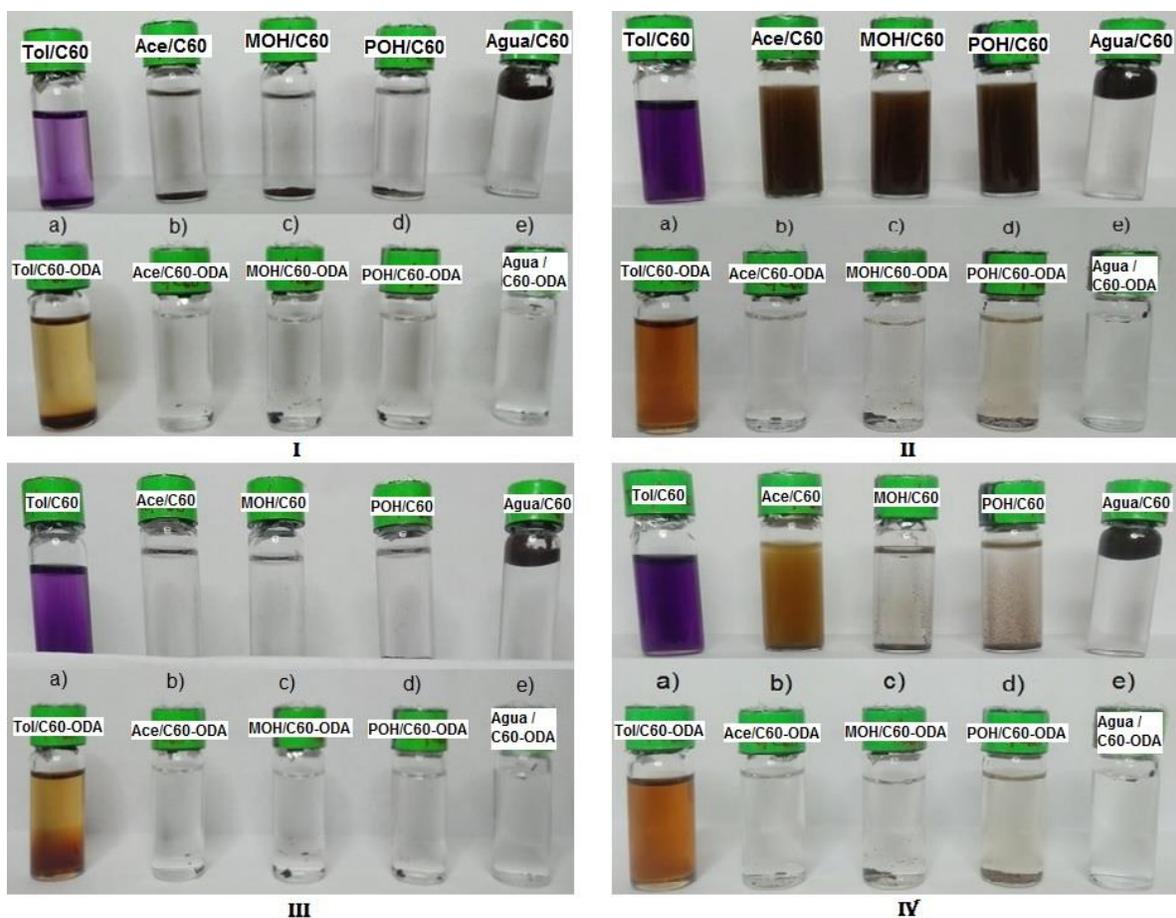
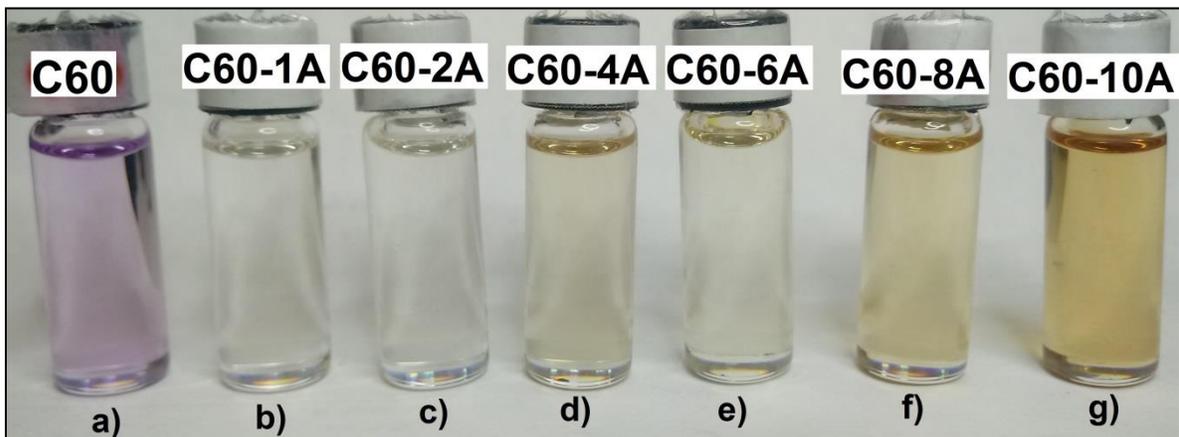


Figura 16: Prueba de solubilidad del C<sub>60</sub> prístino y la muestra C<sub>60</sub>-10A (parte superior e inferior de cada imagen, respectivamente) en diferentes disolventes: (a) tolueno (b) acetona (c) metanol (d) propanol (e) agua. Las imágenes (I) y (III) corresponden a las muestras sin agitación al inicio de la prueba y después de un día, respectivamente. Las imágenes (II) y (IV) corresponden a las muestras después de colocarlos en ultrasonido por cinco minutos, instantes después de la sonicación y un día después, respectivamente.

La prueba de solubilidad en tolueno es una forma sencilla de ver cambios en la estructura del fullereno debido a una funcionalización covalente, donde los productos de la adición de la amina exhiben diferente solubilidad, velocidad de disolución y coloración en comparación con el C<sub>60</sub> prístino<sup>[101]</sup>. La difusión al inicio de la prueba y, posteriormente, la permanencia en la coloración de los viales con tolueno muestra que la funcionalización no cambia en gran medida las características apolares de la molécula de fullereno, aunque si se observa un cambio de coloración entre el C<sub>60</sub> y el C<sub>60</sub>-10A, lo cual puede considerarse como un indicador de que se funcionalizó el material.

La característica apolar de ambos materiales explica la inestabilidad de las dispersiones hechas en acetona, metanol y propanol, con  $C_{60}$ , así como la ausencia de dispersión en agua, acetona y metanol, con  $C_{60}$ -10A. En el caso de la muestra con propanol y  $C_{60}$ -10A, podríamos atribuir la ligera coloración a una débil interacción entre la cadena alifática de la amina, unida covalentemente al fullereno, con la pequeña cadena del propanol<sup>[106]</sup> que, si bien no es significativa, puede ser suficiente para aumentar la afinidad entre el propanol y el  $C_{60}$ -10A. Fenómeno que no se observa con el metanol, quien, a pesar de tener el mismo grupo funcional que el propanol, posee solo un carbono, incapaz de interactuar con la cadena de la amina<sup>[107]</sup>.

Una vez determinado el tolueno como mejor disolvente se hizo una prueba de solubilidad con las muestras del  $C_{60}$  funcionalizado. Para ello, se tomaron pequeñas cantidades similares de cada material, debido a la dificultad para pesar pequeñas porciones de éstos, y se disolvieron en tolueno por medio de agitación por ultrasonido. En la *figura 17* se muestra la prueba de solubilidad hecha en tolueno con  $C_{60}$  prístino y con los productos de la funcionalización  $C_{60}$ -ODA. En ella se observa una completa y estable dispersión de todos los productos, mostrando nuevamente una coloración marrón para las muestras funcionalizadas. De esto podemos inferir que la variación de la relación en masa no influyó en las características apolares del  $C_{60}$ . Es posible ver un color más intenso en las dispersiones de algunas de las muestras funcionalizadas, sin embargo, no es posible hacer alguna conclusión acerca de este hecho, pues podría atribuirse a una mayor proporción del material en la dispersión.



*Figura 17:* Prueba de solubilidad con sonicación en tolueno de las muestras funcionalizadas: a) C<sub>60</sub> prístino, b) C<sub>60</sub>-1A, c) C<sub>60</sub>-2A, d) C<sub>60</sub>-4A, e) C<sub>60</sub>-6A, f) C<sub>60</sub>-8A, g) C<sub>60</sub>-10A.

### 5.2.2. Espectroscopía UV-visible

Esta es una técnica muy utilizada debido a las propiedades de absorción y emisión del fullereno  $C_{60}$ , así como la coloración que adquiere al dispersarse en ciertos disolventes<sup>[108]</sup>. Con base en las pruebas de solubilidad previas, se determinó al tolueno como disolvente para realizar esta espectroscopía, teniendo en cuenta que éste es transparente en la región de absorción del fullereno. Las propiedades ópticas del  $C_{60}$  son entendidas en términos de los orbitales moleculares esperados para un sistema de simetría icosaédrica<sup>[109]</sup>.

Los espectros UV-visible para los productos de la funcionalización y el fullereno prístino se presentan en la *figura 18*. Las bandas de absorción del  $C_{60}$  en solución han sido estudiadas para diferentes disolventes y se ha observado que corresponden bien a las obtenidas para el  $C_{60}$  sólido<sup>[110]</sup>. El espectro del  $C_{60}$  presenta las señales características del fullereno prístino, que consiste de tres bandas, localizadas en 284, 335 y 407 nm, y que corresponden a las transiciones dipolares ópticamente permitidas<sup>[111]</sup>, entre los orbitales  $h_g$  y  $g_g \rightarrow t_{2u}$ ,  $h_u \rightarrow t_{2u}$  y  $h_g \rightarrow t_{1g}$ , respectivamente, mientras que la señal ancha entre 450 y 650 nm es la absorción visible responsable del color púrpura característico del  $C_{60}$  en tolueno<sup>[45]</sup>.

Los espectros obtenidos para los productos  $C_{60}$ -ODA, mostrados en la *figura 18*, presentan las mismas bandas características del fullereno  $C_{60}$  prístino, esto debido a que las energías de transición electrónica en los derivados de  $C_{60}$  están dictadas por la jaula de fullereno funcionalizado y son poco afectadas por los grupos funcionales<sup>[112]</sup>. Sin embargo, se observan algunos cambios en la intensidad de éstas, tales como una disminución en la intensidad de la banda en 407 nm, pues a medida que aumenta la proporción de amina usada en la reacción, desde  $C_{60}$ -1A hasta  $C_{60}$ -10A, disminuye la intensidad de esta banda en los espectros. Un comportamiento similar se observa en las bandas a 284 y 335 nm, en las que se invierte el comportamiento de las señales observadas en el material prístino, observándose una mayor intensidad de la banda en 284 nm en comparación con la de 335 nm. Además, es posible observar un

decremento en la intensidad de la señal en 335 nm desde  $C_{60}$ -1A hasta  $C_{60}$ -8A, para finalmente volver a aumentar en la muestra  $C_{60}$ -10A.

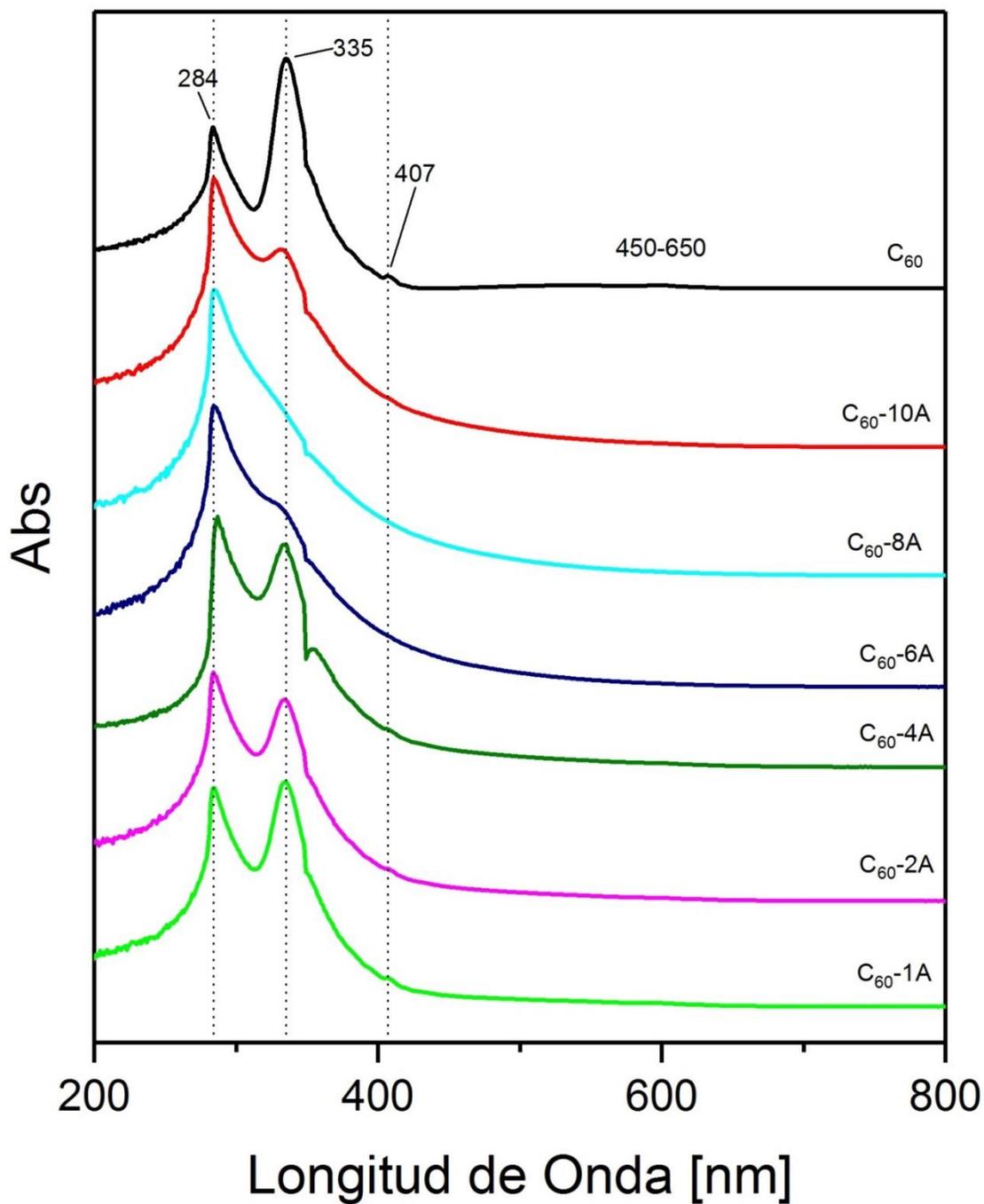


Figura 18: Espectros UV-visible en solución con tolueno como disolvente, de:  $C_{60}$  prístino y  $C_{60}$ -ODA a diferente relación en masa. Los espectros se presentan normalizados tomando como referencia la primera banda en 284 nm.

En la *figura 19a* se muestra una ampliación de los espectros  $C_{60}$  y  $C_{60}$ -ODA en el rango de 400-700 nm. En ella se observan bandas anchas en 538 y 597 nm, así como pequeñas bandas en 500, 573 y 625 nm (mejor definidas para el  $C_{60}$  en la *figura 19b*). La banda en 597 se atribuye a la transición entre los orbitales  $A_g \rightarrow T_{1g}$  resultado del acoplamiento Herzberg-Teller de los modos  $T_{1u}$  y  $H_u$ , la banda 625 nm se obtiene como resultado del acoplamiento entre dicha transición de  $A_g$  y  $T_{1g}$  con una transición vibrónica de la configuración  $h_u \rightarrow t_{1u}$ , mientras que las señales en 500, 538 y 573 nm se deben a otros estados diferentes al  $T_{1g}$ <sup>[18]</sup>. Las bandas observadas en esta región siguen la misma tendencia que las señales antes mencionadas, pues a medida que aumenta la proporción de amina en las reacciones ( $C_{60}$ -1A,  $C_{60}$ -2A, etc.), disminuye la intensidad de estas señales, hasta desaparecer por completo en la muestra  $C_{60}$ -10A. La desaparición de estas señales se atribuye a la unión covalente de la ODA al fullereno y debido a que éstas se encuentran en la región del espectro visible, puede explicar también la pérdida del color púrpura del  $C_{60}$  prístino observado en las pruebas de solubilidad.

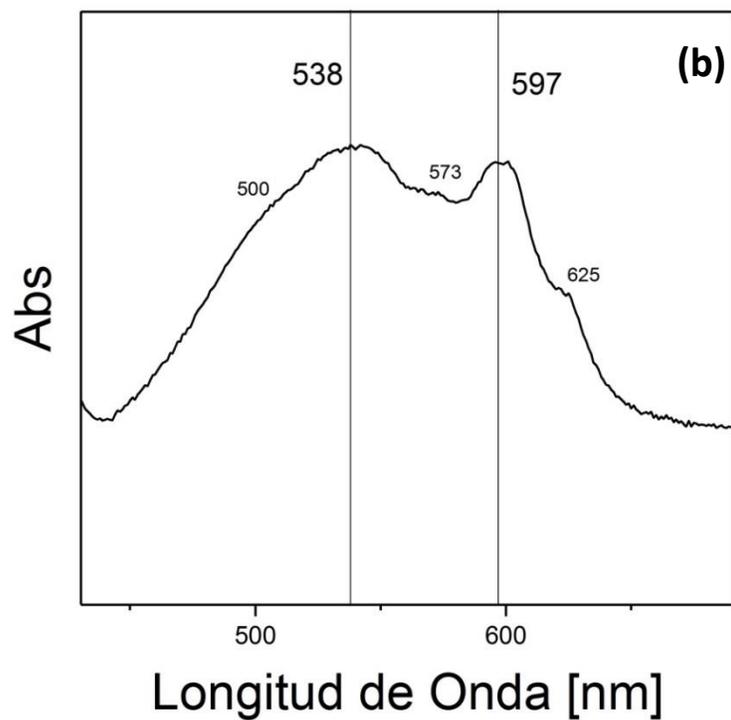
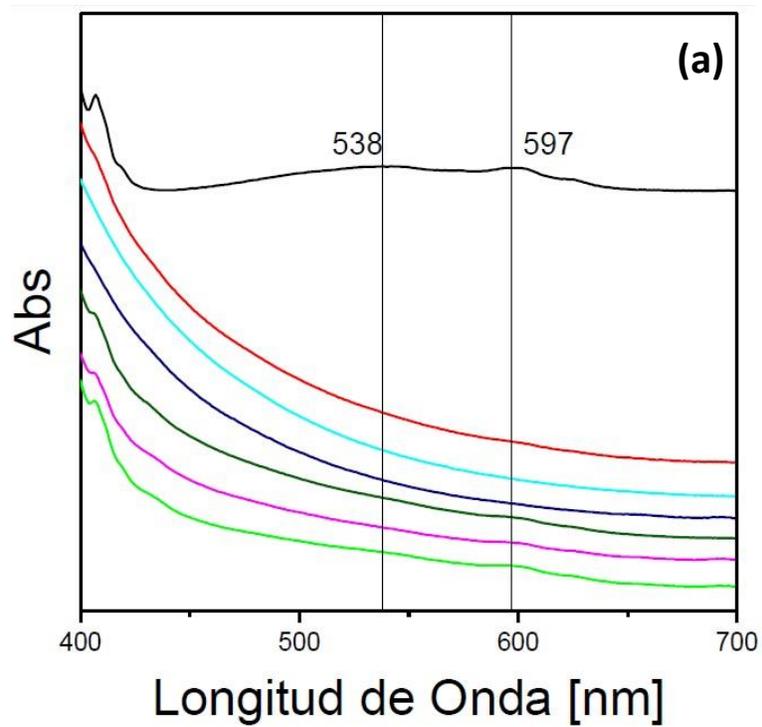


Figura (19): Espectros UV-visible de: **a)** C<sub>60</sub> y C<sub>60</sub>-ODA (— (C<sub>60</sub>-1A), — (C<sub>60</sub>-2A), — (C<sub>60</sub>-4A), — (C<sub>60</sub>-6A), — (C<sub>60</sub>-8A), — (C<sub>60</sub>-10A)) ampliados en el rango de 400-700 nm y de **b)** C<sub>60</sub> ampliado en el rango de 430-690 nm.

### 5.2.3. Espectroscopía IR

En la *figura 20* se muestran los espectros obtenidos para los productos de las seis reacciones llevadas a cabo, así como para el C<sub>60</sub> prístino. En él se observan los cuatro modos vibracionales activos en IR  $T_{1u}$  para el C<sub>60</sub> prístino en 526, 576, 1182 y 1429 cm<sup>-1</sup>, que están en acuerdo con los reportados en la literatura<sup>[113]</sup>. La reacción de funcionalización preserva la señal en 526 cm<sup>-1</sup> del C<sub>60</sub> prístino, no obstante, sus tres señales restantes sufren una disminución en su intensidad, llegando incluso a desaparecer algunas de ellas, como la señales en 575 y 1182 cm<sup>-1</sup> en las muestras C<sub>60</sub>-6A, C<sub>60</sub>-8A y C<sub>60</sub>-10A, lo cual podría atribuirse al rompimiento de la simetría de la molécula. La baja resolución de la señal en 1428 cm<sup>-1</sup> podría deberse a la aparición de un nuevo pico en 1465 cm<sup>-1</sup>, que impide una buena definición de este modo.

Además del cambio en la intensidad de las señales del C<sub>60</sub> en las muestras funcionalizadas se observan nuevas señales debidas a la formación de nuevos enlaces en la estructura del fullereno<sup>[101]</sup>. Los espectros muestran una señal en 721 cm<sup>-1</sup> y otro en 1465 cm<sup>-1</sup>, debidos a la tensión y flexión, respectivamente, de los enlaces  $-(CH_2)_n-$  con  $n > 4$ , que pueden atribuirse a la cadena alifática de la amina<sup>[103]</sup>. Se observa también la aparición de señales anchas en 2850 y 2919 cm<sup>-1</sup>, características de las vibraciones de tensión de los grupos amino N-H, así como de los C-H<sup>[114]</sup>, ubicados en la cadena de la amina. Dos señales más ayudan a la identificación de la amina en la funcionalización, estas son 1376 y 1646 cm<sup>-1</sup>, relacionadas con las vibraciones de flexión de los enlaces CH<sub>3</sub> y N-H<sup>[103]</sup>, respectivamente. En la *tabla 3* se enlistan las señales observadas, así como su origen.

Tabla 3: Origen de las señales observadas en los espectros IR.

Señal [cm <sup>-1</sup> ]	Origen
526	Fullereno C <sub>60</sub> (Simetría T <sub>1u</sub> C <sub>60</sub> )
574	
1182	
1429	
721	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - (n>4) ( <b>v</b> )
1376	CH <sub>3</sub> ( <b>δ</b> )
1465	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - (n>4) ( <b>δ</b> )
1646	N-H ( <b>δ</b> )
2850	X-H, (X= C, O, N) ( <b>v</b> )
2919	

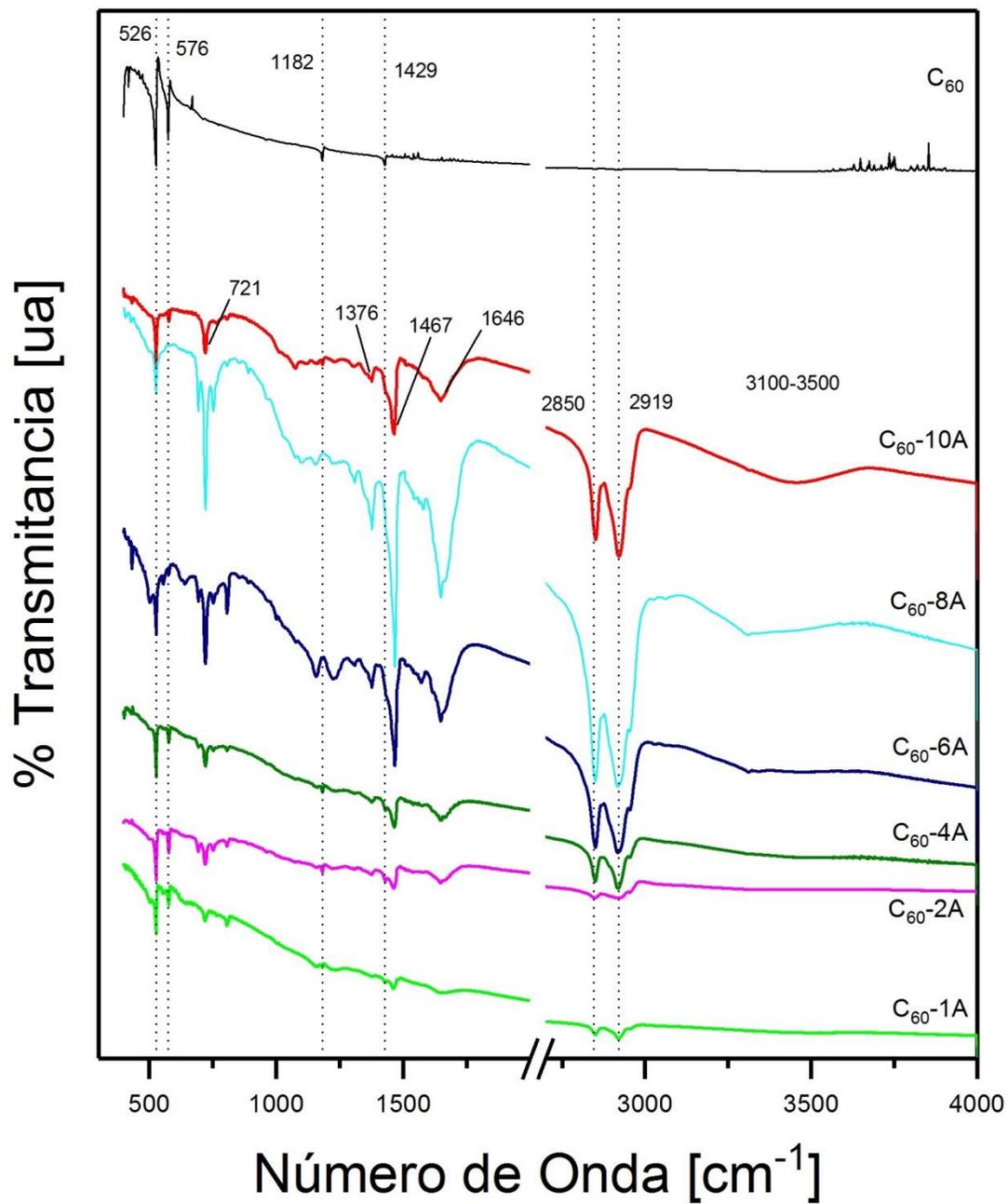


Figura 20: Espectros IR de C<sub>60</sub> prístino y C<sub>60</sub>-ODA. Los espectros se presentan normalizados usando la señal en 526 cm<sup>-1</sup> como referencia.

Como se puede observar a medida que aumenta la proporción de ODA en la reacción, desde C<sub>60</sub>-1A hasta C<sub>60</sub>-8A, se ve también un incremento en la intensidad de las señales 2850 y 2919 cm<sup>-1</sup>, aunque en la muestra C<sub>60</sub>-10A se ve una disminución de dichas señales. También es posible observar la aparición de una nueva señal ancha por encima de 3100 cm<sup>-1</sup>, debida a la presencia de una amina secundaria, en este caso la ODA enlazada al C<sub>60</sub>. De lo anterior sería posible deducir que el grado de la funcionalización aumentó conforme la relación en peso wt<sub>ODA</sub>/wt<sub>C<sub>60</sub></sub> hasta un máximo, con la muestra C<sub>60</sub>-8A, a partir de la cual se observó un decremento.

#### 5.2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica complementaria a la espectroscopía IR que ayuda a identificar los cambios estructurales debidos a la funcionalización. Fueron realizados diferentes análisis por espectroscopía Raman para las muestras funcionalizadas, sin embargo, no se obtuvieron resultados concluyentes debido a la descomposición del material al ser expuesto al láser del equipo.

En la *figura 21* se muestra el espectro obtenido para el producto de reacción C<sub>60</sub>-10A. A pesar de ser poco claro, podemos identificar 4 señales pertenecientes al fullereno localizadas en 495, 1250 1468 y 1574 cm<sup>-1</sup> que pueden ser atribuidos a los modos vibracionales  $A_g(1)$ ,  $H_g(6)$ ,  $A_g(2)$  y  $H_g(8)$ <sup>[18]</sup>, respectivamente.

Además, también es posible observar una señal ancha en el rango de 2500-3000 cm<sup>-1</sup>, la cual podría ser atribuida a un conjunto de señales poco resueltas pertenecientes a la ODA enlazada al C<sub>60</sub><sup>[118]</sup>.

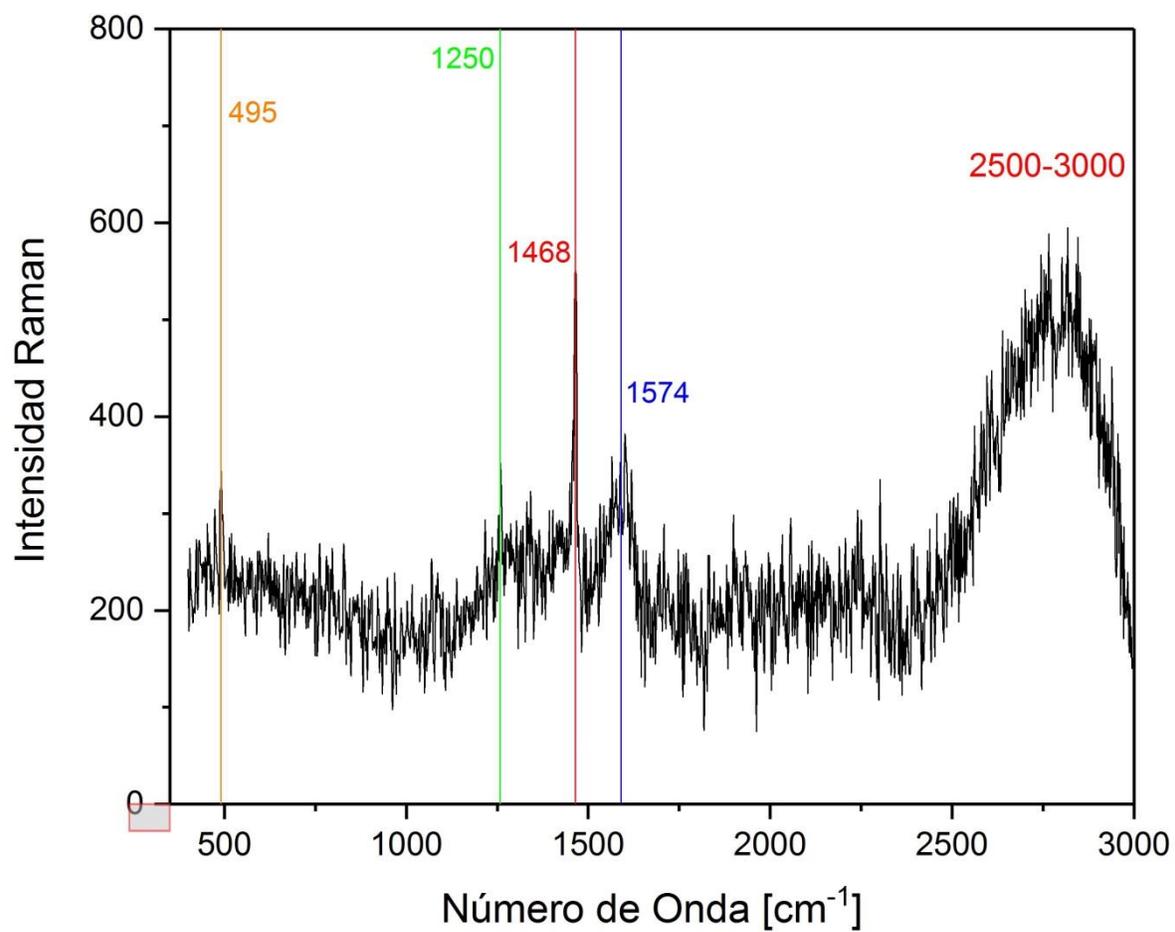
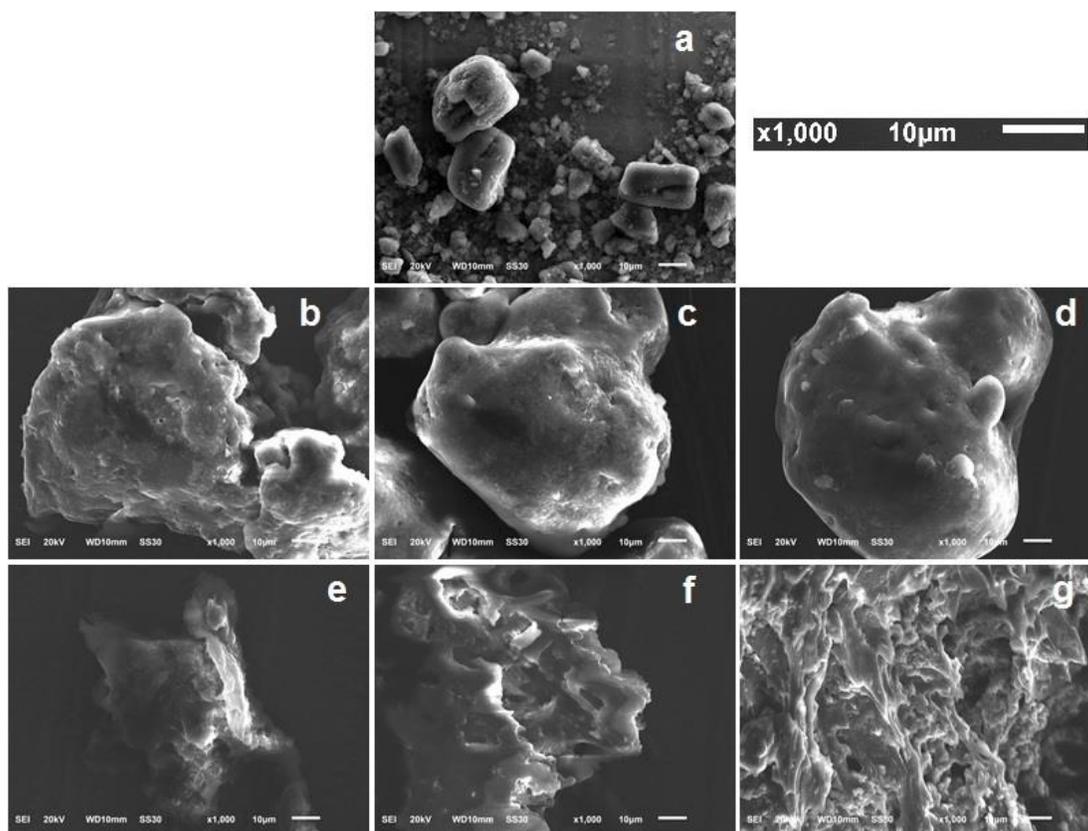


Figura 21: Espectro Raman del producto de reacción C<sub>60</sub>-10A.

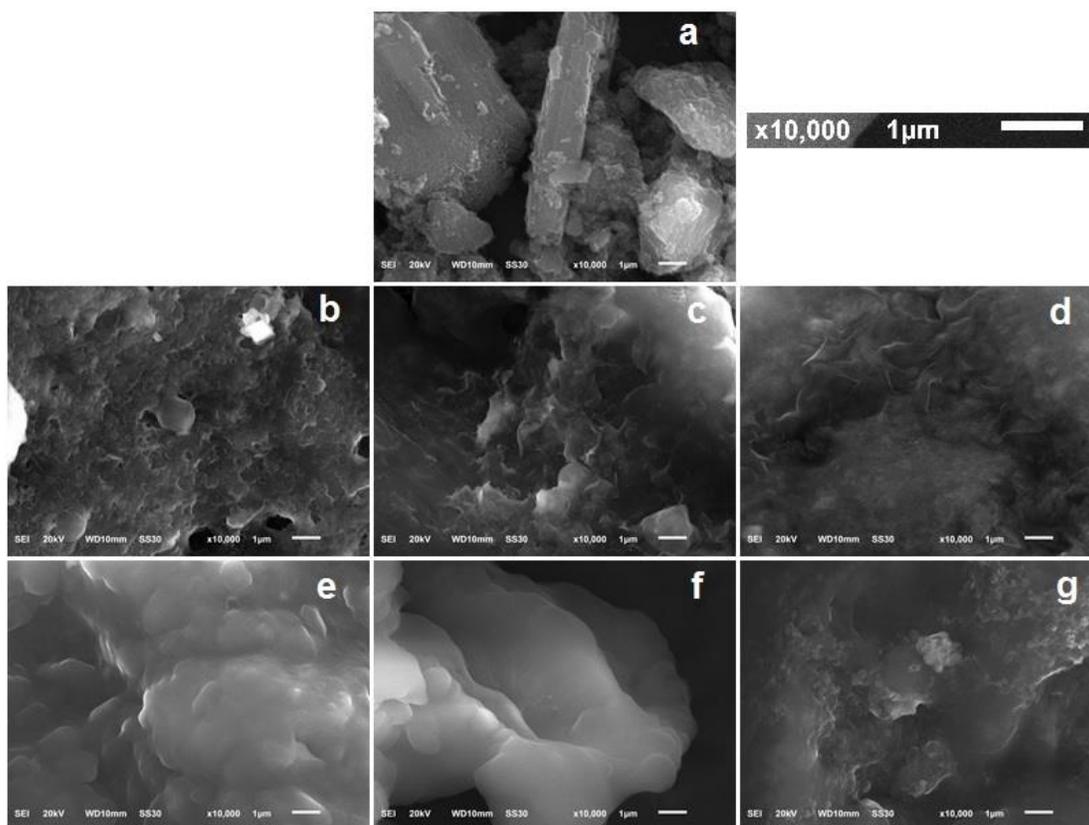
### 5.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido

Los cristales del fullereno prístino sufren cambios morfológicos, dependiendo del reactivo y el método de síntesis usado para la funcionalización<sup>[115]</sup>. Para observar dichos cambios se tomaron diferentes imágenes, tanto del fullereno prístino como del funcionalizado. Las imágenes obtenidas se muestran en la *figura 22 y 23*. En ellas se observa la presencia de partículas grandes de tamaño micrométrico (*Figuras 23a, 23a*), forma típica del fullereno cristalino<sup>[101]</sup>. A simple vista se observan cambios en el material funcionalizado, pues éste pasa de ser un polvo negro, en su forma prístina, a ser un material pastoso de color negro ligeramente brillante. Esta descripción coincide con lo obtenido por SEM, donde se observa la formación de aglomerados del material funcionalizado (*Figuras 22b a 22g*).



*Figura 22:* Imágenes SEM (x 1,000) de: a) C<sub>60</sub> prístino, b) C<sub>60</sub>-1A, c) C<sub>60</sub>-2A, d) C<sub>60</sub>-4A, e) C<sub>60</sub>-6A, f) C<sub>60</sub>-8A, g) C<sub>60</sub>-10A.

En la *figura 23* se muestran las imágenes del material ampliadas 10,000 veces. En ellas es posible observar como disminuye la resolución de las imágenes obtenidas conforme aumenta la relación de la ODA usada en la reacción, esto se puede atribuir a que el  $C_{60}$ -ODA presenta una menor conductividad, en comparación con el prístino, debido a las aminas enlazadas al  $C_{60}$ .



*Figura 23:* Imágenes SEM (x 10,000) de: a)  $C_{60}$  prístino, b)  $C_{60}$ -1A, c)  $C_{60}$ -2A, d)  $C_{60}$ -4A, e)  $C_{60}$ -6A, f)  $C_{60}$ -8A, g)  $C_{60}$ -10A.

A partir de los resultados anteriores, es posible observar que la imagen g) de ambas figuras no continúa con la tendencia antes mencionada, pues ésta presenta una mejor resolución que las 2 anteriores (imágenes e) y f)), lo cual podría ser un indicador de que se obtuvo un menor grado de funcionalización en comparación con las dos anteriores, pues existiría una menor cantidad de amina enlazada al  $C_{60}$  que impidiera la conducción de electrones por el material.

### 5.2.6. Análisis Termogravimétrico

Para obtener información cuantitativa acerca de la cantidad de aminas agregadas al fullereno en relación con la estequiometría de la reacción, es necesario recurrir al análisis termogravimétrico, capaz de dar una medición del grado de funcionalización del fullereno<sup>[100]</sup>.

En la *figura 24* se presentan los termogramas obtenidos para el C<sub>60</sub> prístino y para los productos de la funcionalización. En la curva obtenida para el fullereno prístino se observa una pérdida de peso que comienza aproximadamente a 500°C y finaliza en 850°C con la descomposición completa del material. Para los productos funcionalizados se observa una disminución en las temperaturas de descomposición, así como pérdidas de peso en diferentes rangos de temperatura, en comparación con el C<sub>60</sub> prístino<sup>[116]</sup>. Es posible observar una primera pérdida de peso, aproximadamente a 200°C, producto de la descomposición de la parte orgánica enlazada al fullereno. En todos los termogramas es posible observar la formación de especies intermediarias inestables durante la degradación del material. Además, es importante señalar que no se registró la pérdida de peso a temperaturas menores a 200°C, característico de la pérdida de agua del material, esto debido al carácter hidrofóbico observado en las pruebas de solubilidad o del tolueno utilizado como disolvente en todas las reacciones.

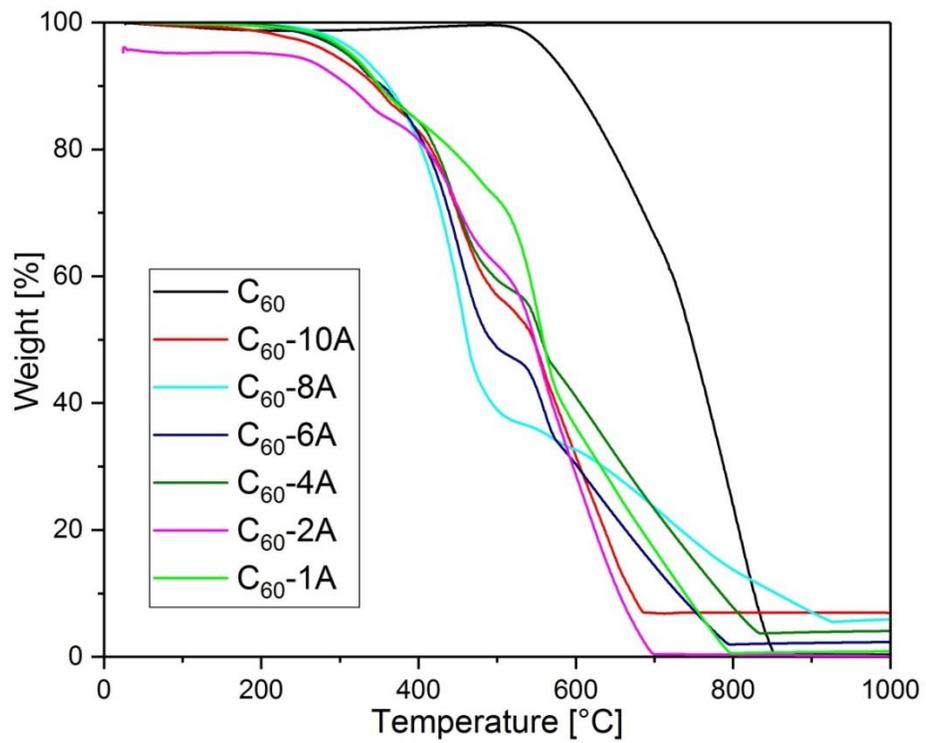


Figura 24: Curvas TGA de C<sub>60</sub> prístino y C<sub>60</sub>-ODA.

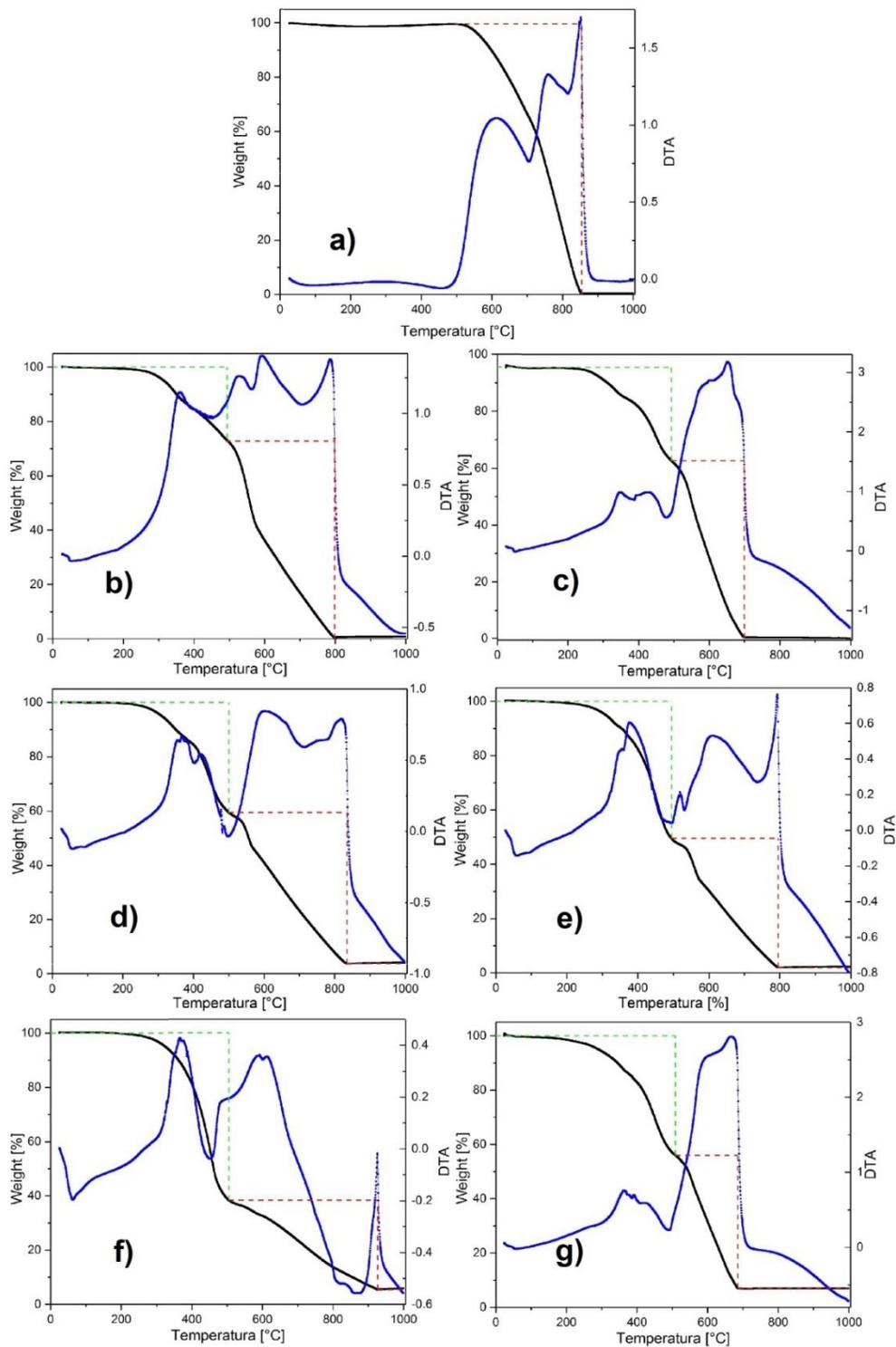


Figura 25: Curvas TGA y DTA de: a)  $C_{60}$  prístino, b)  $C_{60}$ -1A, c)  $C_{60}$ -2A, d)  $C_{60}$ -4A, e)  $C_{60}$ -6A, f)  $C_{60}$ -8A y g)  $C_{60}$ -10A. Las líneas punteadas verde y roja representan la zona de descomposici3n de la ODA y el  $C_{60}$ , respectivamente.

En la *figura 25* se muestran las curvas TGA y DTA para el C<sub>60</sub> prístino y funcionalizado. En ella se observa la región de descomposición de los productos. En el rango de 200 a 500°C se registró la descomposición de la amina enlazada al C<sub>60</sub> con la formación de productos intermediarios inestables en este intervalo. Por encima de 500°C se observó la descomposición del fullereno, de manera similar a como se observó en el material prístino.

En la *tabla 4* se presenta el porcentaje en masa de ODA y C<sub>60</sub> presentes en los productos funcionalizados. De acuerdo a estos datos, es posible observar un incremento en la cantidad de ODA enlazada desde C<sub>60</sub>-1A con 26.3% hasta C<sub>60</sub>-8A con 61.6%, mientras que para C<sub>60</sub>-10A existe una disminución de ésta, con 44% de ODA. Esta tendencia se representa en el gráfico de la *figura 26*.

*Tabla 4:* Porcentaje de C<sub>60</sub> y ODA en los productos funcionalizados C<sub>60</sub>-ODA.

Producto	%C <sub>60</sub>	%ODA
C <sub>60</sub> -1A	73.1	26.3
C <sub>60</sub> -2A	62.1	32.9
C <sub>60</sub> -4A	55.7	40.6
C <sub>60</sub> -6A	47.64	50.4
C <sub>60</sub> -8A	32.9	61.6
C <sub>60</sub> -10A	48.9	44

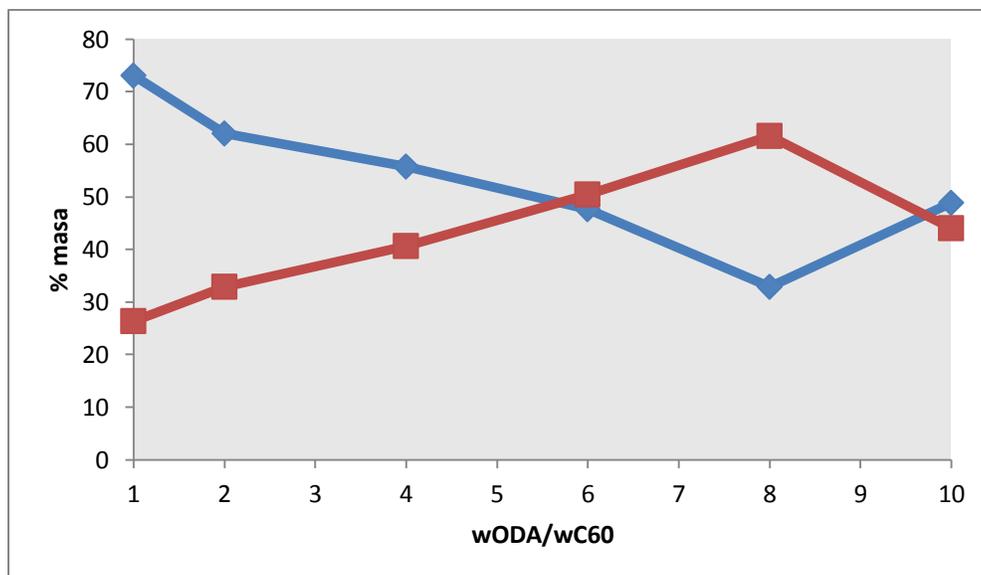


Figura 26: Tendencia del porcentaje en masa de —◆— C<sub>60</sub> y —■— ODA en los productos funcionalizados, C<sub>60</sub>-ODA, en función de la relación en masa de ODA usada en la reacción.

A partir del porcentaje en peso perdido, obtenido de los termogramas, es posible calcular el número de moléculas de ODA enlazadas al C<sub>60</sub>. Teniendo en cuenta que en el rango de temperatura de 200 a 500°C se descompone un porcentaje  $x$ , perteneciente a la ODA, y a partir de 500°C se descompone un porcentaje  $y$ , correspondiente al C<sub>60</sub>, el número de moléculas de ODA enlazadas al C<sub>60</sub> está dado por:

$$n_{ODA} = \frac{720}{y} * \frac{x}{m}$$

Donde 720 es la masa molecular del fullereno C<sub>60</sub> y  $m$  la masa molecular de la molécula enlazada<sup>[117]</sup>, en este caso de 269.5 g/mol para lo ODA.

Los resultados del cálculo se presentan en la *tabla 5*. En ellos podemos observar que existe un incremento del número de moléculas de ODA enlazadas al C<sub>60</sub> en función de la relación en masa usada en la funcionalización. Obteniendo un máximo de 5 moléculas enlazadas para el C<sub>60</sub>-8A y una disminución de éstas para el C<sub>60</sub>-10A con apenas 2.4 moléculas en promedio. La tendencia de adición de aminas se muestra en el gráfico de la *figura 27*.

Tabla 5: Moléculas de ODA enlazadas al C<sub>60</sub> en los productos funcionalizados C<sub>60</sub>-ODA.

Producto	ODA/C <sub>60</sub>
C <sub>60</sub> -1A	0.961
C <sub>60</sub> -2A	1.415
C <sub>60</sub> -4A	1.947
C <sub>60</sub> -6A	2.826
C <sub>60</sub> -8A	5.002
C <sub>60</sub> -10A	2.404

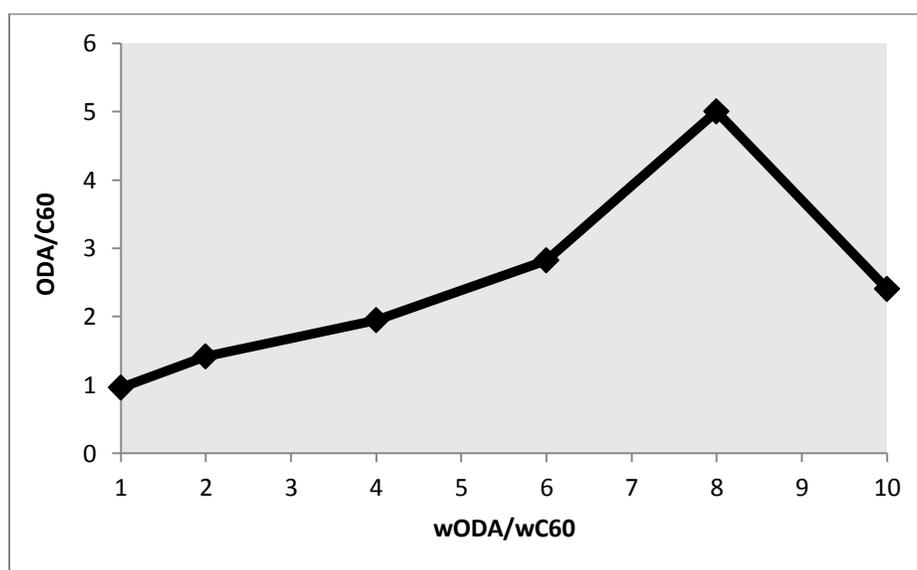


Figura 27: Tendencia de adición de la ODA al C<sub>60</sub> en función de la relación en masa de ODA usada en la reacción.

Los resultados obtenidos por TGA concuerdan con los presentados por técnicas anteriores, como UV-visible, IR y SEM, en los que se observa una tendencia muy similar a la encontrada con los cálculos anteriores, mostrando que el grado de funcionalización del C<sub>60</sub> es mayor al aumentar la ODA en la reacción, hasta un punto saturación, a partir del cual el número de moléculas enlazadas al fullereno disminuye, en este caso C<sub>60</sub>-10A.

### 5.2.7. Espectrometría de Masas

El análisis por espectrometría de masas se llevó a cabo por de la técnica MALDI-TOF descrita con anterioridad. Se analizaron tres de los seis productos de la funcionalización, esto con el fin de observar de manera cualitativa las especies formadas durante la reacción en función de la cantidad de amina usada.

Las muestras analizadas fueron C<sub>60</sub>-2A, C<sub>60</sub>-6A y C<sub>60</sub>-10A, cuyos resultados se presentan en las *Figuras 28, 29 y 30*, respectivamente. En ellos se muestran los principales picos identificadas dentro de 4 zonas relevantes, delimitadas por  $m/z = 990, 1260, 1530$  y  $1800$ , que son las masas moleculares de las primeras 4 adiciones de ODA al C<sub>60</sub>, respectivamente. También se presentan los posibles fragmentos moleculares, que se forman debido a la ruptura de las cadenas alifáticas de la ODA, a los que pudieran deberse dichos picos. Es necesario mencionar que en los espectros no se muestra el pico localizado en  $m/z = 720$  perteneciente al C<sub>60</sub> prístino, esto debido a su intensidad, pues las demás señales no se alcanzan a apreciar de manera clara.

En la *Figura 28a y 28b* se pueden observar algunas bandas intensas localizadas en  $m/z = 786, 859$  y  $875$ , pertenecientes a la ionización de la molécula formada por la primera adición de la ODA al C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-10DA. A partir de esta es posible observar una disminución de las intensidades pertenecientes a las demás especies, encontrándose las más intensas en  $m/z = 1143$  para C<sub>60</sub>-2ODA,  $m/z = 1307$  para C<sub>60</sub>-3ODA y  $m/z = 1634$  para C<sub>60</sub>-4ODA. Además, es importante resaltar la inexistencia o poca abundancia de especies mayores a C<sub>60</sub>-4ODA, cuyos fragmentos estarían localizados en valores mayores a  $m/z = 1800$ .

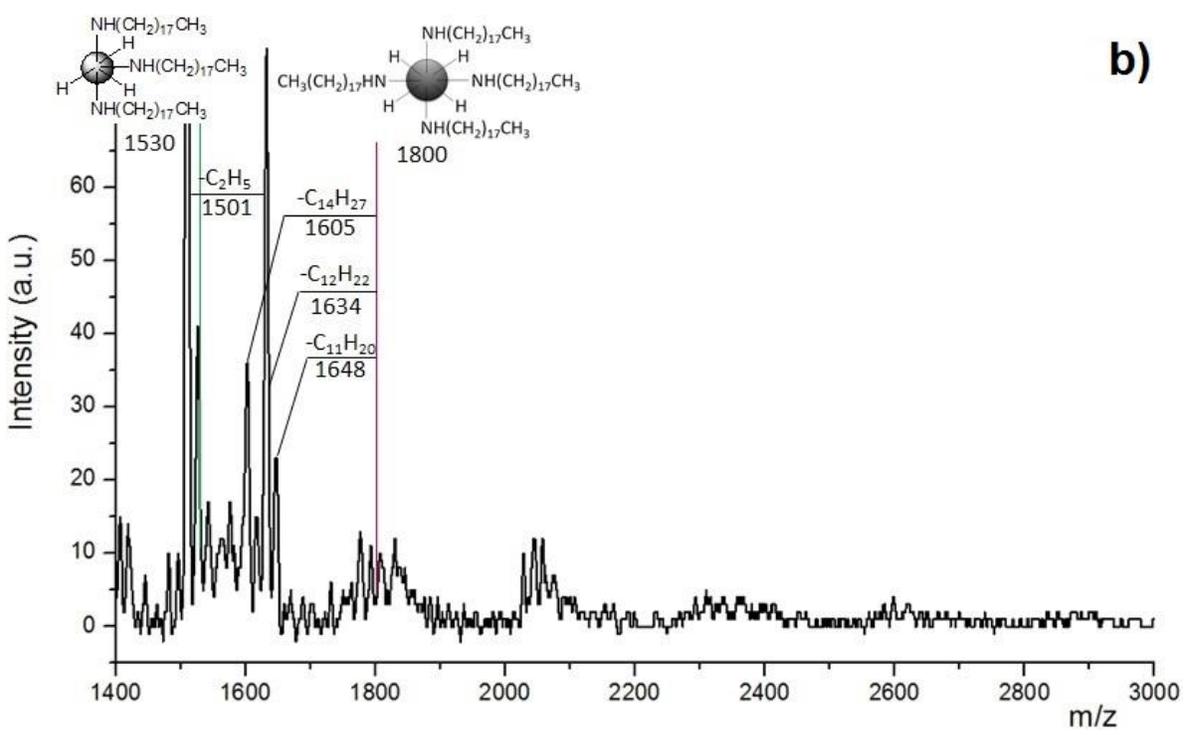
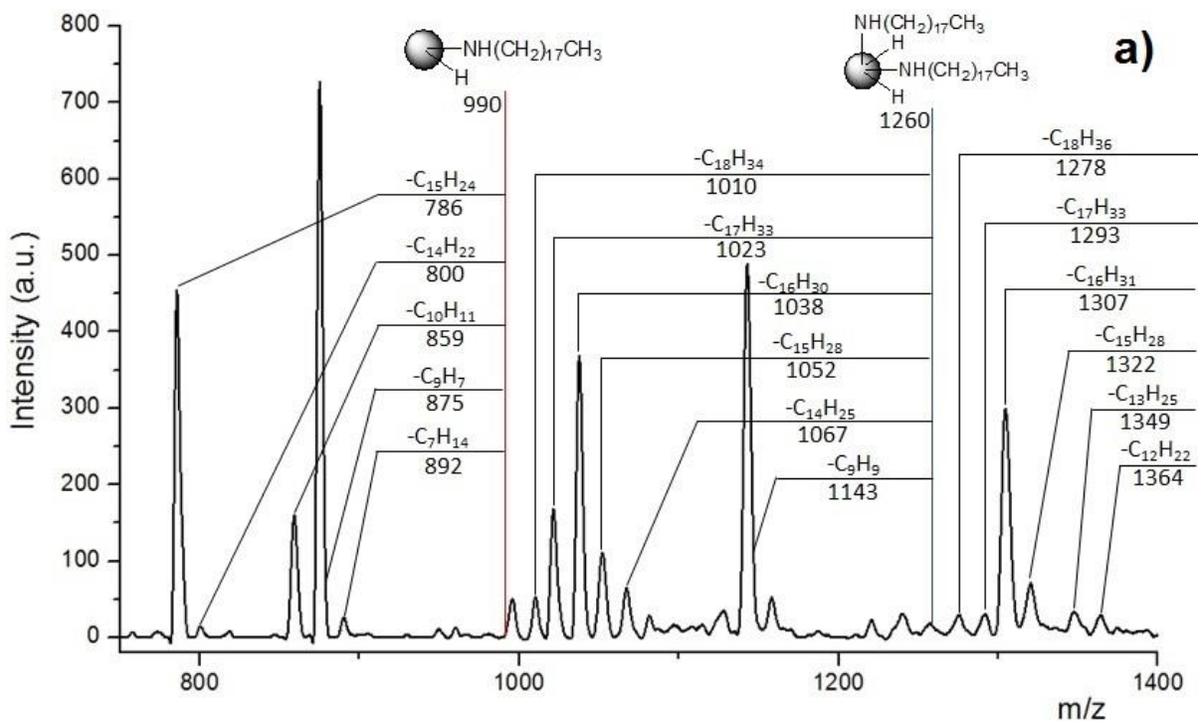


Figura 28: Espectros de masas MALDI-TOF de C<sub>60</sub>-2A en el intervalo de a) 750-1400 m/z y b) 1400-3000 m/z.

En las *figuras 29a y 29b* se presentan los resultados para C<sub>60</sub>-6A, en estos espectros podemos identificar nuevamente las 4 regiones antes mencionadas que describen un comportamiento diferente al observado en los espectros anteriores. En estos podemos observar que existe sólo una pequeña banda en  $m/z= 789$  perteneciente a la ionización de C<sub>60</sub>-10DA, así como seis bandas de baja intensidad para C<sub>60</sub>-20DA. A diferencia de los espectros anteriores, en estos obtenemos que la banda con mayor intensidad se encuentra en  $m/z= 1306$ , fragmento de C<sub>60</sub>-30DA, mientras que para valores mayores a  $m/z= 1530$  no se localiza ninguna más.

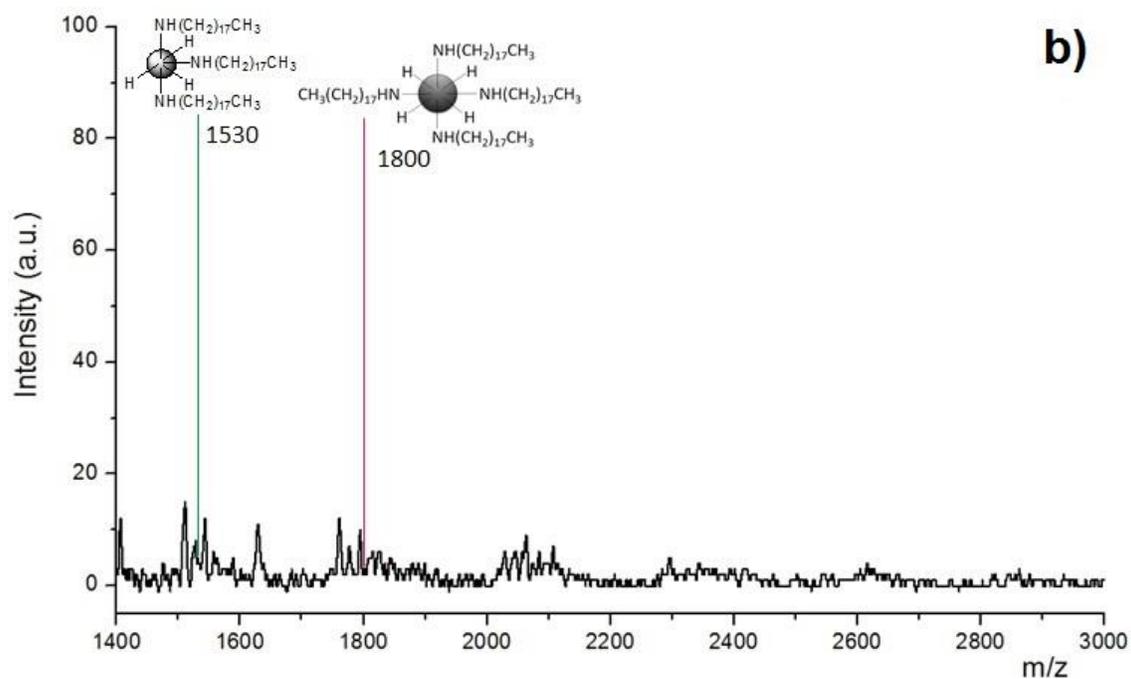
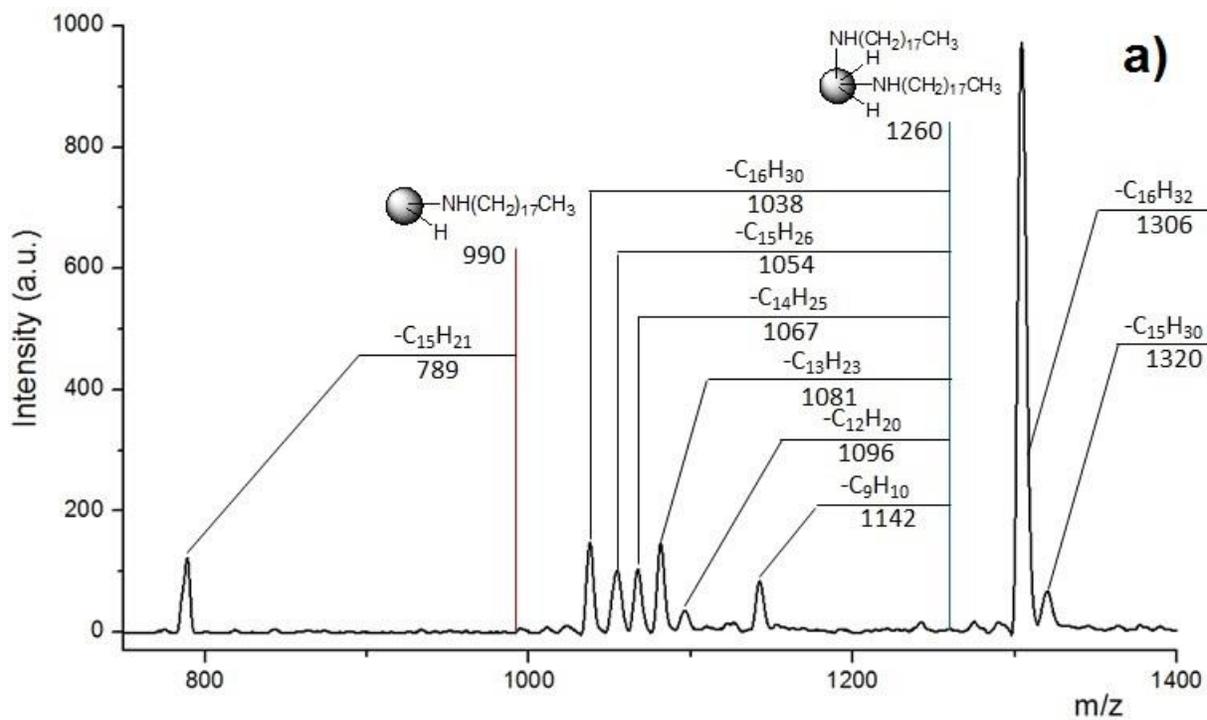


Figura 29: Espectros de masas MALDI-TOF de C<sub>60</sub>-6A en el intervalo de a) 750-1400 m/z y b) 1400-3000 m/z.

Los espectros obtenidos para C<sub>60</sub>-10A se presentan en la *figura 30a y 30b*. Las bandas de mayor intensidad se localizan en el rango de m/z= 990-1260, perteneciente a los fragmentos de C<sub>60</sub>-2ODA, siendo la de m/z= 1039 la más intensa. Algunas bandas de menor intensidad se pueden observar por debajo de m/z= 990, así como 3 pequeñas señales entre 1260 y 1530. Mientras que por encima de 1530 sólo se localiza una banda poco intensa en m/z= 1636, producto de la fragmentación de C<sub>60</sub>-4ODA.

Del análisis en conjunto de los espectros de masas es posible observar que para cada muestra analizada se obtienen abundancias diferentes de cada especie molecular, pues se obtienen bandas más intensas en algunas regiones. Por lo cual es posible decir que cada producto de la funcionalización presenta una mayor abundancia de algunas especies que de otras, además, nos permiten asegurar que los productos de la funcionalización no presentan especies con más de 4 ó 5 moléculas de ODA adicionadas al C<sub>60</sub>, lo cual está en acuerdo con lo obtenido por el análisis TGA. Sin embargo, con los resultados de esta técnica no es posible hacer una cuantificación certera para estimar la especie más abundante en cada producto.

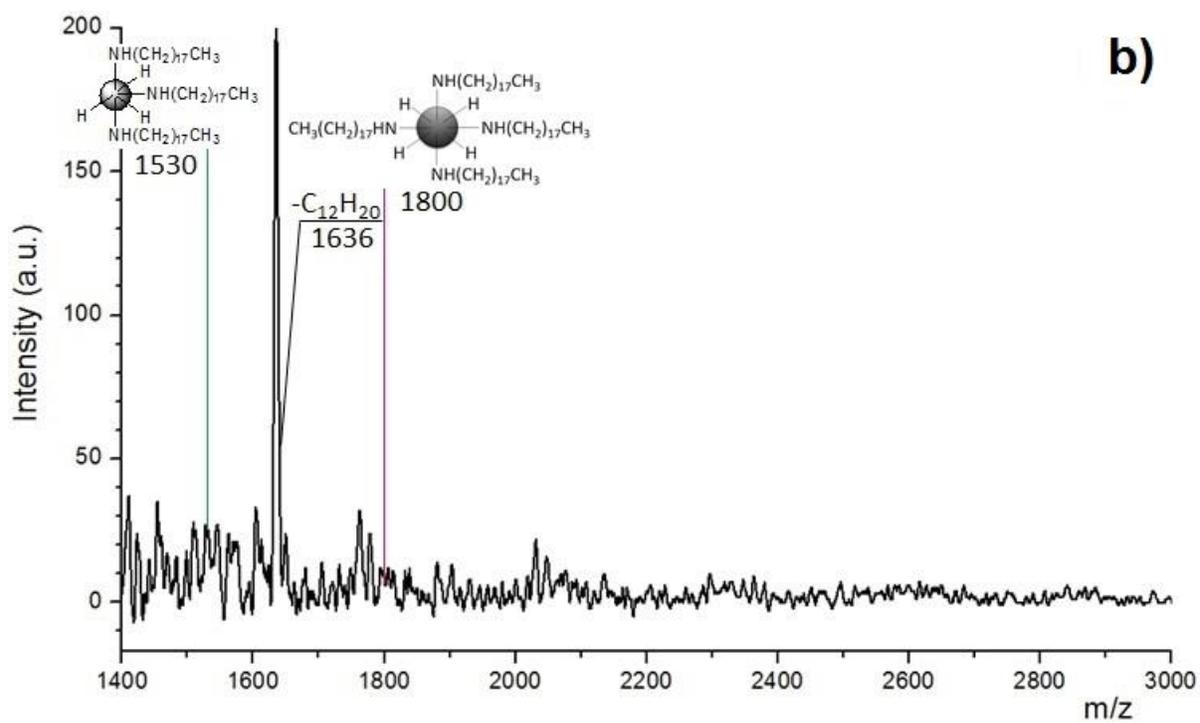
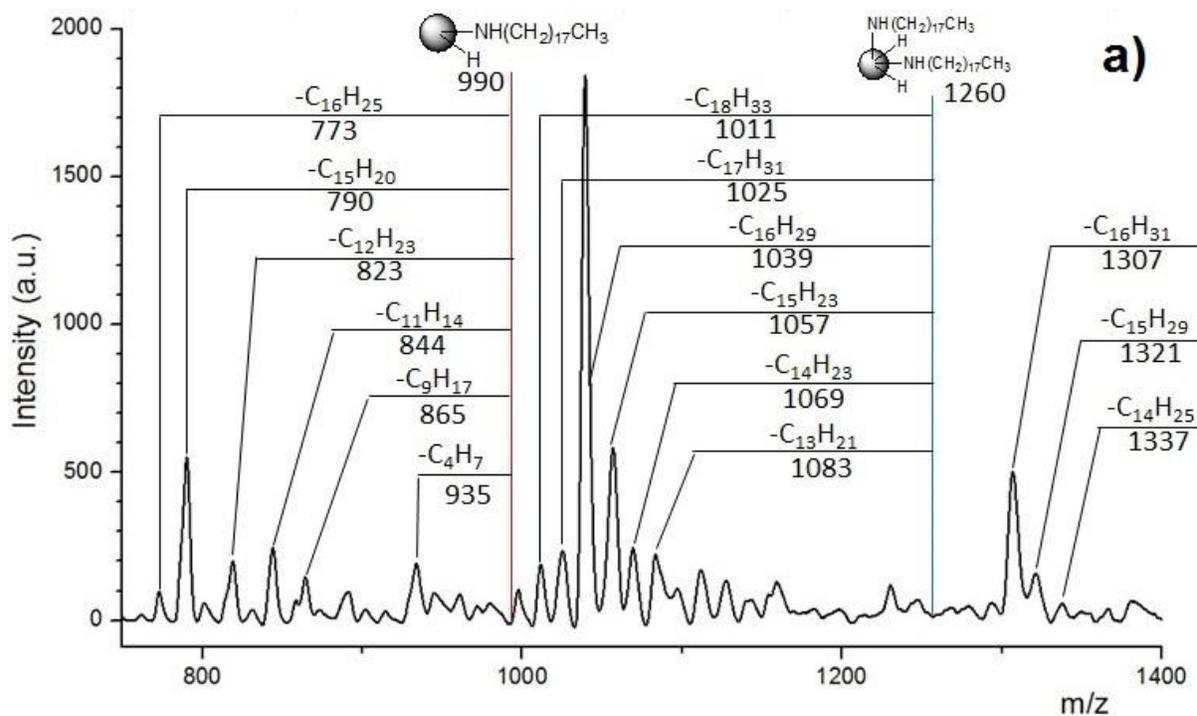
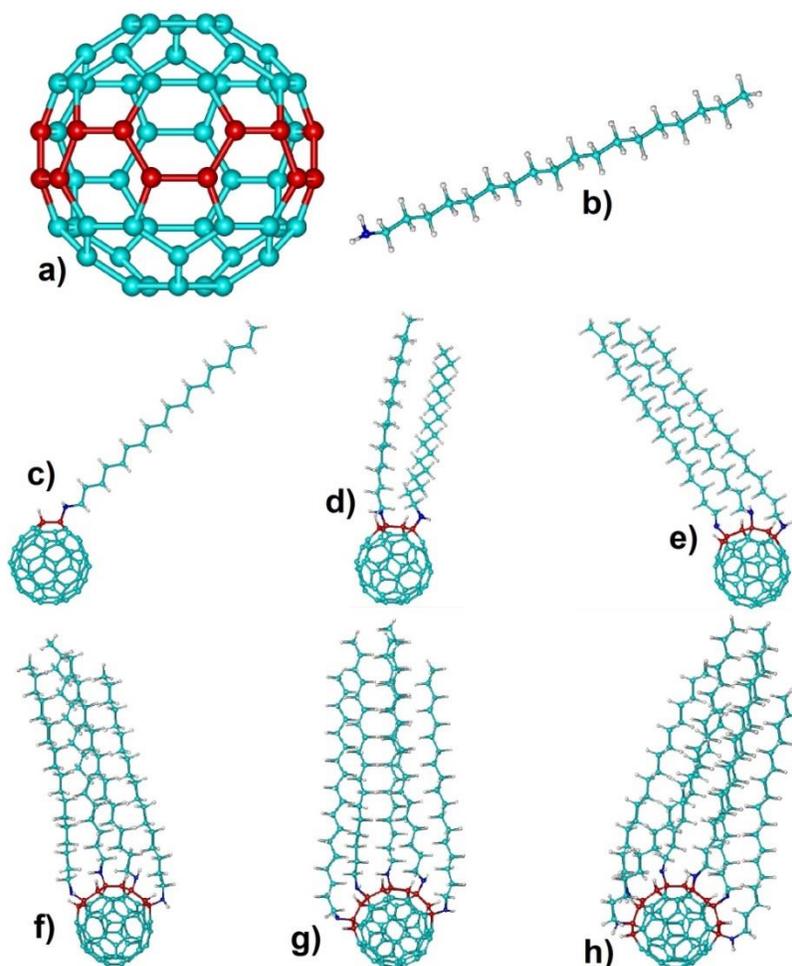


Figura 30: Espectros de masas MALDI-TOF de  $C_{60}$ -8A en el intervalo de a) 750-1400 m/z y b) 1400-3000 m/z.

### 5.3. Cálculos Teóricos

#### 5.3.1. Mecánica Molecular

Como primera aproximación se llevaron a cabo una serie de cálculos usando mecánica molecular, debido a la gran efectividad que presenta, pues se trata de un método empírico que disminuye el tiempo requerido para la optimización<sup>[74]</sup>. Por medio de una optimización geométrica y mediante la metodología antes descrita, se obtuvieron las estructuras mostradas en la *figura 31* para la adición múltiple de ODA al C<sub>60</sub>. En ellas es posible observar, en primera instancia, la forma esférica y simétrica de la molécula de C<sub>60</sub> (*Figura 31a*), así como la linealidad esperada para la ODA (*Figura 31b*). De la *figura 31c* a la *figura 31h* se presentan las estructuras de las adiciones sucesivas de la ODA al C<sub>60</sub>. En ellas se puede observar la deformación de la estructura simétrica del C<sub>60</sub>, esto debido al cambio de hibridación, sp<sup>2</sup> a sp<sup>3</sup>, por parte de los átomos de carbono en el C<sub>60</sub> enlazados al nitrógeno de la ODA. Además, a partir de la *figura 31d*, es posible observar que las cadenas alifáticas de las ODA's adicionadas al C<sub>60</sub> se juntan entre sí, esto puede ser explicado por existencia de interacciones fuertes van der Waals entre las cadenas alifáticas de las aminas.



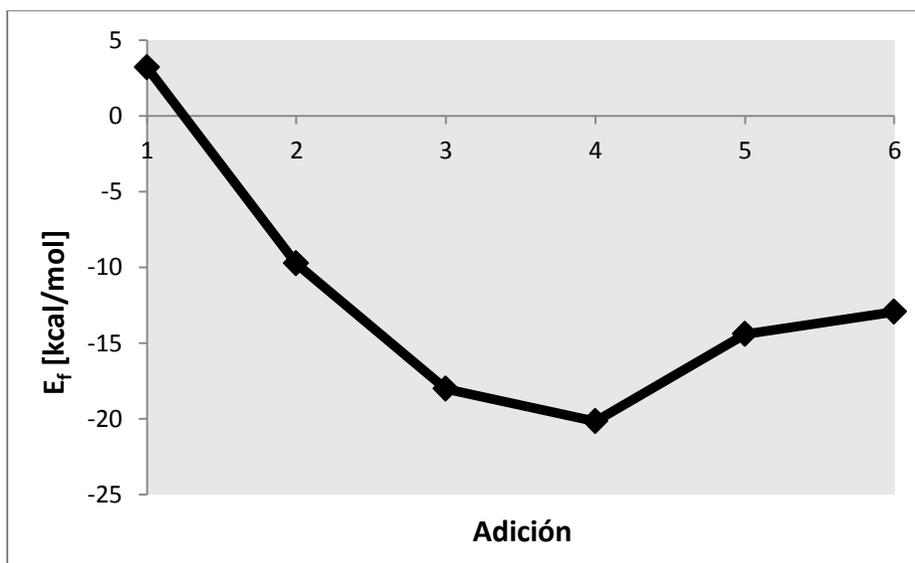
*Figura 31:* Geometrías optimizadas de: a) Fullerenos  $C_{60}$ , b) Octadecilamina y los productos de adición múltiple c)  $C_{60}$ -1ODA, d)  $C_{60}$ -2ODA, e)  $C_{60}$ -3ODA, f)  $C_{60}$ -4ODA, g)  $C_{60}$ -5ODA y h)  $C_{60}$ -6ODA calculadas por mecánica molecular. Los átomos de color rojo en el fullereno son los carbonos donde se adiciona la ODA.

Además de las estructuras optimizadas se obtuvieron las energías absolutas de cada molécula, y mediante la metodología presentada anteriormente se calculó la energía de formación para dichas moléculas, a partir de la cual se concluyó acerca de la naturaleza energética del proceso de adición. Los resultados se presentan en la *tabla 6*. Es posible observar que las energías de cada una de las estructuras optimizadas son positivas y de un valor muy alto, esto puede ser explicado debido a la gran tensión existente entre los enlaces pertenecientes a la jaula del fullereno, pues como ya mencionamos en mecánica molecular no se toma en cuenta la densidad electrónica, sino solamente los átomos como masas puntuales y los enlaces como resortes. De

acuerdo a esto, es posible observar que el primer proceso de adición, C<sub>60</sub>-1ODA, se trata de un proceso endotérmico, con una energía de formación de 3.187 kcal/mol. A partir de la segunda adición, los procesos son de tipo exotérmicos, además se observa una disminución de la energía de formación, encontrando un mínimo para el C<sub>60</sub>-4ODA con -20.176 kcal/mol, y aumentando para el C<sub>60</sub>-5ODA y C<sub>60</sub>-6ODA, con -14.415 y -12.952 kcal/mol, respectivamente. La tendencia de las energías de formación en función de las aminas adicionadas se presenta en el gráfico de la *figura 32*.

*Tabla 6:* Energías de formación obtenidas de la optimización de geometría de la adición múltiple de ODA sobre C<sub>60</sub> por Mecánica Molecular.

Molécula	Energía Absoluta [kcal/mol]	E <sub>f</sub> [kcal/mol]	Proceso
C <sub>60</sub>	267.628	-----	-----
ODA	14.835	-----	-----
C <sub>60</sub> -1ODA	285.65	3.19	Endotérmico
C <sub>60</sub> -2ODA	290.731	-9.75	Exotérmico
C <sub>60</sub> -3ODA	287.512	-18.05	Exotérmico
C <sub>60</sub> -4ODA	282.171	-20.18	Exotérmico
C <sub>60</sub> -5ODA	282.591	-14.42	Exotérmico
C <sub>60</sub> -6ODA	284.474	-12.95	Exotérmico

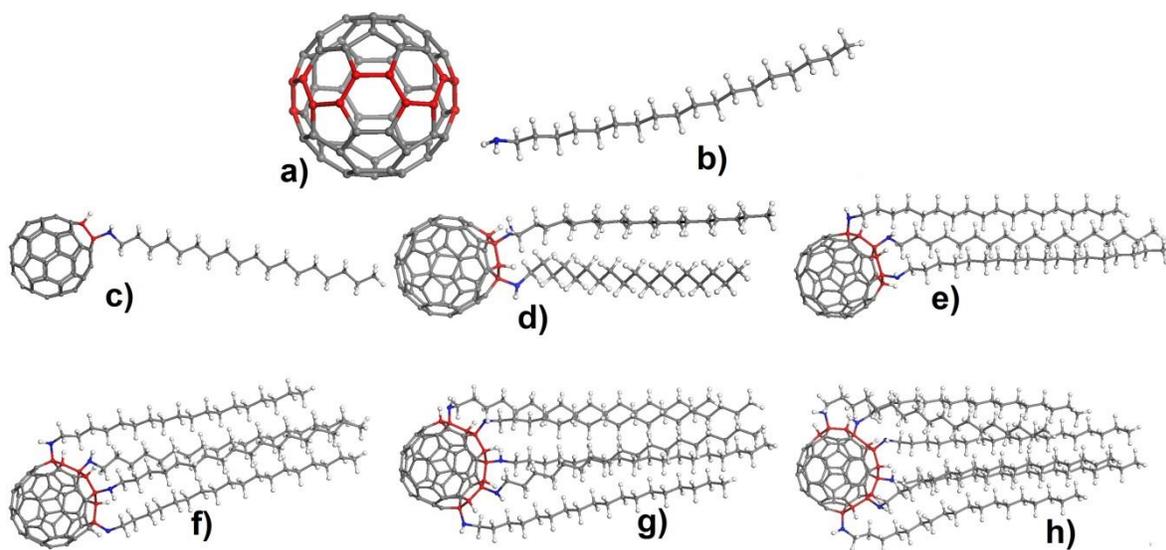


*Figura 32:* Gráfico de energías de formación vs adición de ODA sobre C<sub>60</sub> calculadas por Mecánica Molecular.

### 5.3.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad

Posterior a los cálculos realizados por Mecánica Molecular, se realizaron cálculos adicionales de optimización geométrica usando la Teoría de Funcionales de la Densidad con el fin de considerar el aspecto electrónico de las moléculas involucradas.

Los resultados de la optimización por DFT se muestran en la *figura 33*. En éstos se observa, al igual que con Mecánica Molecular, la forma simétrica y esférica del  $C_{60}$  y la estructura lineal de la ODA. También se observa la deformación de la jaula del fullereno por el cambio en la hibridación de los carbonos enlazados, así como la interacción entre las cadenas alifáticas de las ODA's por el mismo efecto antes mencionado.



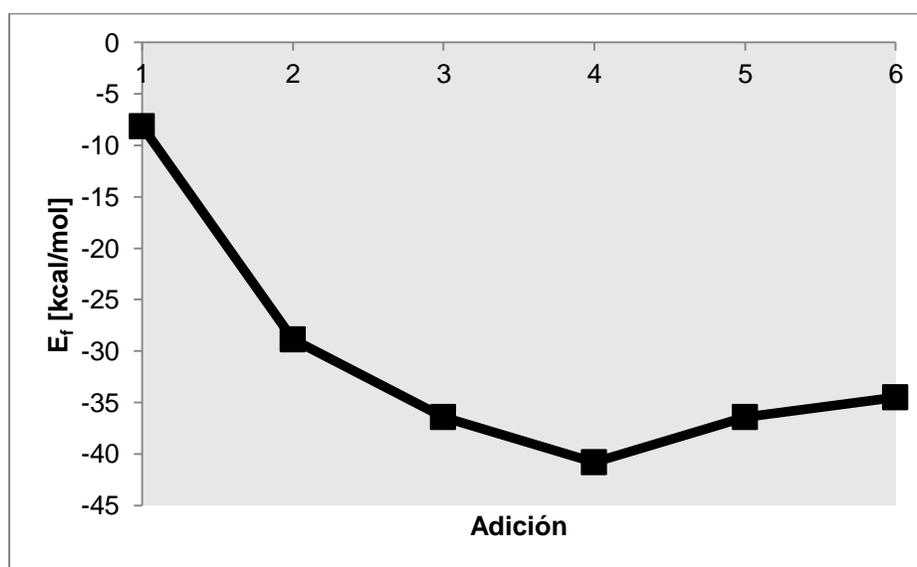
*Figura 33:* Geometrías optimizadas de: a) Fullereno  $C_{60}$ , b) Octadecilamina y los productos de adición múltiple c)  $C_{60}$ -1ODA, d)  $C_{60}$ -2ODA, e)  $C_{60}$ -3ODA, f)  $C_{60}$ -4ODA, g)  $C_{60}$ -5ODA y h)  $C_{60}$ -6ODA calculadas por DFT. Los átomos de color rojo en el fullereno son los carbonos donde se adiciona la ODA.

De la misma forma se calcularon las energías de formación de las estructuras anteriores, los resultados se presentan en la *tabla 7*. En ellos podemos observar que, a diferencia de Mecánica Molecular, con DFT todas las adiciones son exotérmicas, obteniéndose una energía de formación de -8.09 kcal/mol para el  $C_{60}$ -1ODA. Sin embargo, se observa una tendencia similar, pues a medida que aumenta el número de

ODA's enlazadas disminuye la energía de formación, alcanzando un mínimo de -40.54 kcal/mol con C<sub>60</sub>-4ODA, para finalmente aumentar ligeramente y obtenerse -34.34 kcal/mol para C<sub>60</sub>-6ODA. Esta tendencia se presenta en el gráfico de la *figura 34*.

*Tabla 7:* Energías de formación obtenidas de la optimización geométrica de la adición múltiple de ODA sobre C<sub>60</sub> por DFT.

Molécula	Energía Absoluta [kcal/mol]	E <sub>f</sub> [kcal/mol]	Proceso
C <sub>60</sub>	-1433439.8099830	-----	-----
ODA	-479055.1873425	-----	-----
C <sub>60</sub> -1ODA	-1912503.0828417	-8.09	Exotérmico
C <sub>60</sub> -2ODA	-2391587.6867394	-29.42	Exotérmico
C <sub>60</sub> -3ODA	-2870679.4372115	-36.56	Exotérmico
C <sub>60</sub> -4ODA	-3349775.1652122	-40.54	Exotérmico
C <sub>60</sub> -5ODA	-3828867.5404323	-37.19	Exotérmico
C <sub>60</sub> -6ODA	-4307957.0688324	-34.34	Exotérmico



*Figura 34:* Gráfico de energías de formación vs adición de ODA sobre C<sub>60</sub> calculadas por DFT.

De acuerdo a los resultados obtenidos por ambos métodos, el proceso de adición múltiple es un proceso que se ve favorecido energéticamente en la mayoría de las adiciones. Además, se observa una tendencia a disminuir la energía de la reacción

conforme aumenta el número de aminas enlazadas, esto hasta llegar a un máximo, en la cuarta adición, a partir de la cual la energía del proceso aumenta nuevamente. Esto podría ser explicado debido a un incremento en la tensión de los enlaces de los carbonos vecinos<sup>[105]</sup> a donde se adicionan las primeras 4 ODA's, que, sin embargo, a partir de la quinta adición podría disminuir, debido a que la deformación de la jaula del fullereno se distribuye en un área mayor de su estructura.

Los resultado teóricos obtenidos coinciden con lo presentado por las anteriores técnicas de caracterización, en las cuales observamos una tendencia de adición covalente similar, pues a medida que aumenta la relación en masa de la ODA en la reacción, se obtiene una mayor funcionalización del C<sub>60</sub>, hasta un máximo, experimentalmente encontrado en la reacción C<sub>60</sub>-8A, de acuerdo a los resultados de TGA, a la cual podría atribuirse la obtención de un material con una estructura promedio similar al C<sub>60</sub>-5ODA, es decir, con 5 moléculas de ODA enlazadas al C<sub>60</sub>.

Adicional a los cálculos en vacío presentados anteriormente, se realizaron dos series más, una sin la corrección de dispersión de Grimme y otra incluyendo el modelo de solvatación COSMO, para estudiar la influencia del tolueno como disolvente en la reacción.

En la *tabla 8* se presentan las energías calculadas de las estructuras de C<sub>60</sub>-ODA optimizadas usando el modelo COSMO. En ellas, así como en la *figura 35*, es posible observar un pequeño incremento en las energías de formación, lo cual podría ser explicado debido a la característica apolar del fullereno prístino, que se ve ligeramente afectada con la adición de grupos hidrofílicos como la ODA.

Tabla 8: Energías de formación obtenidas de la optimización geométrica de la adición múltiple de ODA sobre C<sub>60</sub> por DFT usando el modelo de solvatación COSMO.

Molécula	Energía Absoluta[kcal/mol]	E <sub>f</sub> [kcal/mol]	Proceso
C <sub>60</sub>	-1433440.7454106	-----	-----
ODA	-479057.6811260	-----	-----
C <sub>60</sub> -1ODA	-1912505.9317325	-7.51	Exotérmico
C <sub>60</sub> -2ODA	-2391591.5467355	-27.93	Exotérmico
C <sub>60</sub> -3ODA	-2870684.7486987	-35.52	Exotérmico
C <sub>60</sub> -4ODA	-3349781.6880428	-39.26	Exotérmico
C <sub>60</sub> -5ODA	-3828876.0560432	-36.69	Exotérmico
C <sub>60</sub> -6ODA	-4307965.3538337	-31.62	Exotérmico

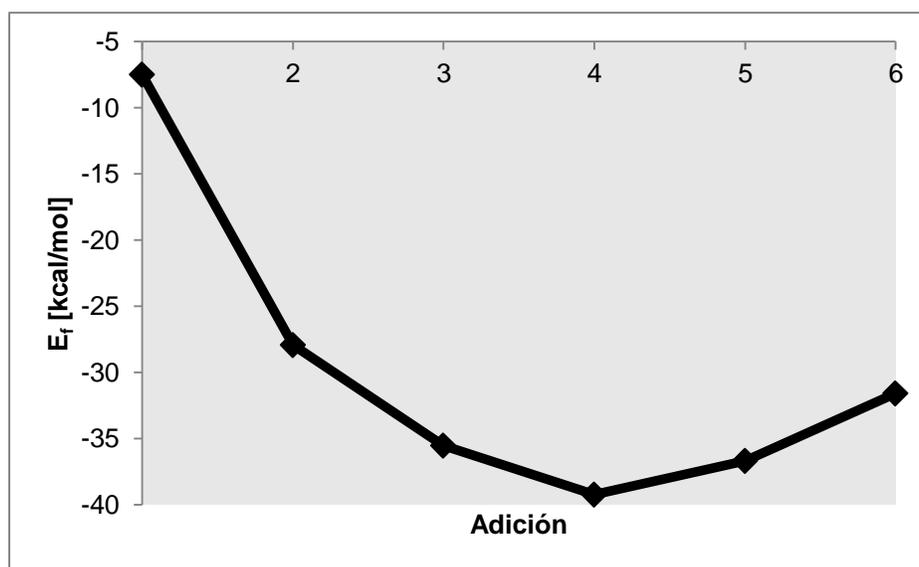


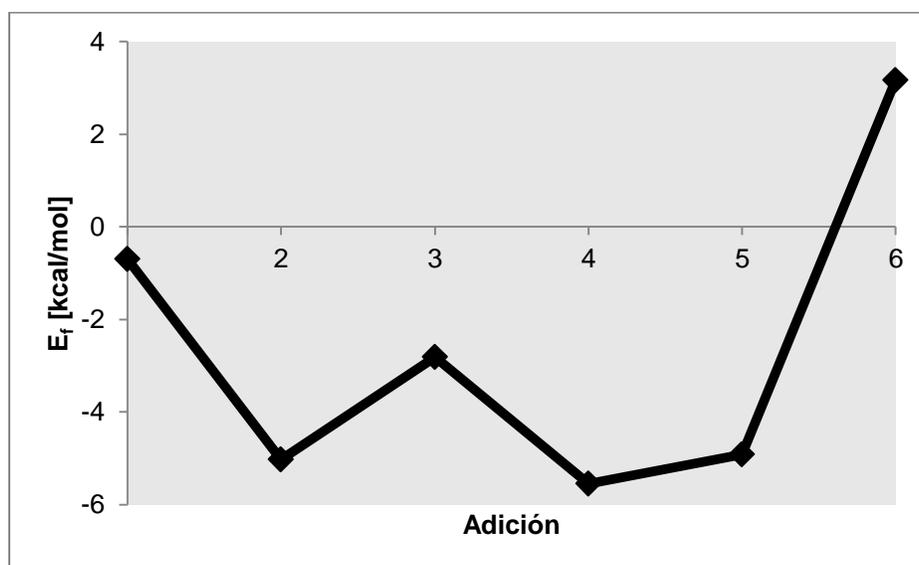
Figura 35: Gráfico de energías de formación vs número de moléculas de ODA adicionada sobre el C<sub>60</sub> calculadas por DFT usando el modelo de solvatación COSMO.

Los resultados del cálculo sin la corrección de dispersión de Grimme se presentan en la tabla 9. En ellos se observa un incremento significativo de las energías de formación, en comparación con los resultados antes presentados. Como ejemplo podemos ver que para C<sub>60</sub>-1ODA se tiene una E<sub>f</sub> de -0.70 kcal/mol, valor por encima de -8.09 kcal/mol, calculado usando la corrección de Grimme. Además, la tendencia mostrada en los cálculos anteriores no se observa en este caso, en su lugar obtenemos incrementos y decrementos de la E<sub>f</sub> de manera alternada, llegando incluso a obtenerse

que el último proceso de adición, C<sub>60</sub>-6ODA, es de tipo endotérmico con una E<sub>f</sub> de 3.16 kcal/mol. La tendencia se muestra en el gráfico de la *figura 36*.

*Tabla 9:* Energías de formación obtenidas de la optimización geométrica de la adición múltiple de ODA sobre C<sub>60</sub> por DFT sin la corrección de dispersión de Grimme.

Molécula	Energía Absoluta[kcal/mol]	E <sub>f</sub> [kcal/mol]	Proceso
C <sub>60</sub>	-1433367.7726400	-----	-----
ODA	-479022.3857528	-----	-----
C <sub>60</sub> -1ODA	-1912390.8574379	-0.70	Exotérmico
C <sub>60</sub> -2ODA	-2391418.2685337	-5.03	Exotérmico
C <sub>60</sub> -3ODA	-2870443.4696684	-2.82	Exotérmico
C <sub>60</sub> -4ODA	-3349471.4118252	-5.56	Exotérmico
C <sub>60</sub> -5ODA	-3828498.7220803	-4.93	Exotérmico
C <sub>60</sub> -6ODA	-4307517.9436190	3.16	Endotérmico



*Figura 36:* Gráfico de energías de formación vs número de moléculas de ODA adicionada sobre el C<sub>60</sub> calculadas por DFT sin la corrección de dispersión de Grimme.

## 6. CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la adición nucleofílica de octadecilamina sobre fullereno  $C_{60}$  mediante el método solvotermal, en el que se utilizó tolueno como disolvente y una temperatura de reacción de  $180^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas.
- A partir de la prueba de solubilidad realizada se comprobó la funcionalización del fullereno  $C_{60}$ , esto a partir de un cambio notorio de coloración usando tolueno como disolvente, además, se determinó que el proceso de funcionalización del fullereno  $C_{60}$  con octadecilamina no cambia en gran medida sus características apolares, manteniendo casi invariable su solubilidad en diferentes disolventes.
- Por medio del análisis por espectroscopía UV-visible se comprobaron los cambios notados en la prueba de solubilidad al observar la desaparición de las bandas anchas en la región visible del espectro electromagnético. Además, se detectaron algunos cambios en las bandas en la región UV del espectro, inducidos por la adición de la ODA al  $C_{60}$  y el rompimiento de la simetría del  $C_{60}$ .
- Mediante la espectroscopía IR se realizó una identificación de los enlaces en la nueva estructura del producto funcionalizado, obteniendo la permanencia de las señales debidas al fullereno y confirmando, además, la adición nucleofílica de la amina al  $C_{60}$  para formar una amina secundaria.
- A partir de las imágenes obtenidas por la microscopía SEM se determinó un cambio en la morfología del material funcionalizado en comparación con el prístino. Se observó la formación de aglomerados en el  $C_{60}$ -ODA que difiere de la estructura cristalina del fullereno prístino. Además, a partir de cambios en la resolución de las imágenes se determinó que la adición de la amina provoca una disminución de la conductividad del fullereno.

- Por espectrometría de masas se determinó la abundancia de cada estructura propuesta en los diferentes productos de reacción, respaldando lo observado en las técnicas anteriores y ayudando a confirmar los resultados obtenidos por análisis TGA, los cuales confirman que existe una relación entre la cantidad de ODA usada en la reacción de funcionalización y el número de moléculas adicionadas al  $C_{60}$ , siendo éstas últimas mayor conforme se aumenta la cantidad de amina usada. Además, los resultados obtenidos también permiten concluir que existe un máximo de 5 aminas en promedio que pueden ser adicionadas al  $C_{60}$ , las cuales se obtienen en la reacción  $C_{60}$ -8A con relación en masa 8:1.
- Los cálculos teóricos respaldan lo obtenido de manera experimental, confirmando que las reacciones de adición se favorecen energéticamente al incrementar el número de moléculas de ODA enlazadas a la estructura del  $C_{60}$ , hasta un máximo de cuatro moléculas.

Los resultados experimentales y teóricos para la reacción de funcionalización del  $C_{60}$  con ODA aquí presentados, dan una pauta metodológica que podría ser utilizada para la síntesis de productos de manera selectiva.

## 7. REFERENCIAS

- [1] P Ehrenfreund and B H Foing. *Science*, 329, 1159–1160 (2010).
- [2] R Askelad. *La ciencia e ingeniería de los materiales*, PWS Publisher (1985).
- [3] R Behari, B Pratap and S Pande. *Carbon Nanomateriales*, Taylos & Francis Group (2017).
- [4] Krueger. A. Carbon–Element of Many Faces. *Carbon Materials and Nanotechnology*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010).
- [5] H W Kroto, J R Heath, SC O'Brien, R F Curl and R.E. Smalley. *Nature* 318, 6042, 162–163 (1985).
- [6] H W Kroto, J E Fisher and D Cox, *The Fullerenes*, Pergamon Press (1993).
- [7] H W Kroto, A W Allf and S P Balm, *Chemical Review* 91, 6, 1213 (1991).
- [8] R F Curl and R E Smalley, Fullerenes, *Vigyan Scientific American*, 32 (1991).
- [9] H C Dorn and J C Duchamp, *Fullerenes. An Introduction to Nanoscales Science and Technology*, Spring Science and Business Media (2004).
- [10] M A Wilson, L S Pang, G D Willett, K J Fisher and I G Dance, *Carbon*, 4, 675-693 (1992).
- [11] M S Dresselhaus, G Dresselhaus and P C Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*, Academic Press (1996).
- [12] H Terrones. *Fullerenes and beyond: Complexity, morphology, and functionality in closed carbon nanostructures*, Springer Handbook of Nanomaterials (2013).
- [13] C M Lieber and C C Chen, *Solid Sta Phys* 48,109-148 (1994).
- [14] M Prato, *J Mat Chem* 7, no. 7, 1097-1109 (1997).
- [15] M S Dresselhaus, G Dresselhaus and P C Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, San Diego, Academic Press (1996).
- [16] R C Haddon, L E Brus and K Raghavachari *Chem Phys Lett* 125, no. 5, 459-464 (1986).
- [17] F Diederich and C Thilgen, *Science* 271, no. 5247, 317 (1996).
- [18] G Gensterblum. *J Elec Spect and Rel Phenom* 81, 89 (1996).

- [19] Dennis L Lichtenberger, Kenneth W Nebesny and Charles D Ray. *Chem Phys Lett* 176, 2, 203 (1991).
- [20] A Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*. 1–36, Georg Thieme Verlag, (1994).
- [21] A Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology*, 33–122. Wiley-VCH (2010).
- [22] J P Hare, H W Kroto and R Taylor. *Chem Phys Lett* 177, 394 (1991).
- [23] F Negri, G Orlandi and F Zerbetto. *J Chem Phys* 97, 6496 (1992).
- [24] A Rosén and B Wästberg. *J Chem Phys* 90, 2525 (1989).
- [25] G Gensterblum, J J Pireaux, P A Thiry, R Caudano, J P Vigneron, Ph Lambin and A A Lucas. *Phys Rev Lett* 67, 2171 (1991).
- [26] W Krätschmer. *Nanoscale* 3, no. 6, 2485-2489 (2011).
- [27] C Thilgen, F Diederich and R L Whetten. *Buckminsterfullerenes*, Wiley-VCH, (1993).
- [28] J R Heath. *Nature* 393, no. 6687, 730-731 (1998).
- [29] F Diederich, R Ettl, Y Rubin, R L Whetten, R Beck, M Alvarez, S Anz, D Sensharma, F Wudl, K C Khemani and A Koch. *Science* 252, no. 5005, 548-551 (1991).
- [30] H H Willard. *Instrumental Methods of Analysis* 7<sup>o</sup> ed. Wadsworth Publishing Co., Belmont, CA (1988).
- [31] E Wudl. *Acc Chem Res*, 25, 157 (1992).
- [32] L Forro and L Mihaly. *Reports on Progress in Physics* 64, no. 5, 649-699 (2001).
- [33] A M Rao, P Zhou, K A Wang, G T Hager, J M Holden, Y Wang, W T Lee, X X Bi, P C Eklund, D S Cornet, M A Duncan, *J Amster Science*, 259, 955 (1993).
- [34] R C Haddon, *Science*, 261,1545 (1993).
- [35] A Hirsch. *Adv Mater* 5, 859 (1993).
- [36] F Wudl, A Hirsch, K C Khemani, T Suzuki, P M Allemand, A Koch, H Eckert, H G Srdanov, H Webb, G S Hammond, V J Kuck. *Am Chem Soc* 481, 161 (1992).
- [37] A Hirsch, T Gröser, A Skiebe. A Soi. *Chem Ber*, 126, 1061 (1993).
- [38] H Okamura, Y Murata, M Minoda, K Komatsu, T Miyamoto, T S M Wan, *J Org Chem*, 61, 8500 (1996).
- [39] P S Ganapathi, S H Friedmann, G L Kenyon, Y Rubin, *J Org Chem*, 60, 2954 (1995).

- [40] G Schick, K D Kampe, A Hirsch. *J Chem Soc*, 2023 (1995).
- [41] M A Wilson, L S Pang, G D Willett, K J Fisher and I G Dance. *Carbon* 30, no. 4, 674-693 (1992).
- [42] R Taylor, J P Hare, A K Abdul-Sada, and H K Kroto. *J Chem Soc, Chemical Communications* 20, 1423-1425 (1990).
- [43] G Goodman, M E Gershwin and D Bercovich. *J Isr Med Assoc* 14, no. 10, 602-606 (2012).
- [44] D H Parker, K Chatterjee, P Wurz, K R Lykke, M J Pellin, L M Stock and J C Hemminger. *Carbon* 30, no. 8, 1167-1182 (1992).
- [45] H Ajie, M M Alvarez, S J Anz, R D Beck, F Diederich, K Fostiropoulos, D R Huffman, W Kraetschmer and Y Rubin. *J Phys Chem* 94, no. 24, 8630-8633 (1990).
- [46] J P Hare, H W Kroto, and R Taylor. *Chem Phys Lett* 589, 57-60 (2013).
- [47] D S Bethune, G Meijer, W C Tang, H J Rosen, W G Golden, H Seki, C A Brown, and M S de Vries. *Chem Phys Lett* 179, no. 1, 181-186 (1991).
- [48] A M Lopez, A Mateo-Alonso and M Prato. *J Mat Chem* 21, 1305-1318 (2011).
- [49] S Pilehvar and K De Wael. *Biosensors* 5, no. 4, 712-735 (2015).
- [50] Y Takabayashi, A Y Ganin, P Jeglic, D Arcôn, T Takano, Y Iwasa and Y Ohishi *Science* 323, no. 5921, 1585-1590 (2009).
- [51] C Binns. *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, 53. Wiley (2010).
- [52] B C Thompson and J M Frechet. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, no. 1, 58-77 (2008).
- [53] T M Razykov, C S Ferekides, D Morel, E Stefanakos, H S Ullal and H M Upadhyaya. *Solar Energy* 85, no. 8, 1580-1608 (2011).
- [54] E Ulloa. *Fullerenes and their applications in science and technology* (2013).
- [55] P Belik, A Gügel, A Kraus, M Walter, K Müllen. *J Org Chem* 60, 3307 (1995).
- [56] R M Williams, J M Zwier, J W Verhoeven. *J Am Chem Soc* 117, 4093 (1995).
- [57] Y Nakamura, T Minowa, S Tobita, H Shizoka, J Nishimura. *J Chem Soc* 2, 2351 (1995).
- [58] P A Liddell, J P Sumida, A N Macpherson, L Noss, G R Seely, K N Clark, A L Moore, T A Moore, D Gust. *Photochem, Photobiol* 60, 537 (1994).
- [59] T Drovetskaya, C A Reed, P Boyd, *Tetrahedron Lett* 36, 7971 (1995).

- [60] T G Linssen, K Dürr, A Hirsch, M Hanack. *J Chem Soc* 103, (1995).
- [61] F Diederich, C Dietrich-Buchecker, J F Nierengarten, J P Sauvage. *J Chem Soc* 781, (1995).
- [62] H Imahori, S Cardoso, D Tatman, S Lin, L Noss, G Seely, L Sereno, J Chessa, T A Moore, A L Moore, D Gust. *Photochem, Photobiol* 62, 1009 (1995).
- [63] M Maggini, A Karlsson, G Scorrano, G Sandonà, G Farnia, M Prato. *J Chem Soc* 589, (1994).
- [64] R Bakry, R M Vallant, M Najam-ul-Haq, M Rainer, Z Szabo, C W Huck and G K Bonn. *Int J Nanomed* 2, no. 4, 639-649 (2007).
- [65] G Lalwani and B Sitharaman. *Nano Life* 3, no. 3, (2013).
- [66] E Lewars. *Computational Chemistry*, 2° ed., Springer, (2011).
- [67] A R Leach. *Molecular Modelling*, Pearson Education Ltd., (2001).
- [68] G Hummer, J C Rasaiah and J P Noworyta. *Nature*, 414, 188-190 (2001).
- [69] H Zhao, K Min and N R Aluru. *Nano Lett*, 9, 3012-3015 (2009).
- [70] K D Nielson, A C T van Duin, J Oxgaard, W Q Deng and W A Goddard. *J Phys Chem*, 109, 493-499 (2005).
- [71] F Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, 2° ed., John Wiley and Sons Ltd. (2007).
- [72] C J Cramer. *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd. (2004).
- [73] W J Hehre. *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunctions. Inc. (2003).
- [74] N L Allinger. *J Am Chem Soc*, 99, 8127 (1977).
- [75] A K Rappe and C L Casewit. *Molecular Mechanics Across Chemistry*, University Science Books, (1997).
- [76] P Atkins, R Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, (2005).
- [77] U Burkert and N L Allinger. *Am Chem Soc Monograph* 177, (1982).
- [78] D C Young, *Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [79] E H Lieb. *Rev Mod Phys*, 53, 603 (1981).
- [80] L Spruch. *Rev Mod Phys*, 63, 151 (1991).

- [81] P Hohenberg and W Kohn. *Phys Rev*, 136, 864 (1964).
- [82] I B Obot, D D Macdonald and Z M Gasem, *Corros Sci*, 9, (2015).
- [83] W Kohn, L Sham. *J Phys Rev*, 140, 1133 (1965).
- [84] F Contreras-Torres, E V Basiuk, V A Basiuk, V Meza-Laguna, T Gromovoy. *J Phys Chem*, 116, 1663 (2012).
- [85] J P Perdew, S K. *A Primer in Density Functional Theory*, Springer Verlag, (2003).
- [86] T Tsuneda. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer (2014).
- [87] R Jones, O Gunnarsson. *Phys Rev Lett* 55, 107 (1985).
- [88] S Grimme, T O Chemie and O I D U Münster. *J Comp Chem* 27, 1787 (2006).
- [89] S Grimme. *Density Functional Theory with London Dispersion Corrections*, John Wiley & Sons, (2011).
- [90] Q Wu and W Yang. *J Chem Phys* 116, 515 (2002).
- [91] A Tkatchenko and M Scheffler. *Phys Rev Lett* 102, (2009).
- [92] S Grimme. *J Comput Chem* 25, 1463 (2004).
- [93] A Hirsch, Q Li, F Wudl, *Angew Chem Int* 30, 1309 (1991).
- [94] S H Goh, S Y Lee, Z H Lu, C H A Huan. *Macromol Chem Phys* 201, 1037 (2000).
- [95] A Nigam, T Shekharam, T Bharadwaj, J Giovanola, S Narang, R Malhotra. *J Chem Soc*, 1547 (1995).
- [96] E V Basiuk, V A Basiuk. *J Nanosci Nanotechnol* 14, 644 (2014).
- [97] V A Basiuk, A A Chuiko. *Dokl Chem Engl Tr* 310, 15 (1990).
- [98] E V Basiuk, V A Basiuk, J G Bañuelos, J M Saniger-Blesa, V A Pokrovskiy, T Yu Gromovoy, *J Phys Chem* 106, 1588 (2002).
- [99] J Tang. *Mater Sci Forum*, 477-482 (1996).
- [100] V A Basiuk, D E Tahuilan-Anguiano, V Meza-Laguna, T Y Gromovoy and E V Basiuk. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, (2018).
- [101] J Ramírez-Calera, Victor Meza-Laguna, Taras Yu Gromovoy, Ma Isabel Chávez-Urbe, V A Basiuk, E V Basiuk *Applied Surface Science* 328, 45 (2015).
- [102] K Bvrappa, M Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, (2001).
- [103] E V Basiuk, V A Basiuk, V P Shabelnikov, V G Golovatyi, J O Flores and J M Saniger, *Carbon* 41, 2339 (2003).

- [104] T Lin, W D Zhang, J Huang and C He. *J Phys Chem* 109, (2005).
- [105] O Amelines-Sarria, V A Basiuk, *J Comp Theo Nano*, 6, 73-79, (2009).
- [106] R S Ruoff, Doris S Tse, Riupudaman Malthotra, and Donald C Lorents *J Phys Chem* 97, 3379 (1993).
- [107] R T Morrison and R N Boyd. *Química Orgánica*, Nueva York, Pearson (1998).
- [108] Joseph Shinar, Zeev Valy Vardeny and Zakya H Kafafi. *Optical and electronic of fullerene and fullerene-based materials*, Marcel Deekker, Inc, U.S. (2000).
- [109] S Leach, M Vervloet, A Despres, E Breheret, J P Hare, T J Dennis, H W Kroto, R Taylor and D R M Walton, *Chem Phys*, 160, 451-466 (1992).
- [110] Y Wang , J M Holden, A M Rao, P C Ecklund, U D Vekateswaran, D Eastwood, R L Lidberg, G Dresselhaus and M S Dresselhaus, *Phys Rev B* 51, 4547-4556 (1995).
- [111] S Kazaoui, N Minami, Y Tanabe, H J Byrne, A Eilmes and P Petelenz. *Phys Rev B* 58, 7689 (1998).
- [112] Y P Sun, G E Lawson, J E Riggs, B Ma, N Wang, D K Moton, *J Phys Chem A*, 102, 5520 (1998).
- [113] H Kuzmany, R Winkler, and T Pichler, *J Phys Condens Matter* 7, 6601 (1995).
- [114] D H Williams and I Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. McGraw-Hill (1973).
- [115] L V Henao-Holguin, Victor Meza-Laguna, T Yu Gromovoy, E V Basiuk, M Rivera, V A Basiuk, *J Nanosc Nanotech* 16, 6173 (2016).
- [116] J Janaki, M Premila, P Gopalan, V S Sastry and C S Sundar, *Thermochimica Acta*, 356, 109-116, (2000).
- [117] T H Goswami, R Singh, S Alam and G N Mathur, *Thermochimica Acta*, 419, 97-104, (2004).
- [118] S Dai, X Zhang, Z Du, Y Huang and H Dang. *Biointerfaces* 42, 21 (2005).