

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO.



**Síntesis y caracterización de nuevas fulleropirrolidinas, mediante
reacción de *Prato*, con respuesta al ultravioleta-A.**

Por

MARCO AURELIO JIMÉNEZ GÓMEZ

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Cd. Universitaria.

Mayo 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO.



**Síntesis y caracterización de nuevas fulleropirrolidinas, mediante
reacción de *Prato*, con respuesta al ultravioleta-A.**

Por

MARCO AURELIO JIMÉNEZ GÓMEZ

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Cd. Universitaria.

Mayo 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Síntesis y caracterización de nuevas fulleropirrolidinas, mediante reacción de Prato, con respuesta al ultravioleta-A**” realizada por el ing. Marco Aurelio Jiménez Gómez sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial.

El Comité de Tesis

Asesora

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova.

Revisor

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez.

Revisor

Dr. Mikhail V. Basin.

Revisor

Dr. Boris I. Kharisov.

Revisor

Dr. Mauricio Garza Castañón.

Vo. Bo.

Dr. José Luis Comparán Elizondo

División de Estudios de Posgrado.

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, mayo 2009.

DEDICATORIA

A Dios.

Por permitirme concluir una etapa más de mi formación y por darme las fuerzas suficientes para librar los obstáculos tanto personales como académicos.

A mi esposa. Natalia

Porque gracias a sus enormes sacrificios he podido culminar esta etapa ya que siempre me alentó para lograr este objetivo profesional.

A mis padres. Aurelio Jiménez y Ramona Gómez.

Gracias, por sus valiosos consejos en esos momentos difíciles que tanto me ayudaron para llegar a este día y por los valores que han inculcado en mí para hacerme una mejor persona.

A mis hijos. Natalia, Alondra y Marco

Por las horas de convivencia que he vivido con ellos porque han sido un impulso para seguir adelante y no claudicar.

A mis hermanos. Xóchitl, Cuitláhuac, Octavio y Ramona

Por el apoyo que me han dado en todo momento, que además son mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

Dra. Oxana Kharissova. Por su acertada dirección y asesoría, por haber creído en mí y en este proyecto, por su apoyo y sobre todo su honesta amistad.

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez. Por su asesoría, comprensión, la inversión de su valioso tiempo y las gestiones realizadas a favor de este proyecto.

Dr. Boris I. Kharisov. Por su apoyo y valiosos consejos en el desarrollo de este proyecto y la ayuda brindada para el crecimiento personal para mi desarrollo como investigador.

Dr. Mikhail V. Basin. Por su asesoría, comprensión y la inversión de su valioso tiempo para revisar este trabajo de una manera honesta siempre buscando la mejora continua.

Dr. Mauricio Garza Castañón. Por su asesoría, por haber creído en este proyecto, por su apoyo y sobre todo su sincera amistad.

A la profesora Dra. Marina Yurovskaya y a su estudiante Natalia Ovchinnikova del departamento de química de la universidad estatal de Moscú (Rusia) por su valiosa ayuda permitiendo el uso de sus instalaciones para el desarrollo de este proyecto.

A mis profesores del posgrado. Por transmitirme sus conocimientos de diversas maneras.

A mis compañeros del DIFI. Que supieron hacerme sentir bien al brindarme su amistad y momentos sumamente agradables durante mi etapa de formación.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT), a la Universidad Autónoma de Nuevo León, al doctorado en Ingeniería Física Industrial de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, a la Facultad de Ciencias Químicas así como a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Estatal de Moscú por su apoyo para la realización de este trabajo.

ÍNDICE.

Índice de figuras.....	8
Índice de tablas.....	10
Capítulo I	14
Introducción	14
1.1 Antecedentes.	14
1.2 Fulleropirrolidinas que contienen porfirinas.	16
1.3 Fulleropirrolidinas con grupos que contienen azufre.	22
1.4 Fulleropirrolidinas que contienen ferroceno.	25
1.5 Fulleropirrolidinas de bi- y tri-adición.	28
1.6 Fulleropirrolidinas con enzimas.	30
1.7 Fulleropirrolidinas en polímeros.	30
1.8 Otras fulleropirrolidinas interesantes.	32
1.9 C ₇₀ -pirrolidinas.....	40
1.10 Nanotubos de carbono, funcionalizados con pirrolidinas.....	44
Capítulo II.....	46
Métodos de síntesis de fulleropirrolidinas.	46
2.1 Técnicas utilizadas.	46
Capítulo III.....	50
Aplicaciones.	50
3.1 Aplicaciones reportadas.	50
Capítulo IV.....	61
Objetivos, metas e hipótesis.	61
4.1 Hipótesis.....	61
4.2 Objetivo general.	62
4.3 Objetivos particulares.	62
Capítulo V.....	65
Técnicas de análisis	65
5.1 Espectroscopia de masas, MALDI-TOF-MS.	65

5.2 Cromatografía líquida de alto rendimiento, HPLC.	68
5.2.1 Cromatografía de fase normal.	69
5.2.2 Cromatografía de fase reversa.	69
5.2.3 Cromatografía de exclusión molecular.	70
5.2.4 Cromatografía de intercambio iónico.	70
5.2.5 Cromatografía basada en bioafinidad.	71
5.2.6 Diámetro interno.	71
Capítulo VI.	72
Metodología de la investigación.	72
6.1 Cálculos computacionales.	72
6.2 Materia prima.	72
6.3 Método de síntesis.	74
Capítulo VII.	78
Resultados y Discusión.	78
7.1 Resultados de los cálculos computacionales.	78
7.1.1 Construcción de la solución a la ecuación de Schrödinger.	79
7.1.2 Hartree-Fock para moléculas cerradas.	80
7.1.3 Potenciales electrostáticos.	83
7.1.4 Propiedades físicas.	85
7.2 Resultados experimentales.	89
7.3 Fulleropirrolidinas obtenidas.	93
7.4 Resultados del análisis MALDI-RETOF-MS.	94
7.5 Respuesta UVA-vis de las fulleropirrolidinas.	99
Capítulo VIII.	107
Conclusiones.	107
Capítulo IX.	109
Recomendaciones.	109
Bibliografía.	110

Índice de figuras.

Fig. 1 Estructura del fullereno C ₆₀	11
Fig. 2 Estructura de la fulleropirrolidina mono adherida.....	12
Fig. 3 Síntesis de N-metil fulleropirrolidina.....	15
Fig. 4 N-piridilfulleropirrolidina (a), su complejo ZnTTP (b) y C-piridilfulleropirrolidina (c).	17
Fig. 5 Diada porfirina-fullereno, Variación de temperatura.....	18
Fig. 6 Reemplazo por ligadura axial.....	18
Fig. 7 Complejo <i>meso</i> -tetrafenilporfirina-fulleropirrolidina.....	19
Fig. 8 Ensamble supramolecular de zinc 5, 10, 15, 20 meso-tetraferrocenilporfirina.....	20
Fig. 9 Compuesto de 3 entidades: trifenilamina, porfirina y fullereno.....	20
Fig. 10 Triada del tipo donador1-receptor-donador2.....	21
Fig. 11 Fulleropirrolidina con dihexiloxinaftalenotiofeno.....	22
Fig. 12 Fulleropirrolidina con dihexiloxibenceno-tiofeno.....	22
Fig. 13 Biotiofeno-fulleropirrolidina.....	23
Fig. 14 Triada fullereno-donador-fullereno.....	23
Fig. 15 Triada fullereno-donador-fullereno con benceno.....	24
Fig. 16 Sistema TTF-fulleropirrolidina.....	24
Fig. 17 Diada Fc-C ₆₀	25
Fig. 18 Triada Fc-nT-C ₆₀	26
Fig. 19 Triada Fc-tm-nT-C[60].....	26
Fig. 20 Diada nT-C[60].....	26
Fig. 21 Fc ligado a N-pirrolidina por C = O.....	27
Fig. 22 Fulleropirrolidina mono (a) y bi adherida (b y c).....	28
Fig. 23 Bi adición con trans-4.....	29
Fig. 24 N-(3-maleimidopropionil)-3,4-fulleropirrolidina.....	30
Fig. 25 Diadas OPV-copolitiofeno soluble.....	31
Fig. 26 Fullereno líquido.....	32
Fig. 27 Cebolla de carbono.....	33
Fig. 28 N-óxido-fulleropirrolidina.....	34
Fig. 29 Multifulleropirrolidina.....	35
Fig. 30 Dímero sensible a la luz.....	36
Fig. 31 Fulleropirrolidina con estructura hidrofóbica-hidrofílica-hidrofóbica.....	36
Fig. 32 Fulleropirrolidina con ciclobutano.....	37
Fig. 33 Fulleropirrolidinas con calixareno.....	38
Fig. 34 Fulleropirrolidina con nitrobenzono y m-dinitrobenzono.....	38
Fig. 35 Hexafluorofosfato.....	39
Fig. 36 Derivados de fullereno que contienen los grupos piridil y 4-imidazolilfenil.....	39
Fig. 37 Isómeros de C ₇₀ -pirrolidina.....	40

Fig. 38 CNT's Funcionalizados	44
Fig. 39 Fulleropirrolidinas en la determinación de las propiedades ácido-base.	47
Fig. 40 Cuatro posibles isómeros para la adición 1,3-dipolar de la azometina al C[60].	48
Fig. 41 1-(4, 5 y 6-derivado de selenil-3-formil-fenil)- fulleropirrolidina.	49
Fig. 42 Ion fulleropirrolidina usado para la modificación del Nafion.	51
Fig. 43 Fulleropirrolidina neutral, insertadas en minerales de arcilla.	52
Fig. 44 Precursores de películas delgadas para la conversión de energía solar.	53
Fig. 45 Diada fullereno-porfirina, usada para la construcción de electrodos.	54
Fig. 46 MALDI-TOF-MS Lineal.	66
Fig. 47 MALDI-TOF-MS con reflectrón.	66
Fig. 48 Ejemplo de espectro para un MALDI-TOF-MS lineal.	68
Fig. 49 Ejemplo de espectro para un MALDI-RETOF-MS.	68
Fig. 50 Preparación de la solución C[60] en tolueno.	75
Fig. 51 Columna cromatográfica para la separación de la mezcla.	76
Fig. 52 Obtención del producto en la columna de cromatografía.	77
Fig. 53 Construcción de la solución a la ecuación de Schrödinger.	79
Fig. 54 Campo electrostático del C[60] (positivo).	83
Fig. 55 Campo electrostático del benceno (azul positivo, amarillo negativo).	84
Fig. 56 Campo electrostático del naftaleno (azul positivo, amarillo negativo).	84
Fig. 57 Síntesis de 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina.	93
Fig. 58 Síntesis de 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina.	93
Fig. 59 Síntesis de 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina.	93
Fig. 60 Síntesis de 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina.	94
Fig. 61 Espectro MALDI-RETOF-MS para 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina.	95
Fig. 62 Espectro MALDI-RETOF-MS para el 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina.	96
Fig. 63 Espectro MALDI-TOF-MS para la 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina.	97
Fig. 64 Espectro MALDI-TOF-MS para el 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina.	97
Fig. 65 Espectro UV-vis experimental para C[60].	99
Fig. 66 Espectro UV-vis experimental para 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina.	100
Fig. 67 Espectro UV-vis experimental para 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina.	101
Fig. 68 Espectro UV-vis experimental para 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina.	102
Fig. 69 Espectro UV-vis experimental para 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina.	103

Índice de tablas.

Tabla I Ejemplos de síntesis de fulleropirrolidinas	41
Tabla II Aplicaciones de las fulleropirrolidinas	55
Tabla III Matrices utilizadas en la espectroscopia de masas MALDI-TOF-MS	67
Tabla IV Resultados de simulación para 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina	86
Tabla V Resultados computacionales para 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina	87
Tabla VI Propiedades físicas de la 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fenilfulleropirrolidina	88
Tabla VII Propiedades físicas de la 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina	89
Tabla VIII Rendimientos obtenidos para la 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina	90
Tabla IX Rendimientos obtenidos para 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina.....	90
Tabla X Rendimientos obtenidos para 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fenilfulleropirrolidina.....	91
Tabla XI Rendimientos obtenidos para 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina	92
Tabla XII Clasificación UV para longitudes de onda cercanas al visible.....	104

Resumen.

Desde 1985, año en que el fullereno C_{60} (Fig. 1) fue descubierto, el interés en el estudio de esta molécula debido al potencial de aplicaciones del C_{60} en nanotecnología, sobre todo en el siglo XXI donde se observa que la nanotecnología tiene un enorme potencial para mejorar ciencias tales como: medicina, electrónica, matemáticas, química, física, entre otras.



Fig. 1 Estructura del fullereno C_{60} .

A partir del año 2000, una familia de moléculas derivadas de los fullerenos denominada fulleropirrolidinas (Fig. 2) ha captado la atención de investigadores y científicos alrededor del mundo debido al enorme potencial de aplicaciones de esta familia por ejemplo, como dispositivos de conversión de energía o inhibidores de la evolución de algunos virus.



Fig. 2 Estructura de la fulleropirrolidina mono adherida.

En esta tesis el objetivo general es la síntesis, caracterización y estudio de las respuestas ultravioleta-visible (UV-vis) de cuatro nuevas fulleropirrolidinas:

- 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (**1**).
- 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (**2**).
- 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (**3**).
- 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (**4**).

Existe una variedad de métodos de síntesis de fulleropirrolidinas por lo que cabe señalar que en esta investigación el método de síntesis que se utilizó fue el método de reacción de *Prato* en el que se condensa un aminoácido alfa para formar sales iónicas descarboxiladas que se aprovechan para adherir el radical al C₆₀.

Las fulleropirrolidinas fueron caracterizadas por espectrometría de masas mediante la técnica de desorción/ionización por láser asistido por una matriz equipado con espejo iónico (MALDI-RETOF-MS, por sus siglas en inglés) y la respuesta UV-vis fue obtenida mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés) de fase normal.

A pesar de la diversidad de trabajos que existen en torno a las fulleropirrolidinas hasta el momento de la realización de esta tesis no existen registros de estudios o síntesis, de otros autores, de las fulleropirrolidinas que aquí se presentan por lo que esta investigación es innovadora y por ende, de gran importancia tanto para México como para el mundo ya que genera nuevo y valioso conocimiento.

Además, en este trabajo se realizan cálculos computacionales para predecir la respuesta a la luz ultravioleta y se calculan las energías de excitación para las fulleropirrolidinas estudiadas, en tanto que experimentalmente se logra un corrimiento en la respuesta ultravioleta de las fulleropirrolidinas con respecto al fullereno (respuesta UVB 320-280 nm) dando como resultado una respuesta local en el rango UVA (400-320 nm) lo que es de gran utilidad para futuras aplicaciones físicas, electrónicas, médicas y/o biológicas.

Los rendimientos de síntesis que se obtuvieron fueron los siguientes:

- 1-metil-2-fenil-fulleropirrolidina, 100 %.
- 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina, 99 %.
- 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina, 80 %.
- 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina, 9 %.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en congresos nacionales e internacionales y publicados en revistas indexadas y por el momento una patente se encuentra en trámite.

Capítulo I

Introducción.

1.1 Antecedentes.

En 1985¹ con el descubrimiento de una forma alotrópica del carbono (fullereno C₆₀) con forma de balón de fútbol (Fig. 1) que presenta una hibridación intermedia entre la hibridación sp² y la sp³, la química orgánica de los fullerenos ha sido desarrollada intensamente durante los siguientes años hasta la actualidad. Entre otros métodos exitosos de síntesis, el más ampliamente utilizado es la ciclo adición 1,3-dipolar del reactivo intermediario naftaleno disulfónico (azometina) produciendo una clase importante de derivados de fullereno, *fulleropirrolidinas*, siendo principalmente desarrollado por los grupos de investigación de *Prato, Guldi, Hirsch y Martin*.

Los principales logros en el área de la ciclo adición 1,3-dipolar han sido generalizados en una serie de monografías^{2,3,4,5,6,7,8,9,10} y trabajos de revisión^{11,12,13,14,15,16,17,18}; además, los métodos de síntesis y aplicaciones de fulleropirrolidinas son examinados en una serie de patentes^{19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29}. Las fulleropirrolidinas más simples son las N-metil-fulleropirrolidinas.

El procedimiento clásico de síntesis para éstos derivados de fullereno es la ciclo adición 1,3-dipolar de la azometina³⁰ (reactivo intermediario generado *in situ* debido a la descarboxilación de sales iónicas formadas como resultado de la condensación de α -aminoácidos con aldehídos) al fullereno C₆₀ (reacción de *Prato*, ver Fig. 3).

Como resultado de éste método para obtener derivados de fullereno se forman las fulleropirrolidinas, en las cuales un anillo pirrolidínico es fusionado a un enlace [6-6] de fullereno C_{60}^3 (Fig. 3). Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de una buena cantidad de reactivos intermediarios, se pueden llegar a fusionar más de nueve anillos pirrolidínicos¹³. Las estrategias y características clave de este tipo de reacciones son resumidas^{3 13 15 31} y sus principales ventajas son: a) Las reacciones conducen a isómeros individuales [6,6]-cerrados, b) La mayoría de los precursores están disponibles en el mercado o pueden prepararse fácilmente, c) dos sustituyentes pueden ser acoplados simultáneamente al anillo pirrolidínico. La funcionalidad de la esfera del fullereno es la base en la reacción de *Prato* para sintetizar derivados de C_{60} y así, obtener nuevos materiales y compuestos con potencial actividad biológica.

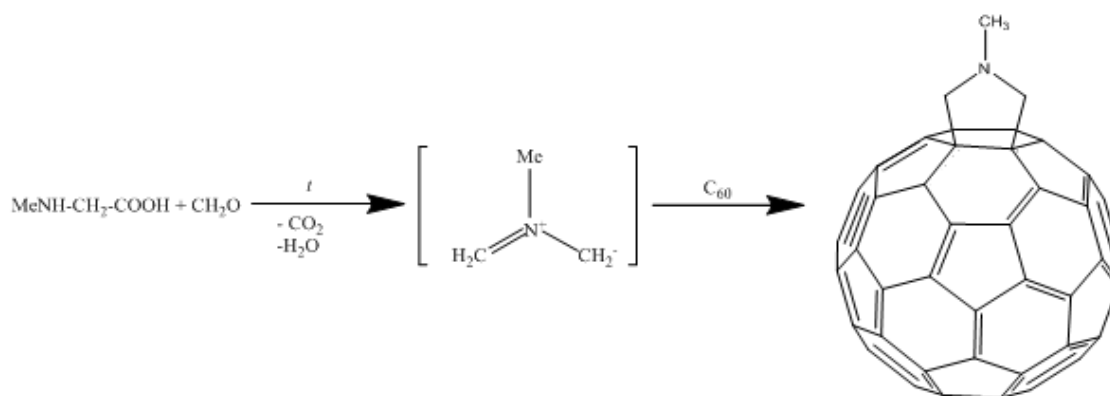


Fig. 3 Síntesis de N-metil fulleropirrolidina¹³.

Al combinar C_{60} y pirrolidina se pretende que incrementen las propiedades físico-químicas con respecto del fullereno mientras las propiedades electrónicas de las fulleropirrolidinas son las típicas que se presentan en la mono-adición del C_{60}^{13} .

A continuación se presenta una revisión de las publicaciones más recientes (2000-2008) en el área de las fulleropirrolidinas, incluyendo, en algunos casos, sus complejos metálicos.

1.2 Fulleropirrolidinas que contienen porfirinas.

Los derivados de fullereno que contienen porfirinas y/o sus complejos metálicos (con Zn^{32,33}, Mg o Ru) es uno de los temas interesantes en la química orgánica de los fullerenos debido a sus aplicaciones. Entre una serie de publicaciones en esta área, destaca el desarrollo de un nuevo compuesto denominado *N-piridilfulleropirrolidina*, (Fig. 4a), capaz de formar compuestos axialmente simétricos con porfirinas metálicas y diseñados con el potencial para geometrías definidas y buena comunicación electrónica³⁴. Este compuesto se preparó mediante la reacción de *Prato* a partir de *N*-piridilglicina, C₆₀ y paraformaldehído en *o*-diclorobenceno (31% de rendimiento) y fue comparado con el fullereno ligando, donde si el átomo de nitrógeno de la piridina en la *N*-piridilfulleropirrolidina se comunica realmente con el núcleo del fullereno entonces la piridina es ligada a la porfirina mediante un átomo aislante *sp*³ de carbono (Fig. 4b).

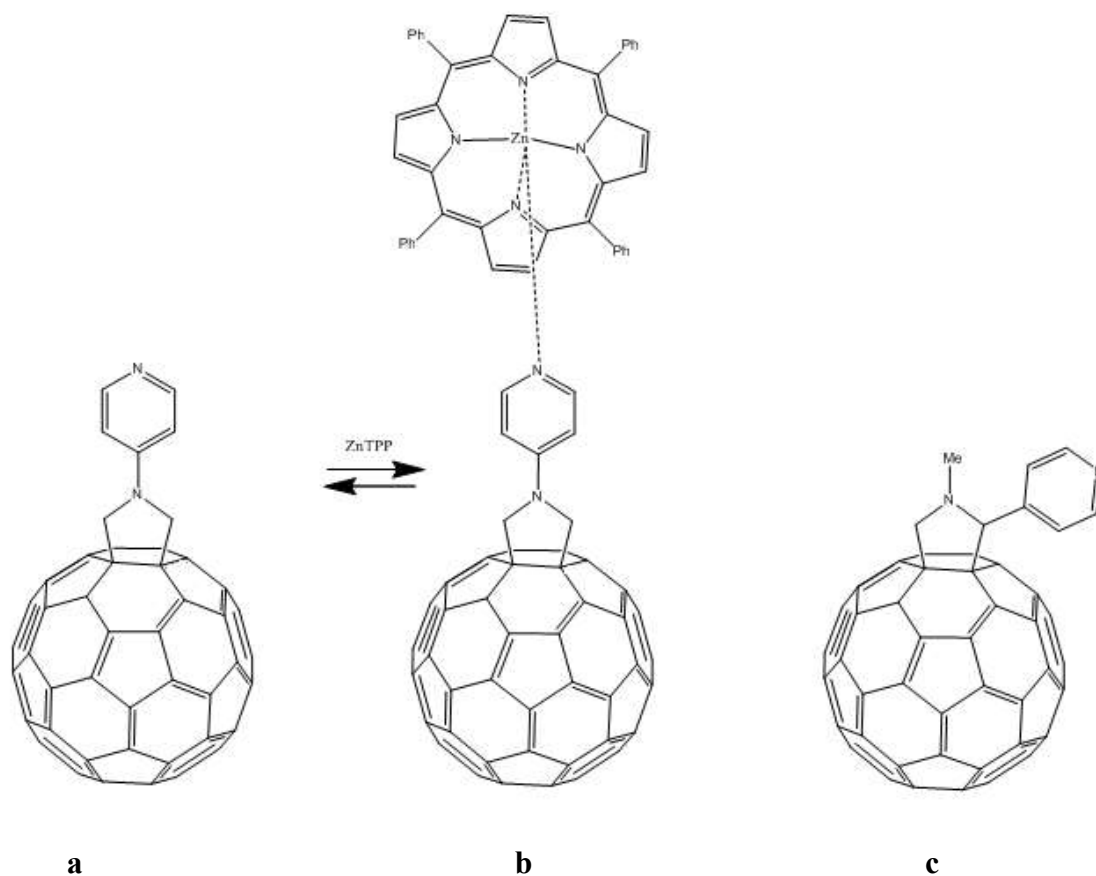


Fig. 4 N-piridilfulleropirrolidina (a), su complejo ZnTTP (b) y C-piridilfulleropirrolidina (c)³⁴.

Los mecanismos de enlace “núcleo-activado” donde el núcleo de la porfirina está activado mediante la fulleropirrolidina y “núcleo-no-activado” donde el núcleo de la porfirina no se activa o se activa sin enlazarse con la fulleropirrolidina, son estudiados para una coordinación de ligadura axial en la diada porfirina-fullereno³⁵. La proximidad donador-receptor puede ser controlada tanto por variación de temperatura (Fig. 5) como por reemplazo de la ligadura axial (Fig.6).

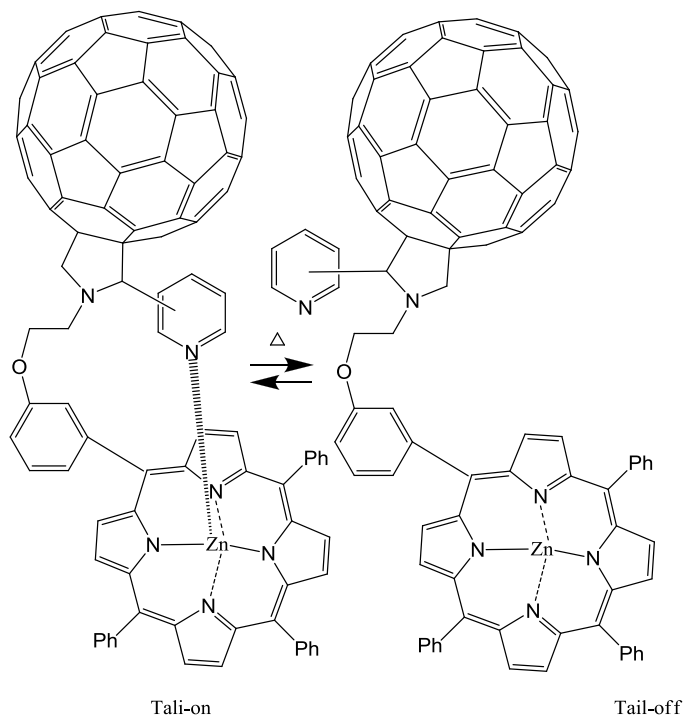


Fig. 5 Diada porfirina-fullereno, Variación de temperatura³⁵.

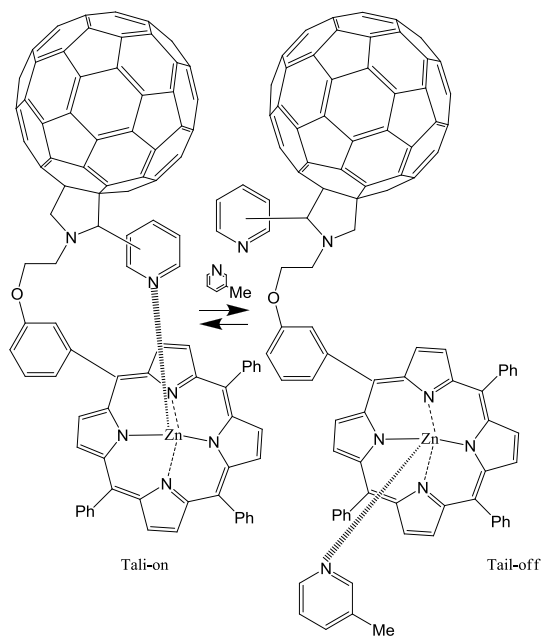


Fig. 6 Reemplazo por ligadura axial³⁵

Las reacciones de transferencia electrónica, óxido-reducción, espectroscópica de diadas donador-receptor formadas por coordinación axial de magnesio *meso*-tetrafenilporfirina (MgTPP) y fulleropirrolidina unidas por un ligando imidazol coordinado ($C_{60}Im$) han sido investigados por una serie de métodos³⁶. Estudios espectroscópicos han revelado la formación de un complejo 1:1 $C_{60}Im:MgTPP$ supramolecular (Fig. 7).

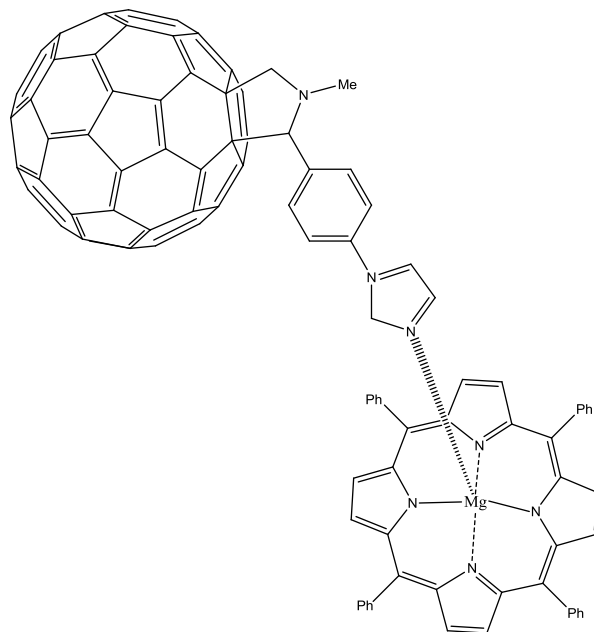


Fig. 7 Complejo *meso*-tetrafenilporfirina-fulleropirrolidina³⁶.

Entre las fulleropirrolidinas que contienen porfirina^{37,38}, las más interesantes recientemente sintetizadas son: *i*) el ensamble supramolecular que contiene un donador de electrón, zinc 5,10,15,20-*meso*-tetraferrocenilporfirina, y una fulleropirrolidina con piridina sustituida como receptor de electrón (Fig. 8)³⁹.

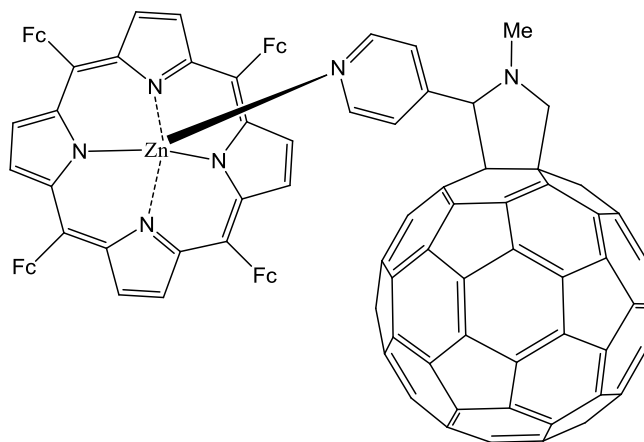


Fig. 8 Ensamble supramolecular de zinc 5, 10, 15, 20 meso-tetraferrocenilporfirina³⁹.

ii) Construcciones supramoleculares ferroceno-porfirina-fullereno, en el cual la triada ferroceno-porfirina-éter es auto ensamblada con C_{60}^{+40} , iii) Sistemas multimodulados compuestos de tres trifenilaminas en las *meso*-posiciones del anillo porfirina y una fulleropirrolidina en la cuarta *meso*-posición (Fig. 9)⁴¹.

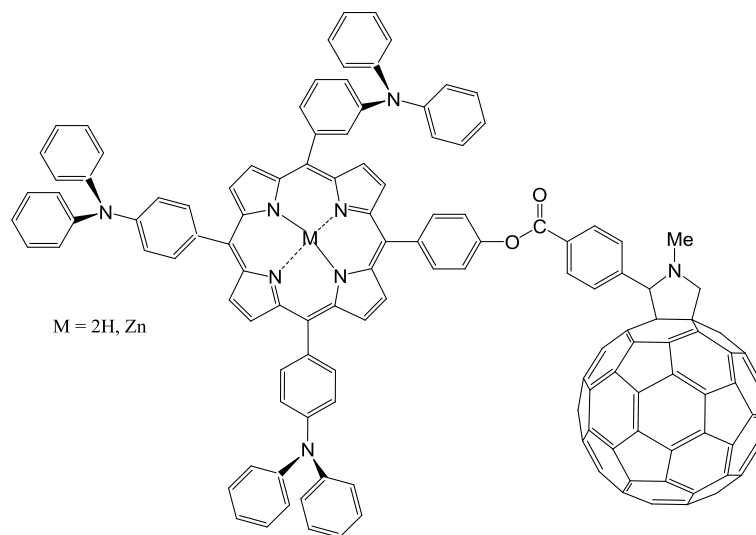


Fig. 9 Compuesto de 3 entidades: trifenilamina, porfirina y fullereno⁴¹.

iv) Ensamblas mixtos porfirinas libres de metal (5-(3'-(2''-(3''' ó 4'''-piridil)fulleropirrolidinil-N)etoxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina) – ferroceno – metal porfirina H₂P-C₆₀Py-ZnP (Fig. 10)⁴².

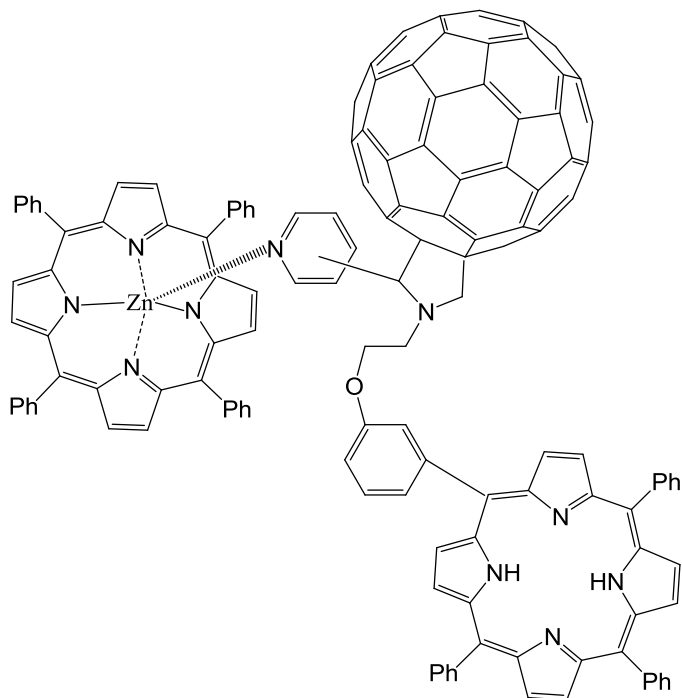


Fig. 10 Triada del tipo donador1-receptor-donador2⁴².

En comparación a la amplia gama de trabajos publicados con fulleropirrolidinas que contienen porfirina, durante la última década hay pocas investigaciones en fulleropirrolidinas que contienen ftalocianina y sus análogos^{43,44,45,46}, que tienen posibles aplicaciones en la conversión de energía solar^{47,48}.

1.3 Fulleropirrolidinas con grupos que contienen azufre.

La síntesis de fulleropirrolidinas que contienen tiofeno covalentemente ligado a sistemas fluorescentes embonadas a dihexiloxinaftalenotiofeno (Fig. 11) o dihexiloxibencenotiofeno (Fig. 12) se ha realizado por reacción de *Prato*; los productos fueron estudiados por voltamperometría cíclica⁴⁹.

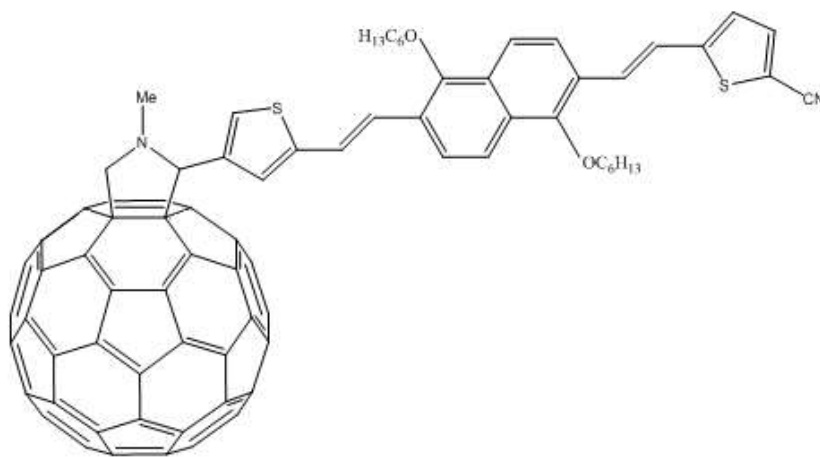


Fig. 11 Fulleropirrolidina con dihexiloxinaftalenotiofeno⁴⁹.

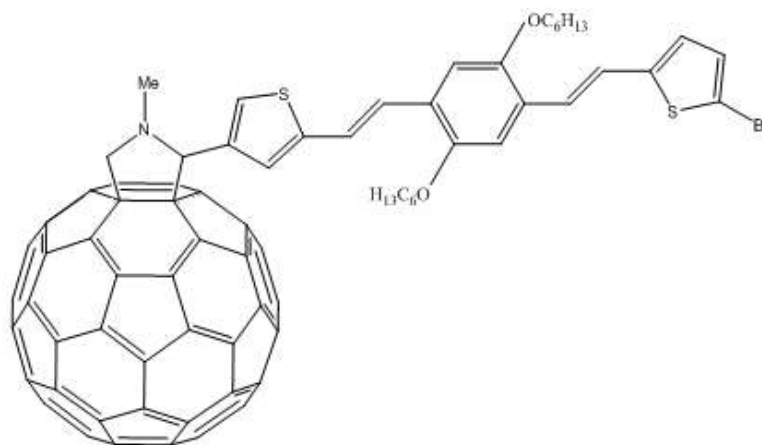


Fig. 12 Fulleropirrolidina con dihexiloxibenceno-tiofeno⁴⁹.

Entre las fulleropirrolidinas que contienen tiofeno se encuentra la bitiofeno-fulleropirrolidina (Fig. 13, rendimiento de la reacción de síntesis 49%)⁵⁰.

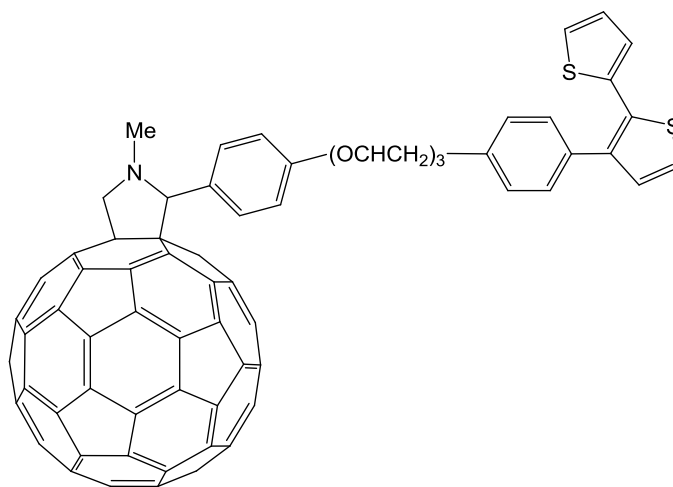


Fig. 13 Biotiofeno-fulleropirrolidina⁵⁰.

y triadas fullereno-donador-fullereno conteniendo un anillo pirrolidínico⁵¹ (Fig. 14) o un anillo pirrolidínico con benceno (Fig. 15) como donador.

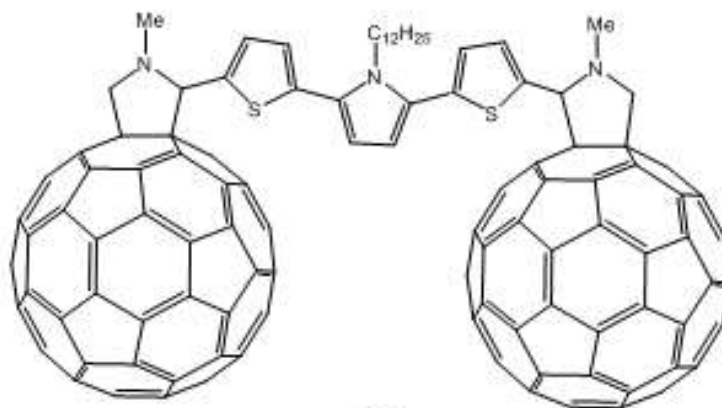


Fig. 14 Triada fullereno-donador-fullereno⁵¹.

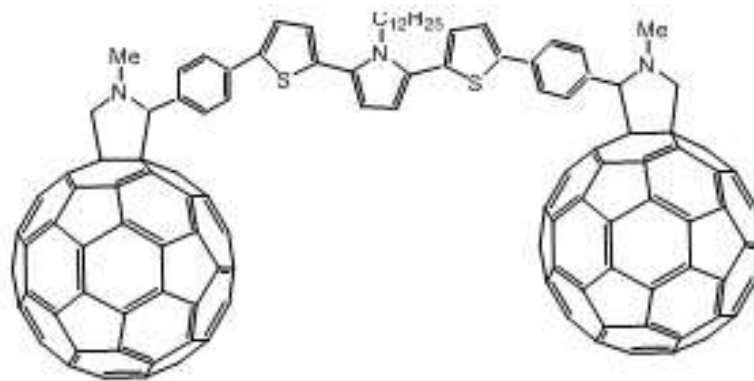


Fig. 15 Triada fullereno-donador-fullereno con benceno⁵¹.

Complejos órgano-metálicos han sido reportados, tal es el caso de fullereno base SCS ($[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{SPh})_2\text{-}2,6\text{-R-}4]^-$)⁵². Polímeros C_{60} -modificado politiofeno se muestran en la siguiente sección dedicada a fulleropirrolidinas que contienen polímeros.

Estructuras análogas al tetrathiafulvaleno (TTF) conjugadas con *p*-quinodimetano ligadas covalentemente al C_{60} (Fig. 16) se han reportado⁵³.

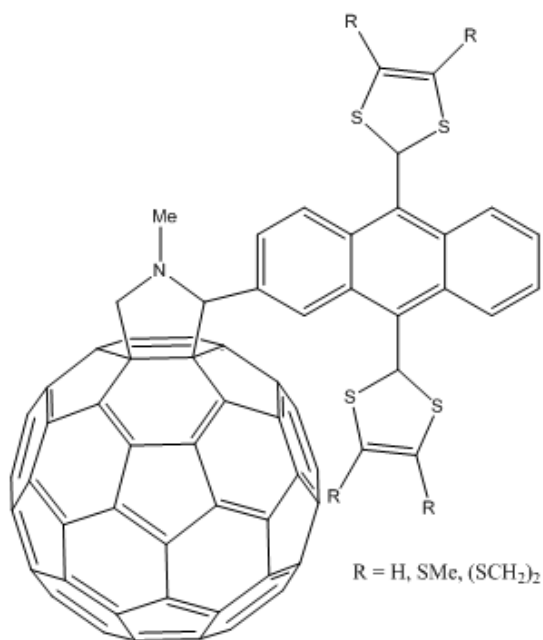


Fig. 16 Sistema TTF-fulleropyrrolidina⁵³.

Una serie de experimentos para crear fulleropirrolidinas que contienen tetrathiafulvaleno⁵⁴, en particular compuestos diméricos^{55,56}, muestran que el TTF es uno de los ligandos más usados en la construcción de diadas y triadas fulleropirrolidínicas que contienen azufre (vea la siguiente sección dedicada a triadas fulleropirrolidínicas con ferroceno, tiofeno y TTF).

1.4 Fulleropirrolidinas que contienen ferroceno.

Adicional a las diadas simples ferroceno-fullereno (Fc-C₆₀, Fig. 17), desarrolladas intensamente en la última década del siglo XX⁵⁷.

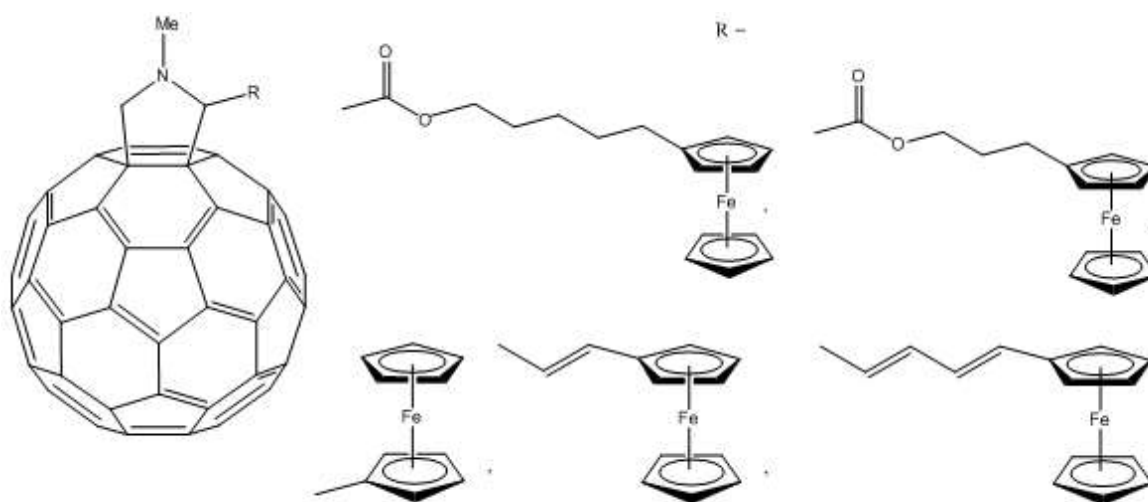


Fig. 17 Diada Fc-C₆₀⁵⁷.

Dos tipos de triadas han sido sintetizadas⁵⁸, ferroceno-oligotiofeno-fullereno que tiene nomenclatura Fc-nT-C₆₀ (Fig. 18), esta triada se obtiene ligando directamente el Fc al nT.

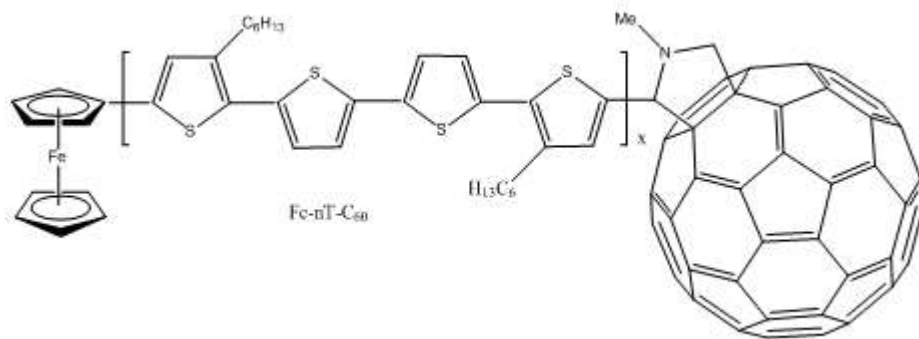


Fig. 18 Triada Fc-nT-C₆₀⁵⁸.

y ferroceno-(trimetileno)-oligotiofeno-fullereno cuya nomenclatura es Fc-tm-nT-C₆₀ (Fig. 19) que se obtiene ligando el Fc con el nT mediante el tm; para promover la separación, foto inducida, de carga en la diada nT-C₆₀ (Fig. 20).

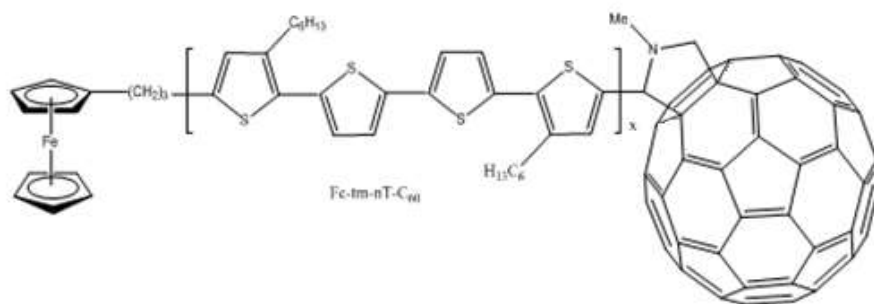


Fig. 19 Triada Fc-tm-nT-C[60]⁵⁸.

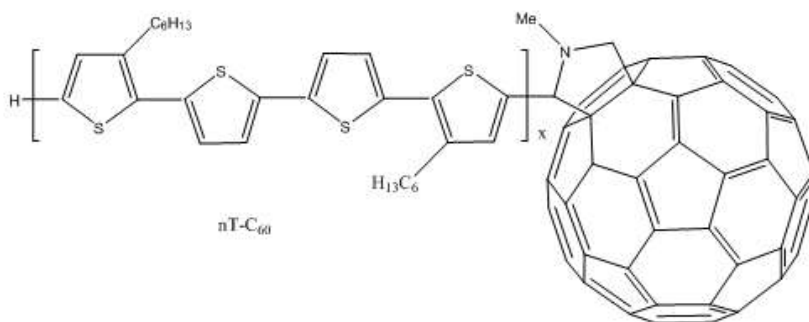


Fig. 20 Diada nT-C[60]⁵⁸.

Los estudios fisico-químicos de Fc-nT-C₆₀ indican que se conjugan Fc y nT para incrementar la fluorescencia con respecto a la diada nT-C₆₀. La conjugación directa Fc-nT contribuye a la estabilización de los estados de cargas separadas promoviendo la transferencia electrónica intramolecular; este efecto es confirmado al observar que los espectros de emisión de la triada no conjugada Fc-tm-nT-C₆₀ son esencialmente similares a la diada nT-C₆₀. En otra investigación⁵⁹, el ferroceno es ligado al átomo N-pirrolidina a través del grupo C=O (Fig. 21).

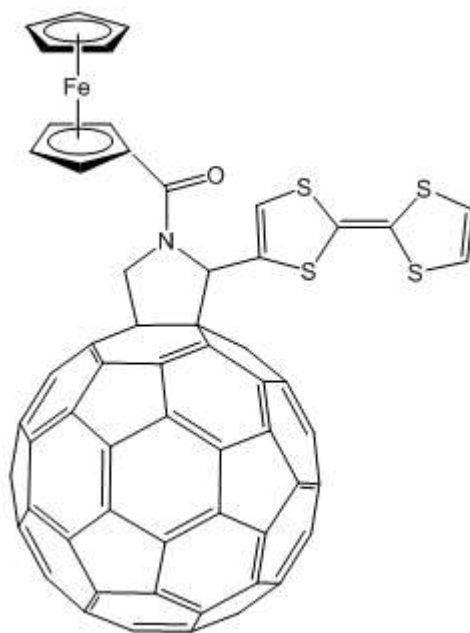


Fig. 21 Fc ligado a N-pirrolidina por C = O⁵⁹.

Entre otras combinaciones con ferroceno destacan una serie de triadas moleculares de ferroceno (ligado a la pirrolidina a través de enlaces de carbono), C₆₀, y radicales R (R = -CO-C₆H₃(3,5-NO₂)₂, -CH₂-C₆H₃(3,5-NO₂)₂, -C₆H₃(2,4-NO₂)₂, and -CO-C₆H₄(4-NO₂))^{60,61}, triada fotoactiva fulleropirrolidina-diimida perilenotetracarboxílica-porfirina y su análogo de zinc⁶², y muchas más^{63,64,65,66}.

Las propiedades físico-químicas de las fulleropirrolidinas que contienen ferroceno han sido estudiadas intensamente en años recientes^{67,68,69}.

1.5 Fulleropirrolidinas de bi- y tri-adición.

La síntesis, caracterización, propiedades y organización molecular de fullerenos líquido-cristalinos bi- y mono- adheridos (Fig. 22) han sido reportados⁷⁰. Los compuestos obtenidos son materiales prometedores porque combinan el comportamiento de auto organización de los cristales líquido con la mayoría de las propiedades del C₆₀.

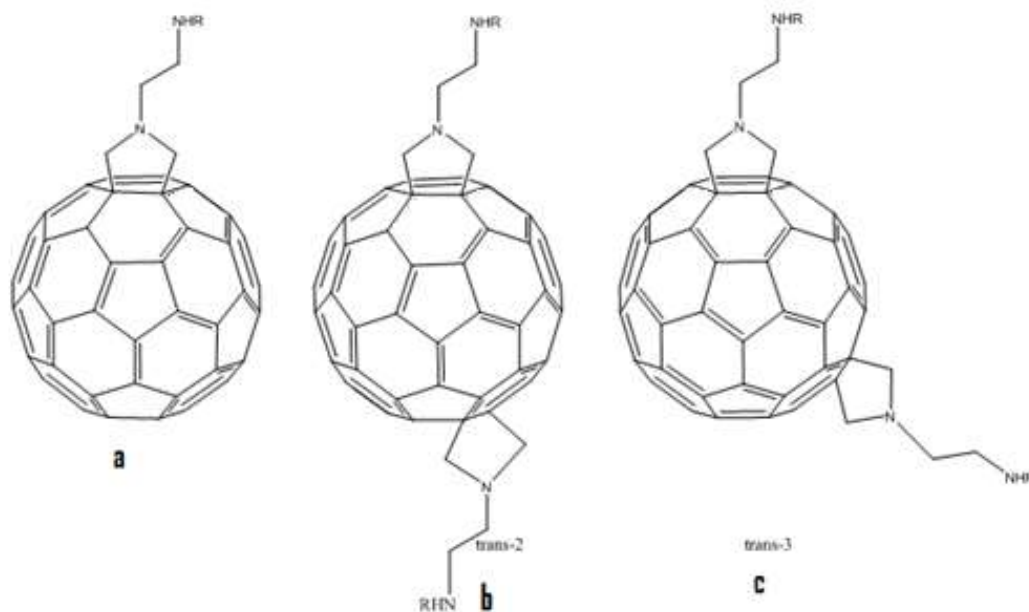


Fig. 22 Fulleropirrolidina mono (a) y bi adherida (b y c)⁷⁰.

Una serie de fulleropirrolidinas bi-adheridas con patrones de bi-adición trans-1, trans-2, trans-3, trans-4 (Fig. 23), y ecuatorial fueron preparadas por reacción de *Prato*⁷¹.

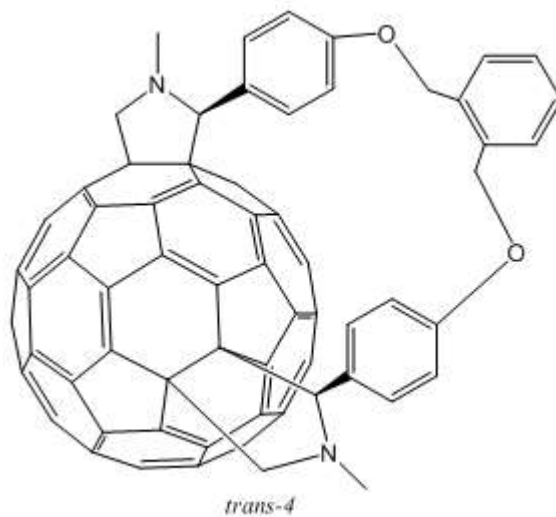


Fig. 23 Bi adición con *trans-4*⁷¹.

N-metilfulleropirrolidinas *bi*-adheridas fueron sintetizadas, aisladas y completamente caracterizadas con cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés)⁷². Otros compuestos *bi*-adheridos han sido reportados⁷³ y entidades *tri*-adheridas son también conocidas⁷⁴.

Nueve fulleropirrolidinas *tri*-adheridas, incluyendo tres isómeros, han sido purificadas y caracterizadas proporcionando información adicional sobre fulleropirrolidinas *bi*-adheridas⁷⁵.

1.6 Fulleropirrolidinas con enzimas.

N-(3-maleimidopropionil)-3,4-fulleropirrolidina (Fig. 24) fue ligada a subtilisina a través de la inmovilización de sitios específicos⁷⁶ en fosfatos que contienen subtilisina mutante. La interacción de fullerenos con moléculas biológicas también ha sido estudiada⁷⁷.

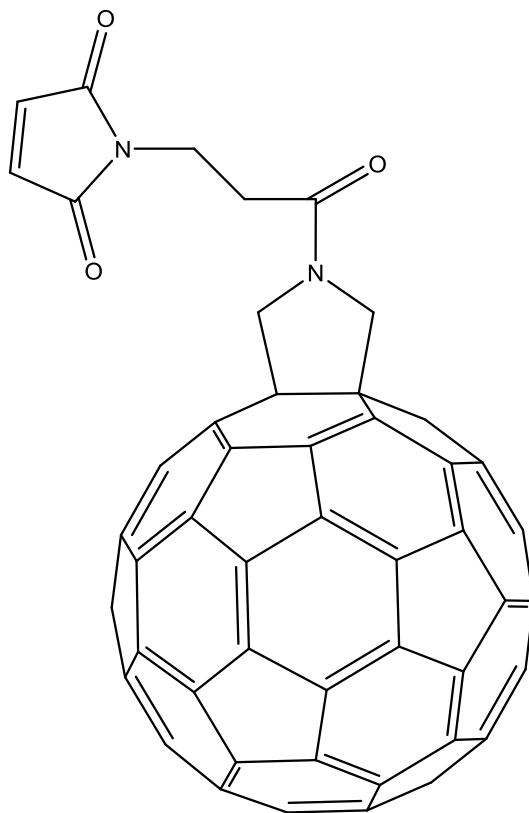


Fig. 24 *N*-(3-maleimidopropionil)-3,4-fulleropirrolidina⁷⁶.

1.7 Fulleropirrolidinas en polímeros.

Fullerenos con polímeros fueron analizados en una revisión⁷⁸, donde se puso atención a la parte fulleropirrolidínica en los polímeros. Una serie de diadas oligofenilvinileno (OPV) y copolítiofenos solubles (Fig. 25) ha sido preparada por transformación multi pasos de monómeros o sus precursores.

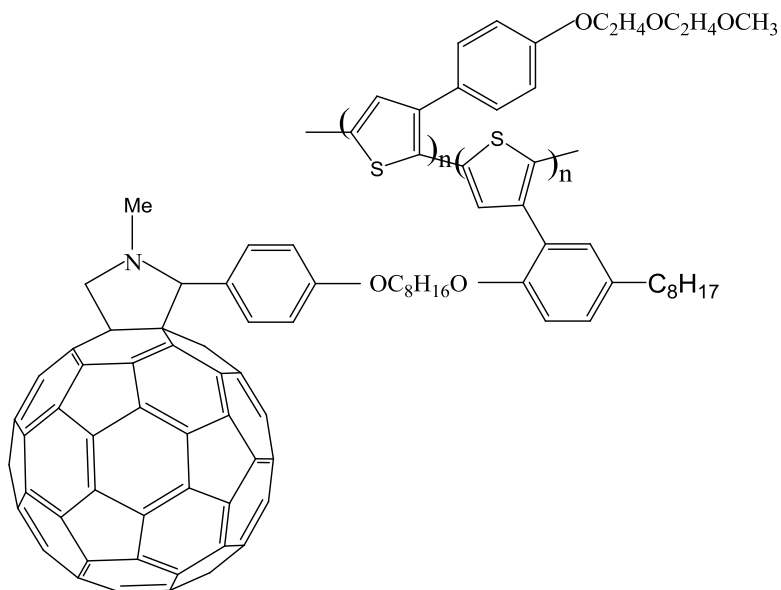


Fig. 25 Diadas OPV-copolitiofeno soluble⁷⁸.

Otra serie de compuestos similares incluyen dispositivos fotovoltaicos éstos permiten una corriente electrónica mostrando que la transferencia electrónica toma lugar. Sin embargo, la eficiencia de los dispositivos esta limitada debido a que la transferencia electrónica del OPV hacia el C₆₀ debe competir con una eficiente transferencia energética.

Entre los polímeros que contienen fulleropirrolidinas, se encuentran los polímeros con porfirinas, poli-fenilvinileno(*p*-fenilvinileno), y/o una unidad colgante de fullereno⁷⁹, en donde se revelan polímeros súper estructurados (por ejemplo: nanofibras y estructuras principalmente porosas).

1.8 Otras fulleropirrolidinas interesantes.

Fullerenos líquidos (Fig. 26) basados en fulleropirrolidinas fueron sintetizados por reflujo de 2,4,6-*tri*-(alcaloxi)benzaldehído con N-metilglicina y C₆₀ en tolueno; su reología fue estudiada⁸⁰. Estos materiales son electroquímicamente activos y tienen una movilidad relativamente alta, esto se refleja en una disminución notable en el punto de fusión.

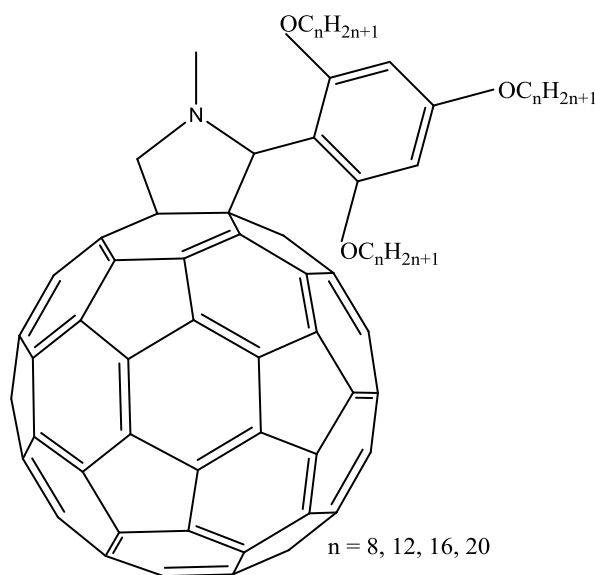


Fig. 26 Fullerenos líquidos⁸⁰.

Fulleropirrolidinas líquido-cristalinas mono adheridas^{81,82}, fueron obtenidas de dendrímeros mesomórficos basados en aldehídos de primera a cuarta generación, sarcoseno o glicina y C₆₀. Dependiendo de la generación del dendrímero se pueden encontrar dos organizaciones: 1) Las moléculas son orientadas en forma cabeza-cola dentro de las capas (para dendrímeros de segunda generación); 2) Las unidades mesogénicas son orientadas hacia arriba y el núcleo dendrítico es orientado hacia abajo (para dendrímeros de tercera y cuarta generación).

Cebollas de carbono, una de las formas más intrigantes de los alótopos de carbono, y fullerenos conocidos como multi capa fueron preparados por la técnica de arco eléctrico⁸³. Una cebolla consiste de capas concéntricas (Fig. 27) y tiene diámetros entre 60 y 300 nm, mientras el espacio entre las capas internas tiene un valor medio de 4 nm.

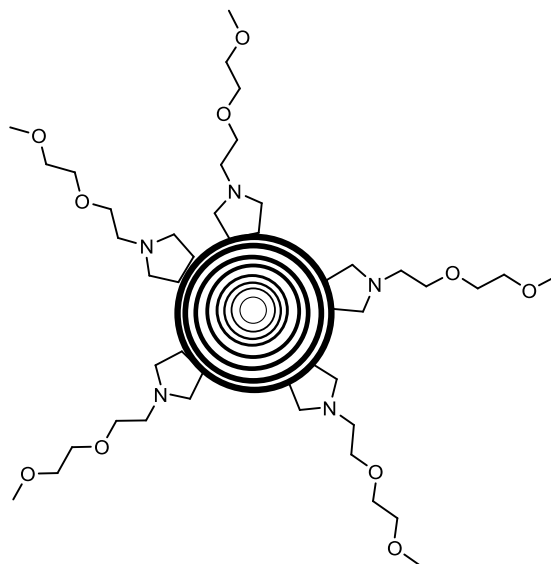


Fig. 27 Cebolla de carbono⁸³

N-óxido-fulleropirrolidinas, en las cuales la amina terciaria es transformada a amina cuaternaria obteniendo un átomo de oxígeno (Fig. 28)⁸⁴, fueron preparadas con rendimientos de síntesis moderados (20-40%) vía oxidación de fulleropirrolidina por un perácido (ácido 3-cloroperoxibenzoico).

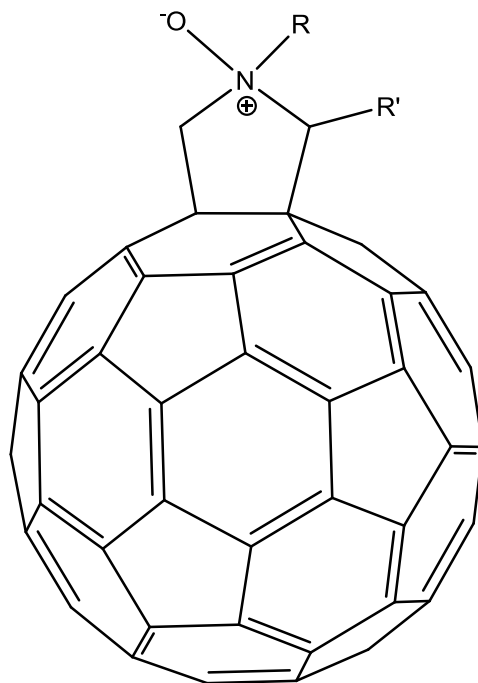


Fig. 28 N-óxido-fulleropyrrolidina⁸⁴

La oxidación del átomo de nitrógeno fue favorecida bajo las condiciones de dilución cuyas soluciones concentradas conllevan a una mezcla de productos¹⁵. Las moléculas N-óxido-fulleropyrrolidinas fueron sintetizadas y oxidadas para confirmar la formación del producto por NMR¹⁵. La solubilidad de este tipo de moléculas en solventes orgánicos es diferente a su contra parte no oxidada. La estabilidad de fulleropyrrolidinas N-oxidadas fue examinada por Mateo-Alonso y *colaboradores*⁸⁵.

Multifulleropyrrolidinas con 3, 4 (Fig. 29) y 5 fracciones fulleropyrrolidinas han sido sintetizadas⁸⁶ usando 2,5-dimetoxicarbonil[60]-fulleropyrrolidina como material inicial.

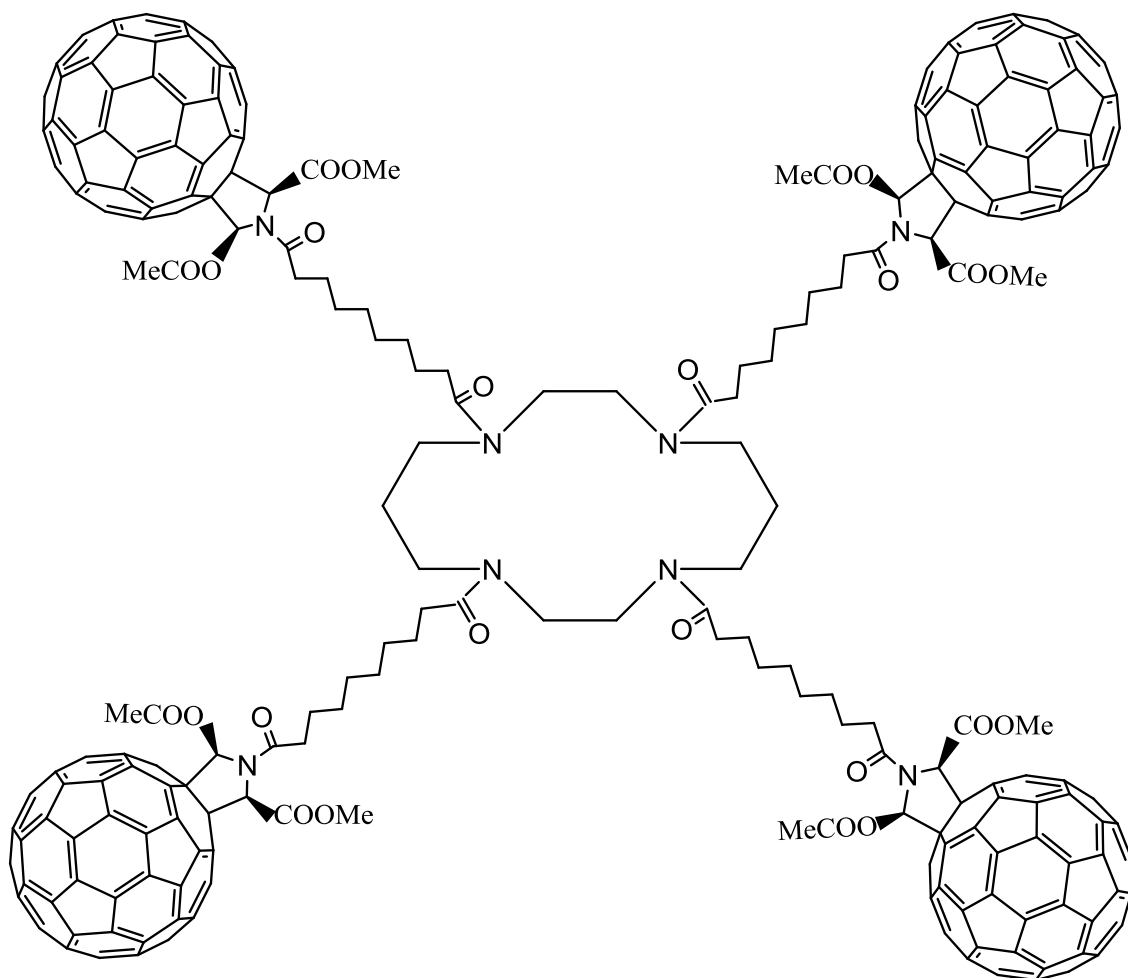


Fig. 29 Multifulleropyrrolidina⁸⁶.

Adicionalmente, otro compuesto⁸⁷, un dímero de fullereno sensible a la luz (Fig. 30), fue preparado por reflujo de una mezcla de 4,4'-azobenzaldehído, C₆₀, y *N*-metilglicina (sarcoseno) en tolueno durante dos días en una atmósfera de nitrógeno (rendimiento, 95%). Irradiación UV/vis ha sido usada para cambiar entre isómeros *trans* y *cis* de los dímeros basados en C₆₀ y N@C₆₀.

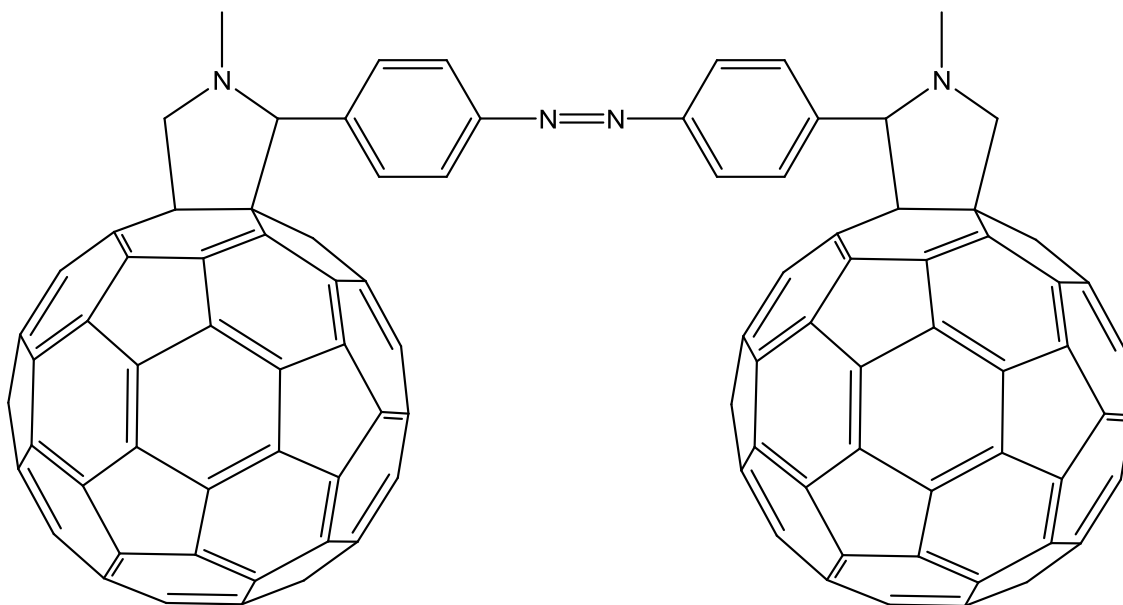


Fig. 30 Dímero sensible a la luz⁸⁷

Un derivado de fulleropirrolidina con una estructura *hidrofóbica-hidrofílica-hidrofóbica* (2-{3,4-di{2-[2-(2-deciloxiethoxi)ethoxi]ethoxi}} fenil-3,4-fulleropirrolidina, DTPF) (Fig. 31) ha sido sintetizado y caracterizado⁸⁸.

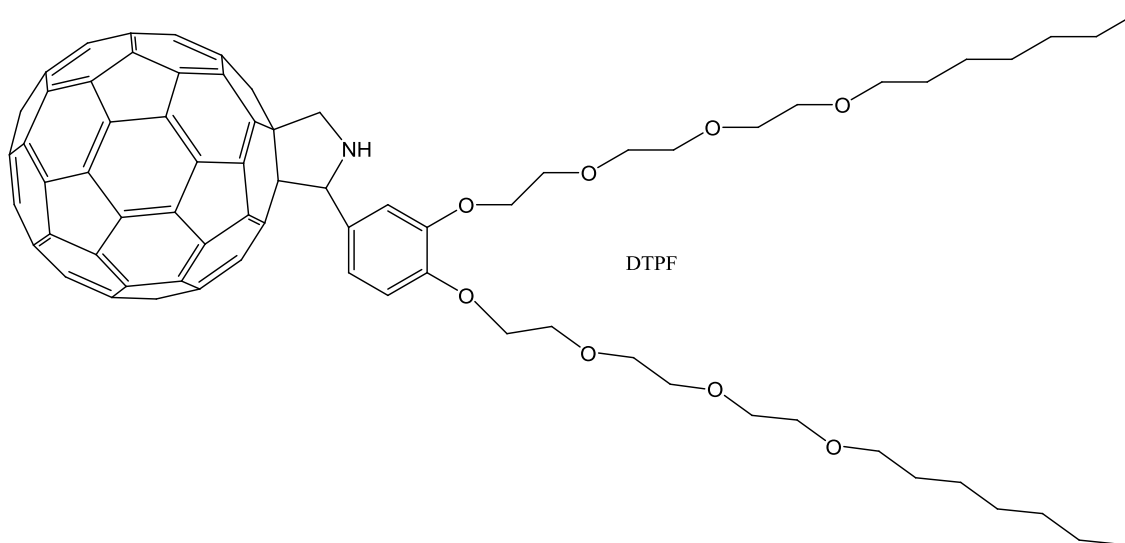


Fig. 31 Fulleropirrolidina con estructura hidrofóbica-hidrofílica-hidrofóbica⁸⁸.

Estudios resaltan que este compuesto podría formar nano esferas estables simplemente inyectándolo en forma de solución tetrahidrofurano en agua y luego retirando el THF al purgar el nitrógeno gaseoso.

Nano-ensambles de nano-esferas de DTPF y nano-partículas de oro fueron obtenidos a través de la foto reducción *in situ* de HAuCl_4 acuoso en presencia de nano-esferas de DTPF⁸⁹. De acuerdo a los autores, la interacción entre los átomos de nitrógeno cargados positivamente y las nano-partículas de oro es la principal causa de la formación de los nano-ensambles; las técnicas de síntesis pueden llevar a una amplia variedad de materiales súper-nano-estructurados con extraordinarias propiedades optoelectrónicas.

Entre los derivados de fulleropirrolidina reportados del 2000 al 2008 destacan aquellos que contienen fracciones tales como ciclobutanos (Fig. 32)⁹⁰, calixarenos (Fig. 33)⁹¹, cumarina⁹², nitrobenzeno y *m*-dinitrobenzeno (Fig. 34)⁹³, dec-9-inil $-(\text{CH}_2)_8\text{C}\equiv\text{CH}$ ⁹⁴, 2,2'-bipiridina (Fig. 35)⁹⁵ y 1,4-dihidropiridinas⁹⁶ biológicamente activas, sales catiónicas⁹⁷, fullerenos que contienen tanto el grupo piridil como el 4-imidazolilfenil (Fig. 36)⁹⁸, grupos alquil⁹⁹, phenyl¹⁰⁰ y nitroso¹⁰¹, etc. Una especial atención es puesta a rotaxanos que contienen fullerenos^{102,103}, azúcares¹⁰⁴ y coronas de éter^{105,106}.

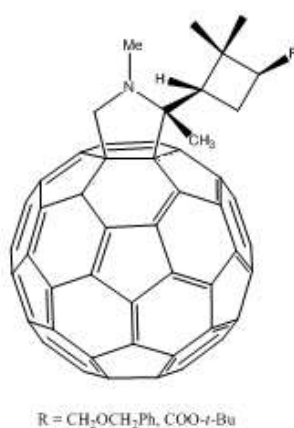


Fig. 32 Fulleropirrolidina con ciclobutano⁹⁰.

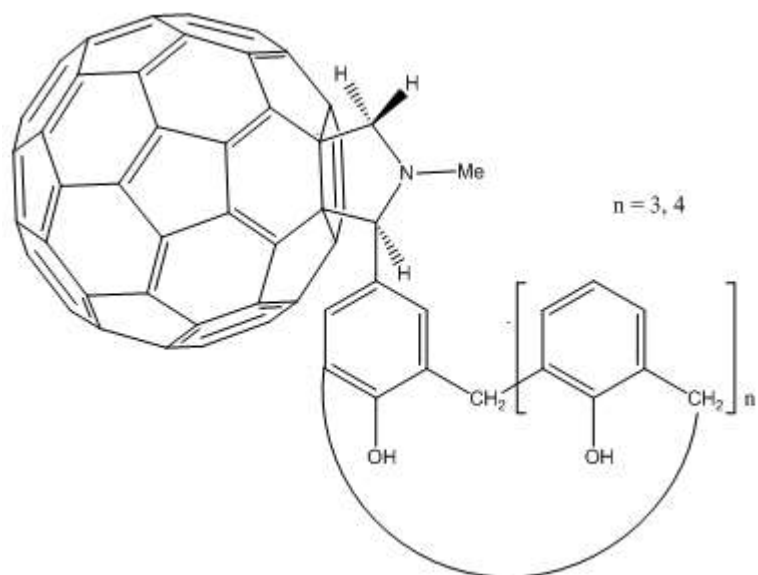


Fig. 33 Fulleropirrolidinas con calixareno⁹¹.

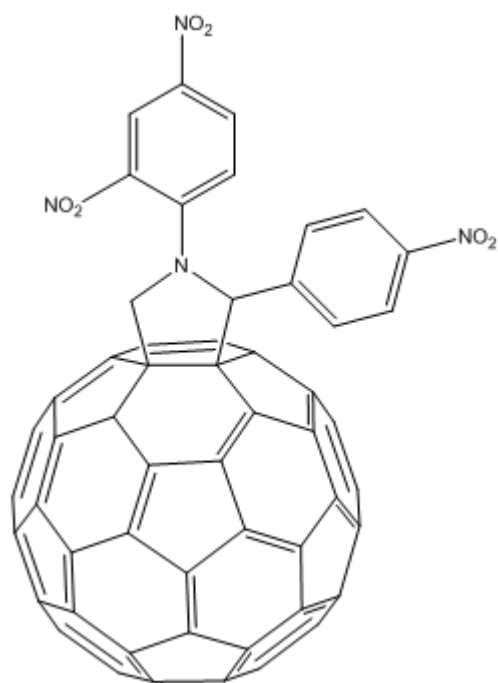


Fig. 34 Fulleropirrolidina con nitrobenzeno y m-dinitrobenzeno⁹³.

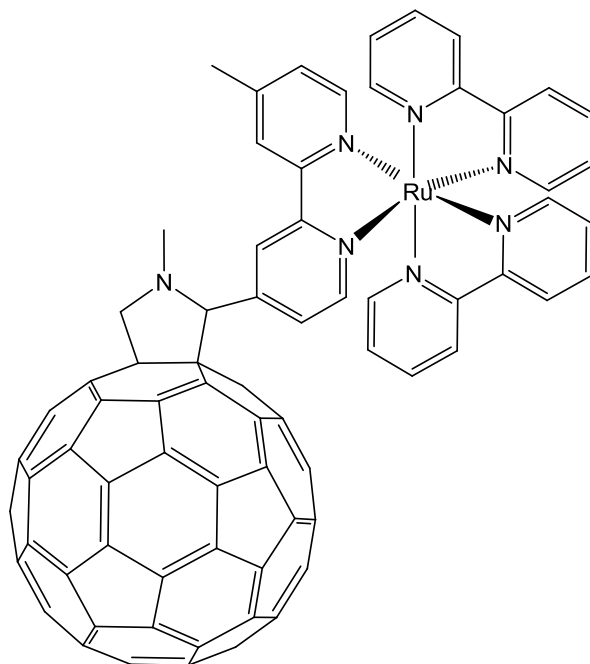


Fig. 35 Hexafluorofosfato⁹⁵.

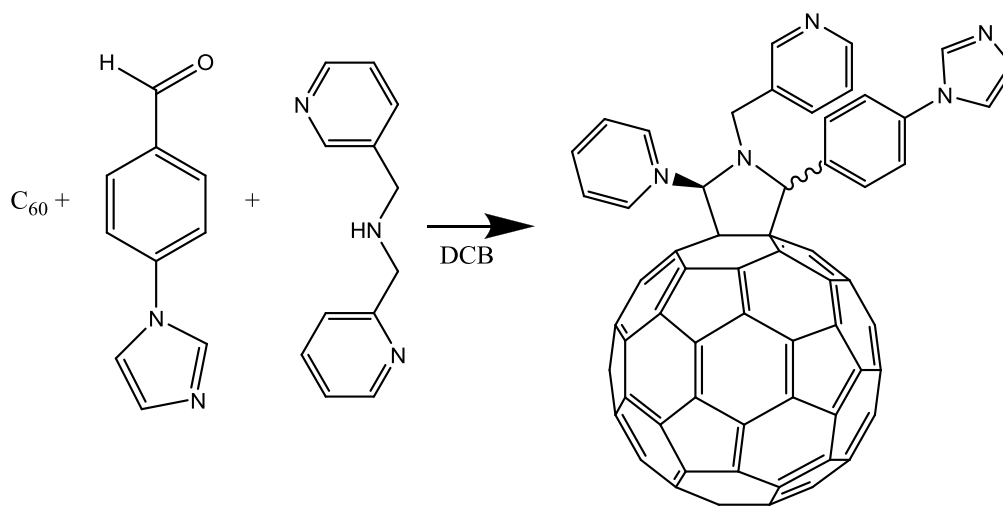


Fig. 36 Derivados de fullereno que contienen los grupos piridil y 4-imidazolilfenil⁹⁸.

1.9 C₇₀-pirrolidinas.

En comparación a los compuestos C₆₀-pirrolidinas hay pocos reportes de C₇₀-pirrolidina. Dentro de los pocos trabajos con C₇₀-pirrolidina sobresale la reacción de C₇₀ con paraformaldehído y N-metilglicina (sarcoseno) bajo las condiciones de molienda vibracional de alta velocidad (HSVM) libre de solvente con la cual se pueden hallar tres isómeros de C₇₀-pirrolidinas con un rendimiento del 41% (Fig. 37)¹⁰⁷.

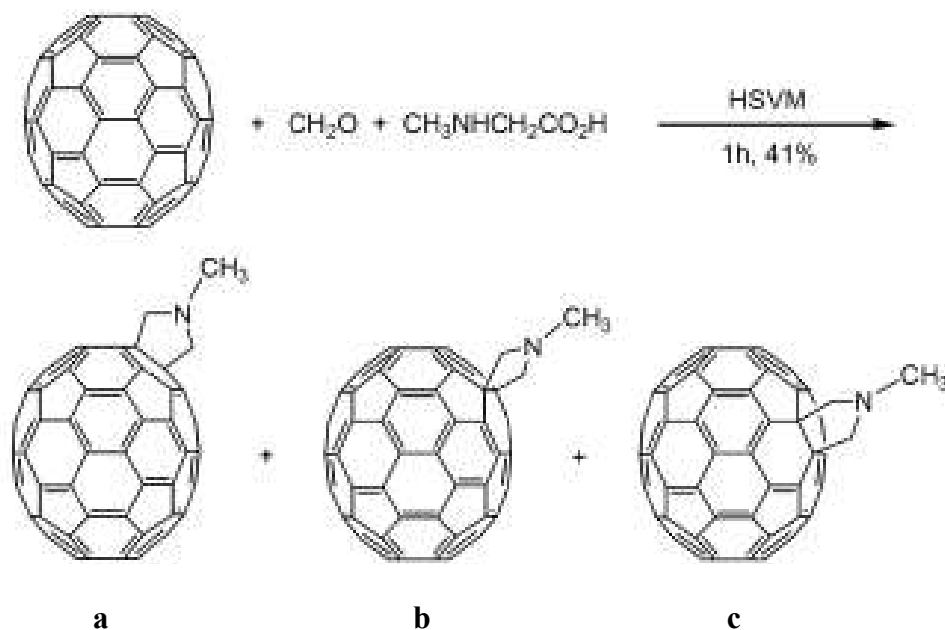
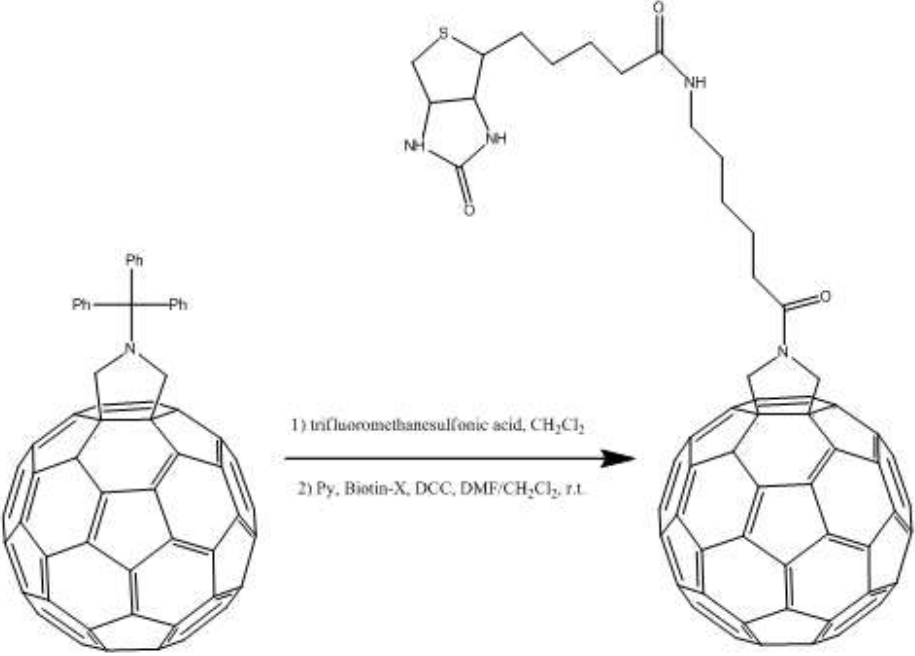
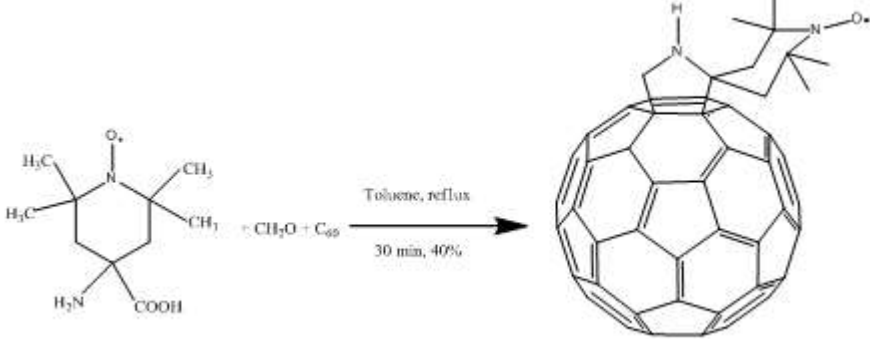
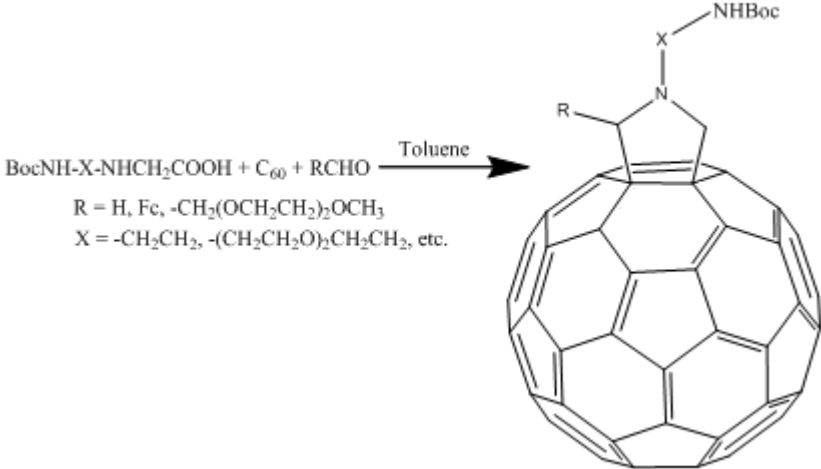


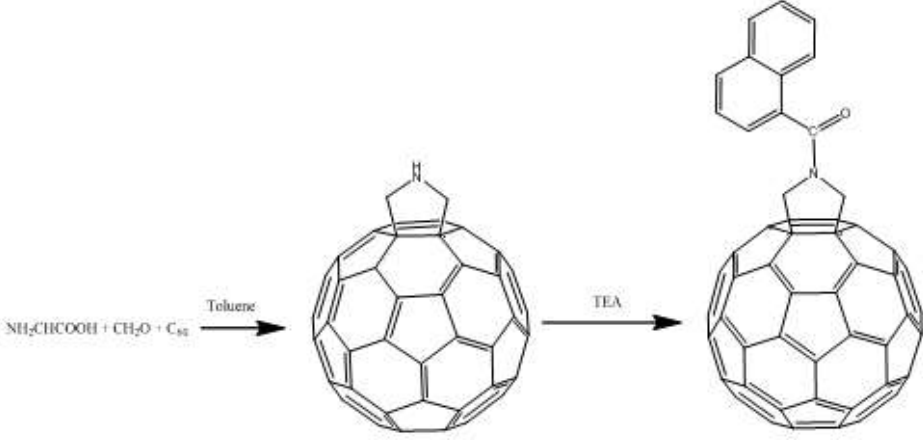
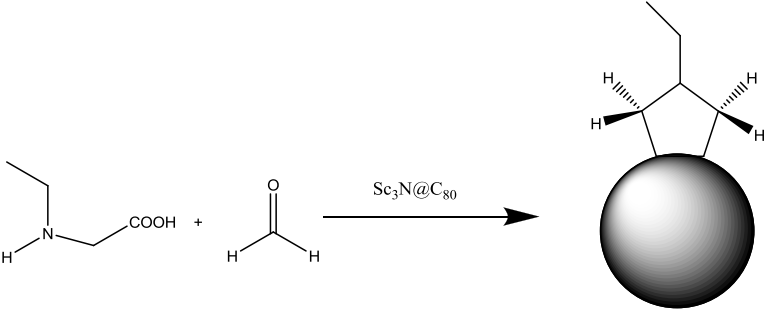
Fig. 37 Isómeros de C₇₀-pirrolidina¹⁰⁷.

Cuando el C₇₀ reacciona solo con el sarcoseno bajo las mismas condiciones se pueden obtener sólo dos isómeros mono-adheridos con un rendimiento total del 23%. (para información sobre C₈₀-pirrolidina vea la Tabla I).

Tabla I. Ejemplos de síntesis de fulleropirrolidinas.

Precursores y condiciones	Productos
<p><i>N</i>- (Trifenilmetil)- 3,4- fulleropirrolidi na, Ácido trifluorometano sulfónico , diclohexilcar bodiimida (DCC) acoplada con 6- (biotinoil)- amino)-acido hexanóico (biotin-X), piridina anhídrida, CH₂Cl₂, DMF.</p>	 <p>Síntesis de <i>N</i>-6-(biotinamido)hexanoil -3,4-fulleropirrolidina¹⁰⁸.</p> <p>Rendimiento de síntesis 65 %.</p>

<p>C₆₀, paraformaldehído, 4-amino-4-carboxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil.</p>	 <p>Síntesis de 3,4-fulleropirrolidina-2-spiro-4'-[2',2',6',6'-tetrametilpiperidina-1'-oxil]¹⁰⁹. Rendimiento de síntesis 40 %.</p>
<p>C₆₀, tolueno, aldehído, amino-ácido, reflujo, 1 h.</p>	 <p>BocNH-X-NHCH₂COOH + C₆₀ + RCHO $\xrightarrow{\text{Toluene}}$</p> <p>R = H, Fc, -CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₃ X = -CH₂CH₂, -(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂, etc.</p> <p>Obtención de fulleropirrolidinas con protección N-amino ácido Boc¹¹⁰. Rendimiento de síntesis entre 17-44 %.</p>

<p>C₆₀, glicina, paraformaldehído, tolueno, reflujo, 2h (1er. paso). Después, tratamiento con cloruro de 1-naftoil y trietilamina, reflujo en tolueno, 30 min.</p>	<div style="text-align: center;">  <p>Síntesis de N-1-naftoil fulleropirrolidina¹¹¹.</p> <p>Rendimiento de síntesis 9 %.</p> </div>
<p>N-etil glicina, paraformaldehído, Sc₃N@C₈₀ en 10 mL de <i>o</i>-diclorobenceno, 120°C, en atmósfera de Argón, 15 min.</p>	<div style="text-align: center;">  <p>La primera adición de pirrolidina sobre Sc₃N@C₈₀¹¹².</p> <p>Rendimiento de síntesis 73 %.</p> </div>

1.10 Nanotubos de carbono, funcionalizados con pirrolidinas.

Prato describió^{15,113} la funcionalidad de los nanotubos de carbono (CNTs) sobre la base de técnicas similares para fullerenos (ciclo adición 1,3-dipolar de azometina), examinadas en secciones anteriores. Ejemplos de CNT's solubles en agua (*f*-NT's), se muestran en Fig. 38.

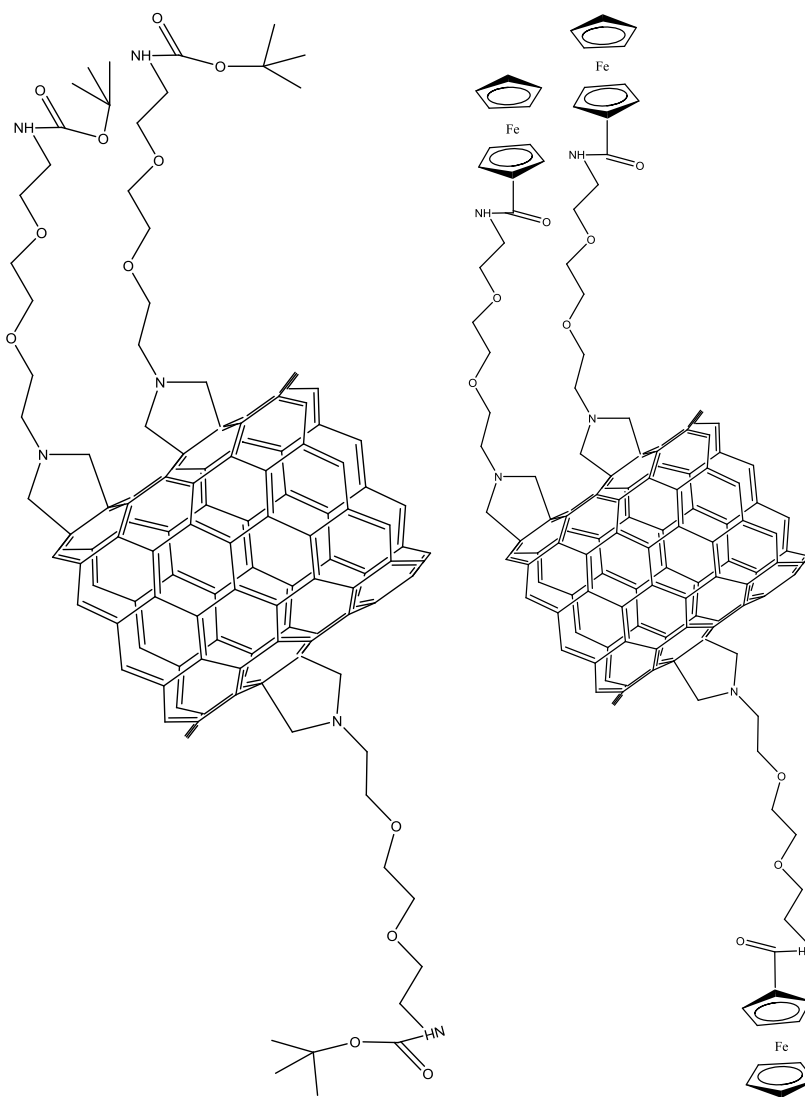


Fig. 38 CNT's funcionalizados¹¹³.

Los *f*-NT's pueden servir para enlazarse covalentemente con péptidos en futuros estudios biológicos. Los *f*-NT's con OCH₃ tienen una solubilidad de aproximadamente 50 g/L cuando un anillo pirrolidínico es enlazado a la pared externa del nanotubo (NT).

Se han reportado nanotubos de carbono mono-capa (SWCNT's) con *N*-metil-3,4-fulleropirrolidina a la temperatura de reflujo del hexano¹¹⁴ donde se confirma que los SWCNT's son llenados con fulleropirrolidina y forman (C₆₀-C₃NH₇)_{*n*}.

Capítulo II

Métodos de síntesis de fulleropirrolidinas.

2.1 Técnicas utilizadas.

Las técnicas para estudiar fulleropirrolidinas sintetizadas son generalmente las mismas en la mayoría de los reportes. No obstante, aquí se pone especial atención sobre algunas de ellas en virtud de mostrar una amplia variedad de rutas para discutir los datos experimentales que se obtienen. Entonces, se han estudiado fulleropirrolidinas y derivados de pirrolidina neutrales o cargados positivamente¹¹⁵ por medio de la espectroscopia de rayos-x para determinar los efectos del C₆₀ sobre el nitrógeno de la pirrolidina, con esto se demostró que hay transferencia de carga del anillo pirrolidínico hacia el C₆₀ y esta redistribución de carga afecta no sólo a los átomos de carbono sino también al átomo de nitrógeno. Las características espectrales de los principales estados excitados de la N-metil-fulleropirrolidina y sus análogos con ferroceno C₆₀-Fc han sido obtenidas¹¹⁶ y muestran que los estados excitados de fullerenos y derivados de los mismos se generan fácilmente debido a su amplia ventana de absorción que va del UV al infrarrojo cercano. Otras investigaciones muestran el espectro por vibración a baja temperatura de dos fulleropirrolidinas (1-metil-3,4-fulleropirrolidina y 1-metil-2(4-piridina)-3,4-fulleropirrolidina) embebidas en una matriz de tolueno¹¹⁷, y los espectros de resonancia electrónica de onda continua (CWESR)¹¹⁸ y resonancia paramagnética electrónica (EPR) de fulleropirrolidinas *bi*-adheridas con nitróxido^{119,120}. Se ha reportado una inusual luminiscencia de hexapirrolidina derivada de C₆₀ con simetría D₃¹²¹.

Las características electroquímicas de varios derivados de fulleropirrolidinas han sido estudiadas y reportadas¹²², donde se han realizado los estudios por volt-amperometría cíclica de bi-fulleropirrolidinas y bi-fulleropirrolidinas iónicas¹²³. También se han llevado a cabo investigaciones experimentales y teóricas de las propiedades ácido-base de las fulleropirrolidinas¹²⁴ por ejemplo de 2-(*n*-alquil)-fulleropirrolidinas y N-metil-2-(*n*-alquil)-fulleropirrolidinas (Fig. 39) en medios acuosos, donde los resultados obtenidos indican que el fullereno adherido al anillo de pirrolidina incrementa la acidez de la pirrolidina debido, principalmente, a la inducción de efectos electrónicos y en menor medida a efectos estructurales.

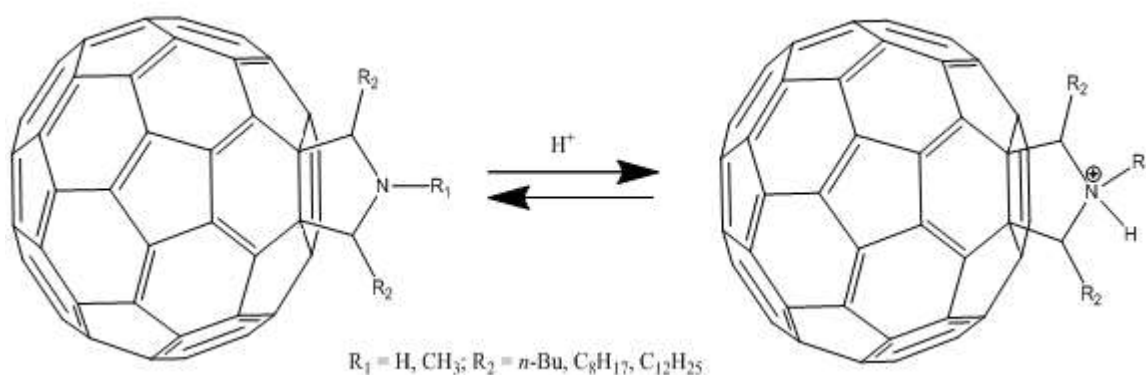


Fig. 39 Fulleropirrolidinas en la determinación de las propiedades ácido-base¹²⁴.

Una comparación entre las formas protonadas y de base libre de las fulleropirrolidinas investigadas revela que la deficiencia electrónica del C₆₀ se incrementa¹²⁴.

La ciclo adición 1,3-dipolar de C₆₀ con 1,4-dihidropiridina mediante azometina fue investigada teóricamente por métodos semiempíricos de cálculos mecánico cuánticos¹²⁵, tomando en cuenta dos centros quirales y un eje quiral en las fulleropirrolidinas resultantes llevando a cuatro posibles productos por ciclo adición con enlace [6,6] (Fig. 40).

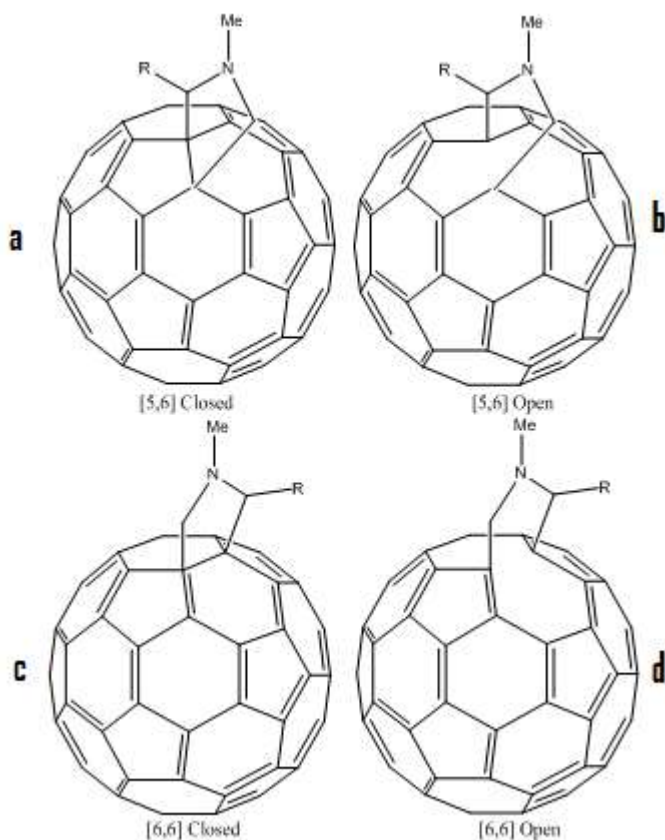


Fig. 40 Cuatro posibles isómeros para la adición 1,3-dipolar de la azometina al C[60]¹²⁵.

Cabe señalar que esta tesis se enfoca al isómero 6,6 cerrado.

Estudios por medio de la teoría del funcional de densidades (DFT), así como los espectros infrarrojos teóricos y las propiedades físico-químicas y termodinámicas han sido discutidas para una serie de fulleropirrolidinas¹²⁶ y derivados similares de fullerenos¹²⁷.

Entre otros estudios, se encuentra el modelo parametrizado semiempírico (PM3)¹²⁸ aplicado para investigaciones teóricas de tres series de fulleropirrolidinas; Fulleropirrolidina-1-ácido dicarbónico 2; 3 y 4-éster benzil sustituido (con posiciones *orto*-, *meta*- y *para*- (Fig. 41) del anillo fenil con donación variable y receptores sustitutos)¹²⁹.

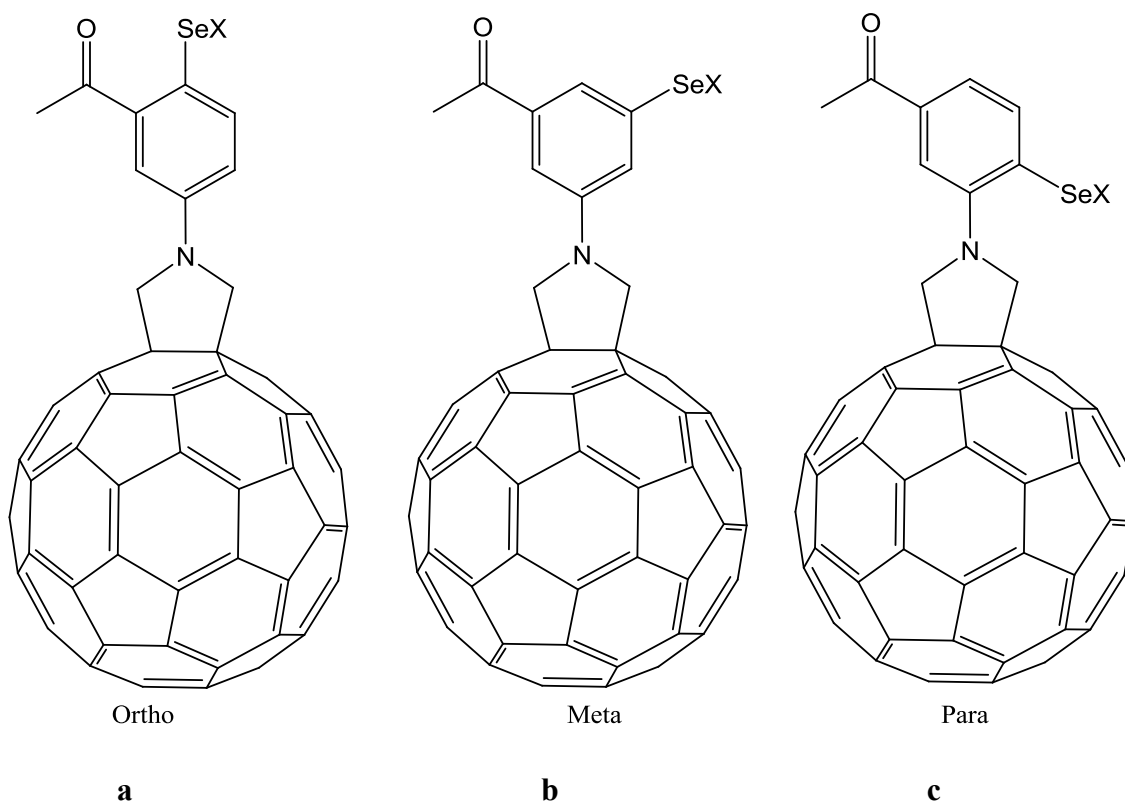


Fig. 41 1-(4, 5 y 6-derivado de selenil-3-formil-fenil)- a) orto, b) meta y c) para fulleropirrolidina¹²⁹.

La foto emisión por sincrotrón y absorción de rayos-x se han usado para caracterizar películas delgadas basadas en cobalto-(tetra-butil-fenil)-porfirina (CoTBPPs) formando complejos de separación de carga los cuales pueden tener aplicaciones en celdas solares¹³⁰.

La absorción de estados excitados de fullerenos fue medida por la técnica de calorimetría foto acústica¹³¹, así como también han sido investigadas las propiedades ópticas no lineales de tercer orden para las fulleropirrolidinas¹³².

Capítulo III

Aplicaciones.

3.1 Aplicaciones reportadas.

De acuerdo a la opinión de los autores de la referencia 13, el C₆₀ es un bloque relativamente común en la síntesis de materiales orgánicos y, al menos en principio, cualquier tipo de fragmento molecular puede ser ligado covalentemente al [60] fullereno. La fácil adición de la azometina al C₆₀ permite la creación de una vasta familia de derivados de fullereno con alto grado de funcionalidad con aplicaciones útiles en ciencia de los materiales y química médica, por ejemplo, en las diadas donador-receptor donde las unidades fotoactivas son unidas covalentemente al C₆₀ y éste es el receptor. Los mismos autores resaltan que las películas delgadas que contienen fulleropirrolidinas cuando se exponen a electrodos de oro producen fulleropirrolidinas con solubilidad (aunque baja) en agua, las cuales podrían poseer actividad biológica contra microorganismos.

Las aplicaciones biológicas de fulleropirrolidinas han sido revisadas¹³³, entre las propiedades más interesantes destacan la inhibición del VIH-P¹³⁴, la disociación del ADN¹³⁵, neuro protección, antioxidante¹³⁶, vitro¹³⁷ y actividad anti inflamatoria¹³⁸. Para incrementar los usos de fulleropirrolidinas se realizó la síntesis de péptidos en fase sólida¹³⁹, los cuales fueron preparados de derivados de fullereno libres del grupo amino por condensación con *N*-Fmoc-L-ácido glutamínico-*r-ter*-butil éster, el péptido final muy soluble en soluciones acuosas mostró actividad antimicrobiana contra dos bacterias, en esta línea de investigación los efectos en la salud provocados por los fullerenos fueron recientemente generalizados¹⁴⁰.

Moléculas nano-compuestas pueden ser preparadas basadas en fulleropirrolidinas, por lo que fue desarrollado un método general para incorporar cuatro iones de fulleropirrolidina dentro de las cavidades nanométricas de la membrana de Nafion a través de interacciones electrostáticas¹⁴¹. El Nafion modificado fue preparado remojando la membrana en solución de metanol para remover los residuos y secando al vacío. El nano-compuesto resultante Nafion-fulleropirrolidina iónica (Fig. 42) exhibe efectos ópticos limitados implicando su potencial como limitador óptico para proteger los dispositivos ópticos de daños causados, por ejemplo, por láser. Las membranas de Nafion con iones fulleropirrolidina incorporados tienen potenciales aplicaciones desde biosensores hasta materiales antibacterianos.

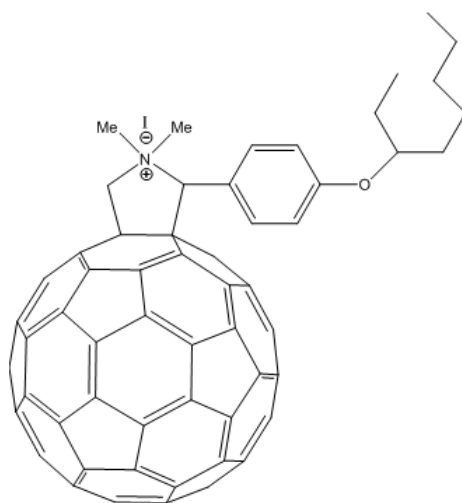


Fig. 42 Ion fulleropirrolidina usado para la modificación del Nafion¹⁴¹.

La inserción y subsecuente comportamiento de los derivados de fulleropirrolidinas iónicas y neutrales (Fig. 43) en los espacios inter capa de un material con capas de silicato de aluminio lleva a la formación de un nuevo sistema híbrido donde el C₆₀ difiere de sus cristales o sus soluciones, además se ha encontrado que la inserción de derivados iónicos es más fácil debido a su solubilidad en agua¹⁴².

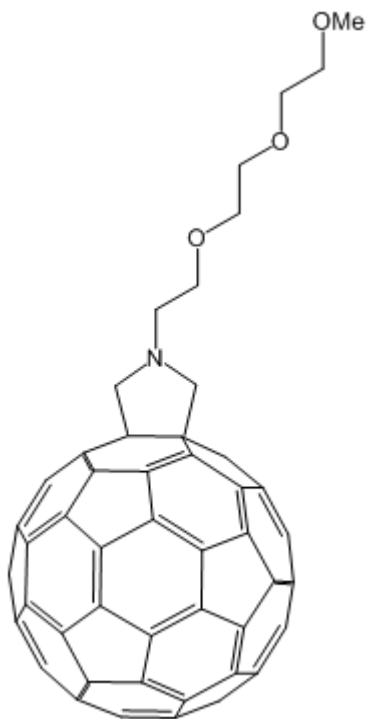


Fig. 43 Fulleropirrolidina neutral, insertadas en minerales de arcilla¹⁴².

Otra aplicación de las fulleropirrolidinas es la fabricación de capas minerales que contienen derivados de amoníaco, en forma de películas delgadas¹⁴³. Un nano-compuesto de poli-*N*-vinilcarbazol (PNVC) con C₆₀ fue aislado del sistema polimérico *N*-vinilcarbazol (NVC)–C₆₀¹⁴⁴; resultando la formación de partículas casi esféricas con diámetros promedio alrededor de los 50 nm.

Derivados de fulleropirrolidina junto con porfirinas solubles en agua con grupos anódicos en la periferia (Fig. 44) fueron usados para preparar películas delgadas por el método Langmuir-Schafer¹⁴⁵.

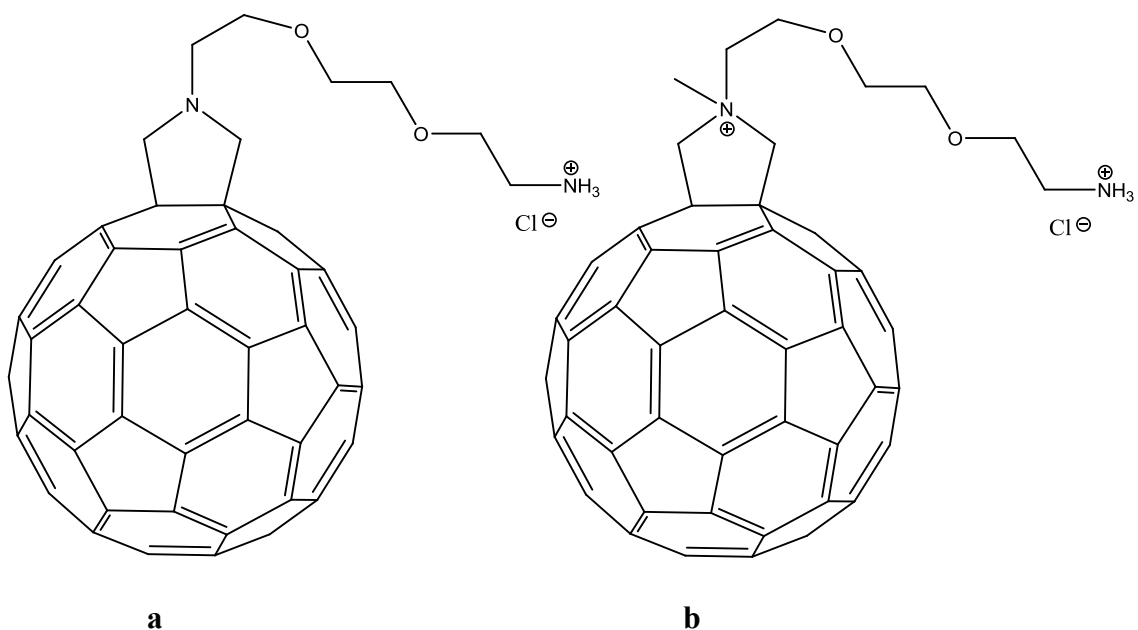


Fig. 44 Precursores de películas delgadas para la conversión de energía solar¹⁴⁵.

En particular, una solución de fulleropirrolidina en cloroformo y dimetil sulfóxido fue puesta sobre una superficie de agua, mientras la porfirina fue disuelta en la sub-fase acuosa. Evidencia de la efectiva interacción entre dos componentes en la inter fase aire-agua se obtuvo del análisis de capas promediando la presión superficial y el área por molécula en las curvas de Langmuir, el ángulo de Brewster y la espectroscopia UV-vis.

Los autores sugieren que este método representa una efectiva herramienta para la fabricación de dispositivos funcionales que contienen fullerenos y derivados macrocíclicos de éste con generación de corriente fotónica, así mismo fue reportada la preparación de películas delgadas de fulleropirrolidinas para celdas solares orgánicas^{146,147}; un nuevo enfoque apunta hacia la síntesis de derivados de fulleropirrolidina diseñados específicamente para ser usados en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos¹⁴⁸.

Entre los trabajos reportados con fulleropirrolidinas se encuentran, la construcción capa-capa de fullereno-porfirinas (Fig. 45) nanoestructuradas de alta calidad y electrodos robustos y fotoactivos¹⁴⁹. Otras aplicaciones de fulleropirrolidinas son las relacionadas con su capacidad de memoria¹⁵⁰ y litografía molecular¹⁵¹.

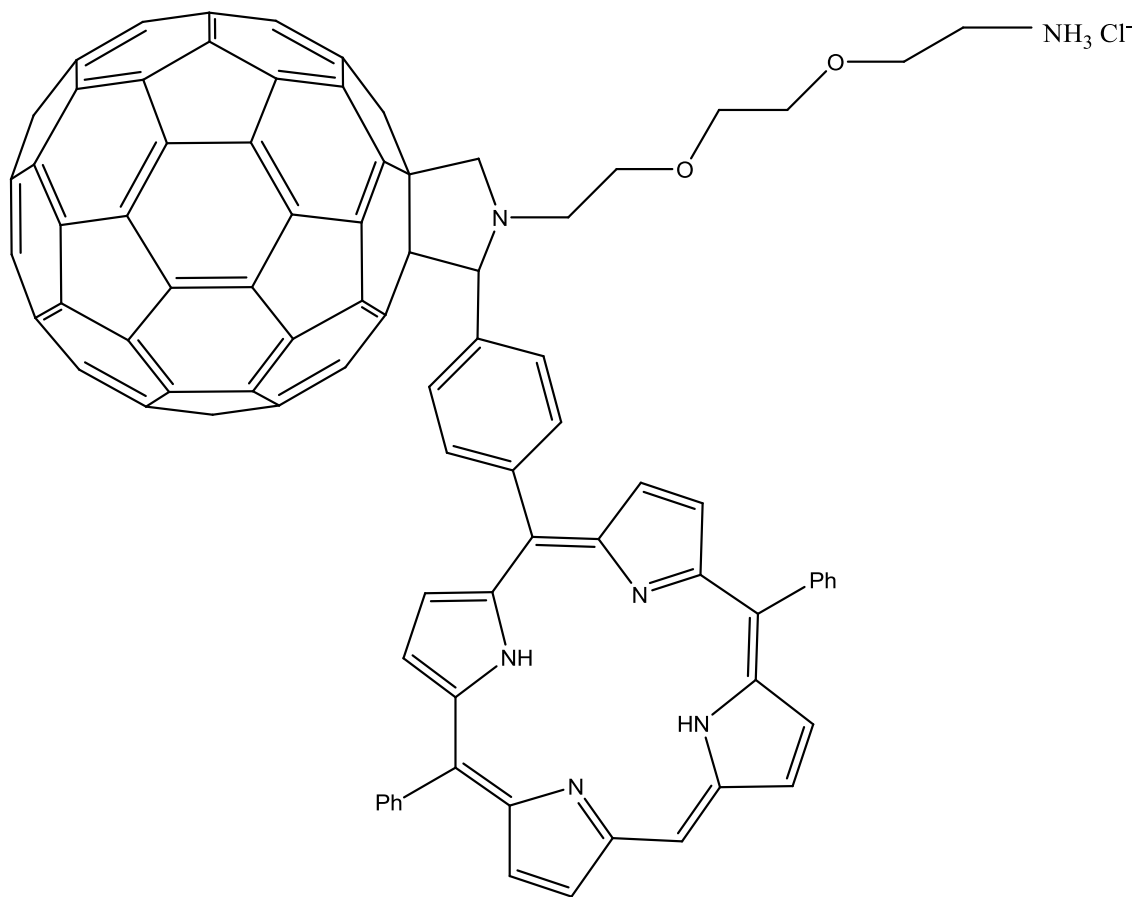
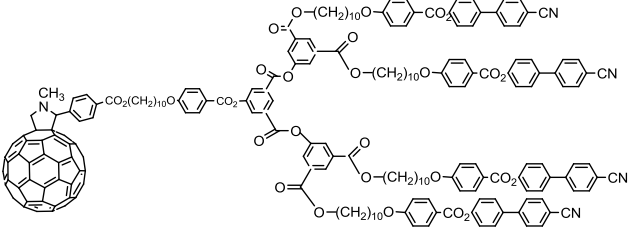
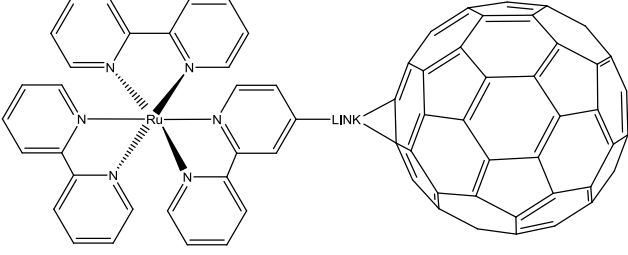
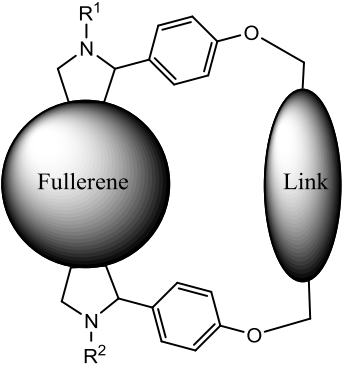
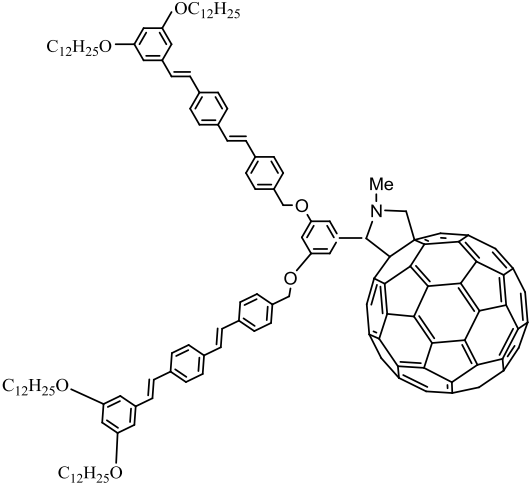
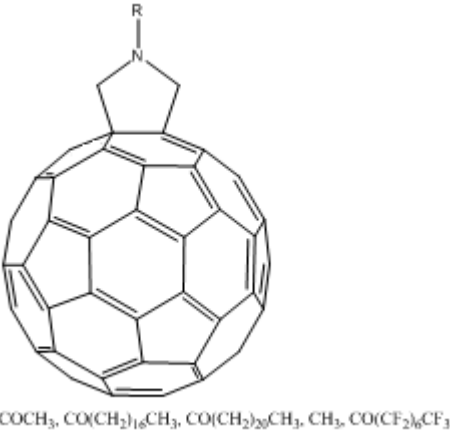


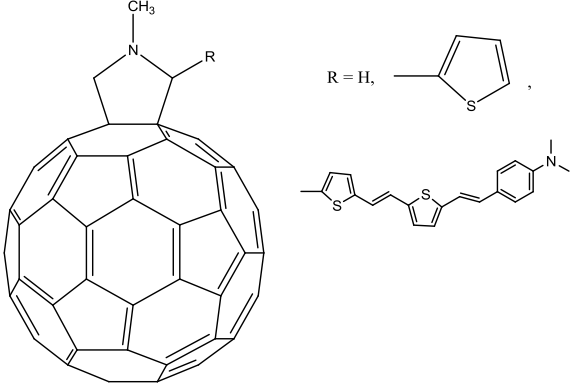
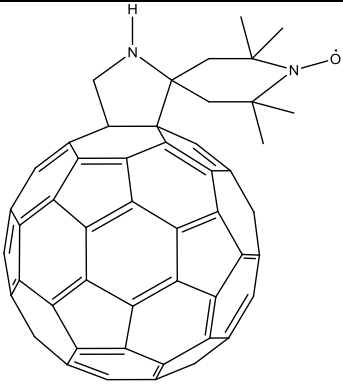
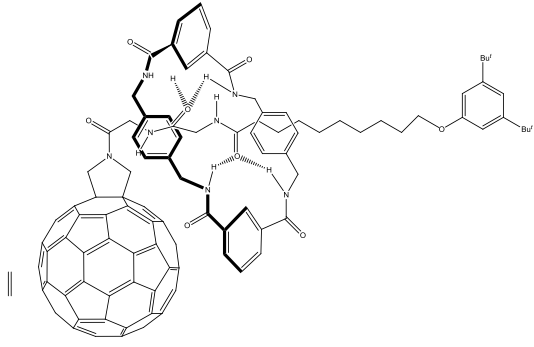
Fig. 45 Diada fullereno-porfirina, usada para la construcción de electrodos¹⁴⁹.

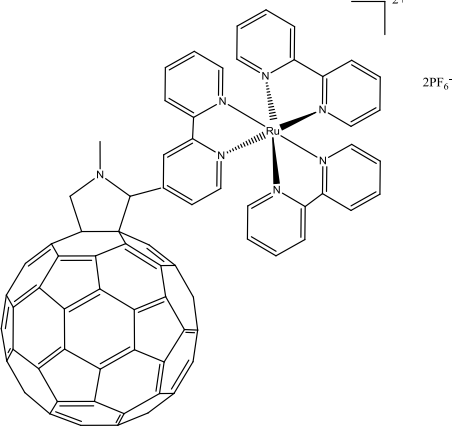
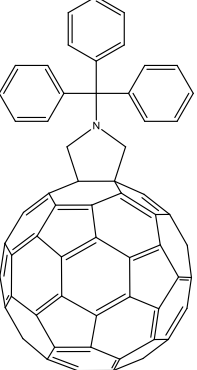
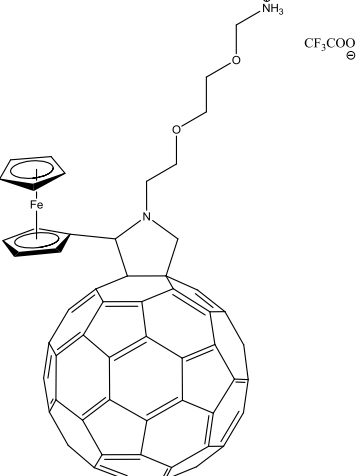
La Tabla II que se muestra a continuación muestra algunas aplicaciones de fulleropirrolidinas.

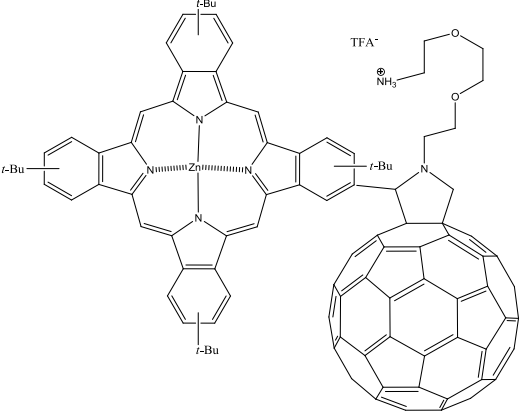
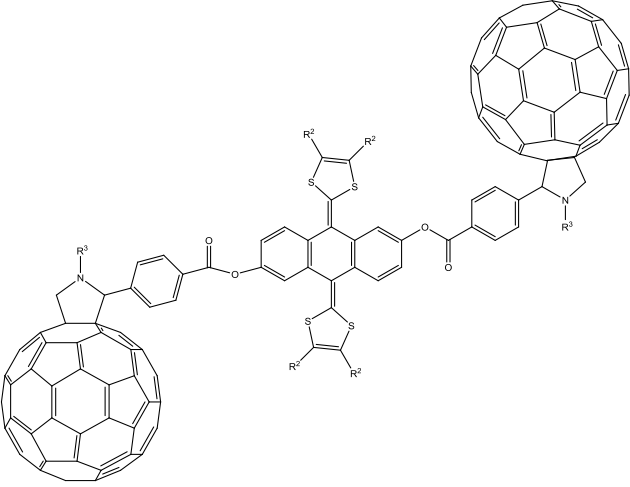
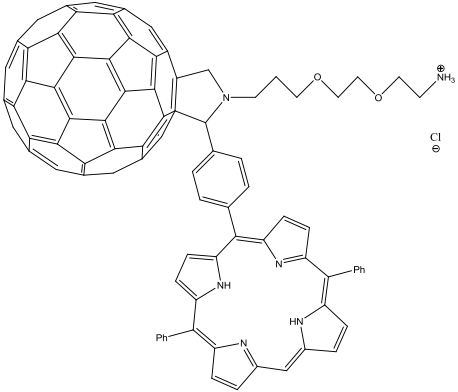
Tabla II. Aplicaciones de las fulleropirrolidinas.

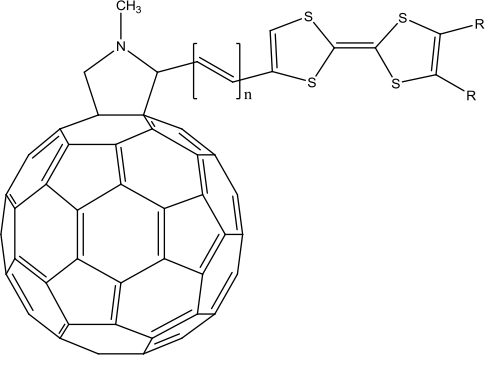
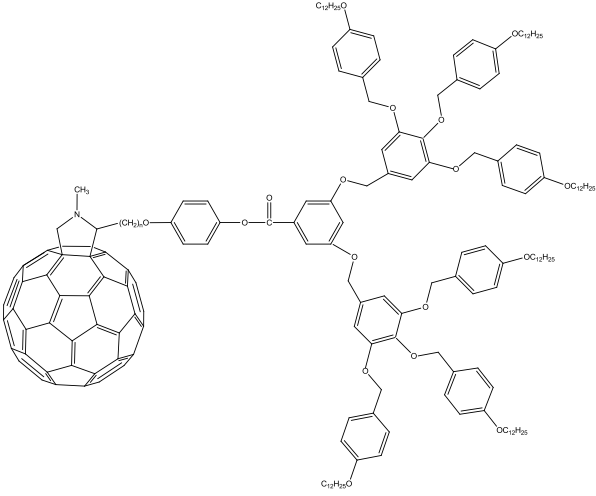
Estructura	Propiedades y/o características	Aplicaciones
	<p>Aumenta la solubilidad del C₆₀ en solventes orgánicos.</p>	<p>Reducción de corriente en circuitos eléctricos⁸².</p>
	<p>Absorbe en el rango del espectro visible.</p>	<p>Uso en celdas solares tipo Grätzel¹⁵².</p>
	<p>Absorbe en el rango del espectro visible (400-750 nm). Puede anclar dos, tres e incluso más bloques tales como piridina y polipiridina.</p>	<p>Síntesis selecta de fulleropirrolidinas bi-adheridas⁷¹.</p>

	<p>Transfiere energía rápidamente. No permite la transferencia electrónica aún en solventes polares.</p>	<p>Construcción de sistemas fotoactivos que contienen C_{60}^{153}.</p>
 <p>R = COCH₃, CO(CH₂)₁₆CH₃, CO(CH₂)₂₀CH₃, CH₃, CO(CF₂)₆CF₃</p>	<p>Es útil en la producción de capas mono moleculares.</p>	<p>Obtención de arquitecturas controladas tales como fullerenos coplanares¹⁵⁴.</p>
	<p>Puede decaer de su triplete a su estado base transfiriendo energía al O₂ para formar ¹O₂.</p>	<p>Dentro de la cavidad del VIH-P, puede contribuir a disminuir la complejidad del virus¹³³.</p>

	<p>Separa de forma intramolecular las cargas en solventes polares.</p>	<p>Desarrollo de materiales optoelectrónicos¹⁵⁵.</p>
	<p>Presenta gran habilidad de nutación en la espectroscopia 2D</p>	<p>Generación de dobletes y cuartetos foto excitados¹⁵⁶.</p>
	<p>El C₆₀ se comporta tanto como unidad inhibidora así como fotoactiva.</p>	<p>Sirve para llevar el ciclo de fullereno, cerrado de solventes no polares, a solventes polares¹⁰³.</p>

	<p>La estructura iónica es estable en el aire.</p>	<p>Incorporación dentro de complejos rutenio-piridina⁹⁵.</p>
	<p>Reacciona con grupos funcionales sobre proteínas</p>	<p>Preparación de N-6-[(biotinamido)-hexanoil]-3,4-fulleropirrolidina¹⁰⁸</p>
	<p>Se incorpora exitosamente en compuestos hidrofílicos u organofílicos por intercambio iónico o solución orgánica</p>	<p>Creación de un sistema híbrido donde el C₆₀ difiere de sus cristales o sus soluciones¹⁴².</p>

 <p>Chemical structure showing a zinc phthalocyanine complex with tert-butyl groups and a C₆₀ fullerene cage attached via a linker containing a tertiary amine and a polyether chain. The counterion is TFA⁻ and the cation is NH₃⁺.</p>	<p>Recombina las cargas rápidamente.</p>	<p>La transferencia electrónica beneficia la producción de nanotubos⁴⁶.</p>
 <p>Chemical structure showing a C₆₀ fullerene cage attached to a complex organic molecule containing thiophene rings and various substituents (R¹, R², R³).</p>	<p>Una rápida desactivación del C₆₀ foto excitado con un decaimiento dinámico, entre 570 y 340 ps.</p>	<p>Incremento en la solubilidad de la fracción fullereno⁵⁶.</p>
 <p>Chemical structure showing a C₆₀ fullerene cage attached to a complex organic molecule containing a porphyrin-like ring system and a polyether chain with a protonated tertiary amine (NH₃⁺) and a chloride counterion (Cl⁻).</p>	<p>Los nuevos electrodos dan lugar a un mejor aprovechamiento de la luz en las características visibles</p>	<p>Fabricación de electrodos de alta calidad, robustos y fotoactivos¹⁴⁹.</p>

	<p>Fulleropirrolidina es ligada covalentemente al tetrathiafulvaleno (TTF).</p>	<p>Creación de compuestos orgánicos donador-receptor. Creación de dispositivos electrónicos moleculares⁵³.</p>
	<p>Funcionaliza el C₆₀ con dendrímeros líquido-cristalinos que exhiben mesomorfismo</p>	<p>Aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas como por ejemplo, transportación electrónica en una dimensión⁸¹.</p>

Capítulo IV

Objetivos, metas e hipótesis.

4.1 Hipótesis.

Como ya se comentó en los capítulos anteriores es posible producir moléculas basadas en un alto porcentaje de fullereno, conocidas como fulleropirrolidinas.

Entonces se pueden obtener las nuevas fulleropirrolidinas mono adheridas:

- 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (1).
- 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (2).
- 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (3).
- 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (4).

Además, al sintetizar una molécula basada en un alto porcentaje en [60] fullereno se conservan propiedades de éste, tales como la respuesta a la luz ultravioleta-visible (UV-vis); más aún, debido a que la nueva molécula es ligeramente más pesada que el fullereno se produce una disminución en la frecuencias de excitación lo que se refleja en longitudes de onda mayores por lo que se espera que la respuesta al rango UVB-vis (320-280 nm) se corra hacia el rango UVA-vis (400-320 nm).

4.2 Objetivo general.

El objetivo general de la presente investigación fue:

La síntesis de nuevas fulleropirrolidinas mono-adheridas a partir de [60]fullereno y radicales aldehídos para lograr un corrimiento en la longitud de onda de respuesta ultravioleta en el fullereno a través de derivados del mismo y pasar de la respuesta en el rango UVB característica del C₆₀ hacia el rango UVA para aplicaciones como fotodetectores a específicas longitudes de onda.

4.3 Objetivos particulares.

4.3.1 Síntesis mediante el método de *Prato* de:

- 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (1).
- 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (2).
- 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (3).
- 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (4).

Metas de síntesis

- i) Obtener un rendimiento de síntesis mayor al 70% utilizando tiempos de calentamiento entre las 6 y las 10 horas y media para las cuatro fulleropirrolidinas.
- ii) Utilizar aldehídos de al menos dos compuestos aromáticos diferentes.

4.3.2 Cálculos computacionales del espectro UV-vis de:

- 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (1).
- 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (2).
- 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (3).
- 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (4).

Metas Computacionales.

- i) Conocer los campos electrostáticos de la materia prima para conocer las condiciones ideales de las reacciones en la producción de las fulleropirrolidinas
- ii) Predecir la respuesta UV-vis de los compuestos con la mayor precisión y el menor costo computacional posible.

4.3.3 Caracterización mediante espectroscopia de masas por desorción/ionización láser asistido por matriz con espejo iónico, MALDI-ReTOF-MS, de:

- 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (1).
- 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (2).
- 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (3).
- 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (4).

Metas de MALDI-ReTOF-MS.

- i) Verificar que se han obtenido las fulleropirrolidinas deseadas.
- ii) Verificar que los rendimientos de síntesis de cada una de las fulleropirrolidinas sean mayores al 90%.

4.3.4 Caracterización de la respuesta UV-visible por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) de:

- 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (1).
- 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (2).
- 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (3).
- 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (4).

Metas de respuesta UV-vis.

- i) Obtener respuestas a específicas longitudes de onda en el rango UVA-vis para cada una de las fulleropirrolidinas estudiadas.
- ii) Verificar un corrimiento en la longitud de onda de al menos un 5%. **¡Error! Marcador no definido.**

Capítulo V

Técnicas de análisis.

Las técnicas de análisis usadas en esta investigación fueron espectroscopia de masas mediante láser asistido por una matriz (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization- Time of Flight-Mass spectrometry) MALDI-TOF-MS y cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

5.1 Espectroscopia de masas, MALDI-TOF-MS.

Existen en la actualidad, dos tipos de MALDI-TOF-MS: 1) MALDI-TOF-MS Lineal y 2) MALDI-TOF-MS con Reflectrón (espejo iónico) o MALDI-RETOF-MS. Ambos tipos de MALDI trabajan siguiendo la relación:

$$K.E = zeEs \quad (1).$$

Donde:

K.E.es la energía cinética.

z es el número de cargas.

e es la carga del electrón, en Coulombs.

E es el campo eléctrico en N/C.

s es el largo de la región del campo eléctrico.

De acuerdo a la ecuación 1 los iones deben atravesar la región del campo eléctrico en un tiempo que depende de la relación: $\frac{m}{z} = \frac{\text{masa}}{\text{carga}}$, entonces con esta relación se puede determinar de qué tipo de material se trata.

Las figuras 46 y 47¹⁵⁷ son diagramas de sistemas MALDI-TOF donde la muestra está embebida en una matriz, generalmente ácida, de tal manera que al ser atacada por un láser se ioniza y recorre entonces una región que se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico en un tiempo determinado y relacionado con el cociente $\frac{m}{z}$.

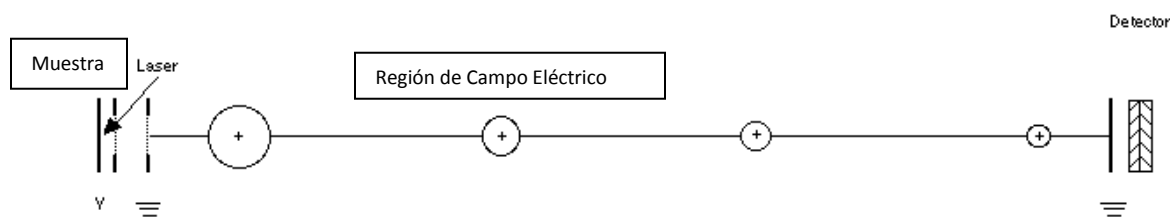


Fig. 46 MALDI-TOF-MS Lineal¹⁵⁷.

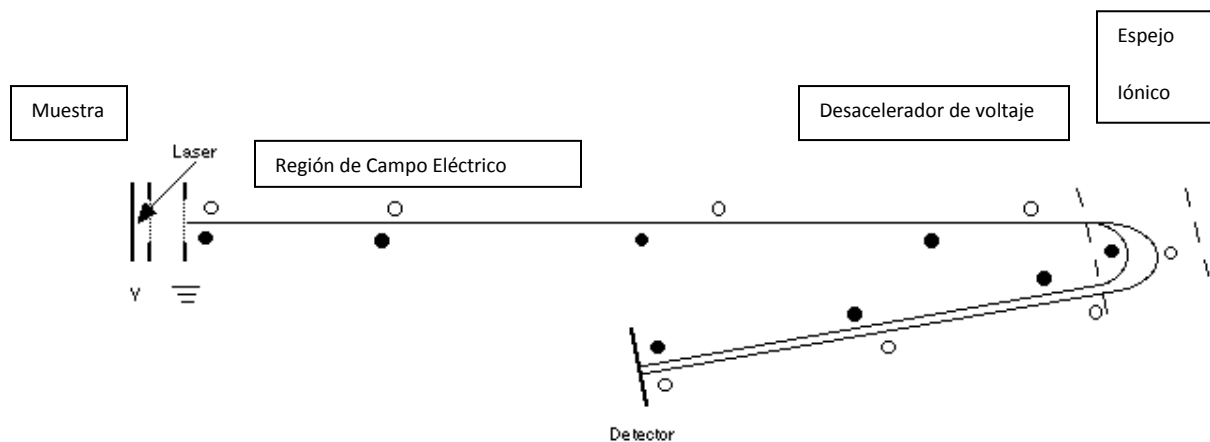


Fig. 47 MALDI-TOF-MS con reflectrón¹⁵⁷.

En esta investigación se utilizó un equipo de MALDI-TOF-MS con reflectrón (MALDI-ReTOF-MS) debido a que presenta la ventaja de que homogeniza los tiempos de vuelo de iones con la misma relación m/z pero pequeñas diferencias en sus respectivas energías cinéticas.

La Tabla III presenta las matrices ácidas más usadas en MALDI-TOF-MS.

Tabla III. Matrices utilizadas en la espectroscopia de masas MALDI-TOF-MS¹⁵⁸.

Matriz	Aplicaciones
Ácido 2,5- Dihidroxibenzoico (DHB)	Péptidos, proteínas, lípidos y oligosacáridos
Ácido 3,5-Dimetoxi-4-hidroxicinámico	Péptidos, proteínas y glicoproteínas
Ácido a-Ciano-4-hidroxicinámico (CHCA)	Péptidos, proteínas, lípidos y oligonucleótidos
Trans-2-[(2E)-3-(4-tert-Butilfenil)-2-metilprop-2-enilideno]-malononitrilo (DCTB)	Fullerenos y derivados de fullerenos

Como se observa en la Tabla III la matriz Trans-2-[(2E)-3-(4-tert-Butilfenil)-2-metilprop-2-enilideno]-malononitrilo (DCTB) se aplica para caracterizar fullerenos y sus derivados por lo que en este trabajo de investigación fue la utilizada.

Las Figuras 48 y 49 muestran espectros típicos de MALDI-TOF-MS lineal y MALDI-RETOF-MS respectivamente.

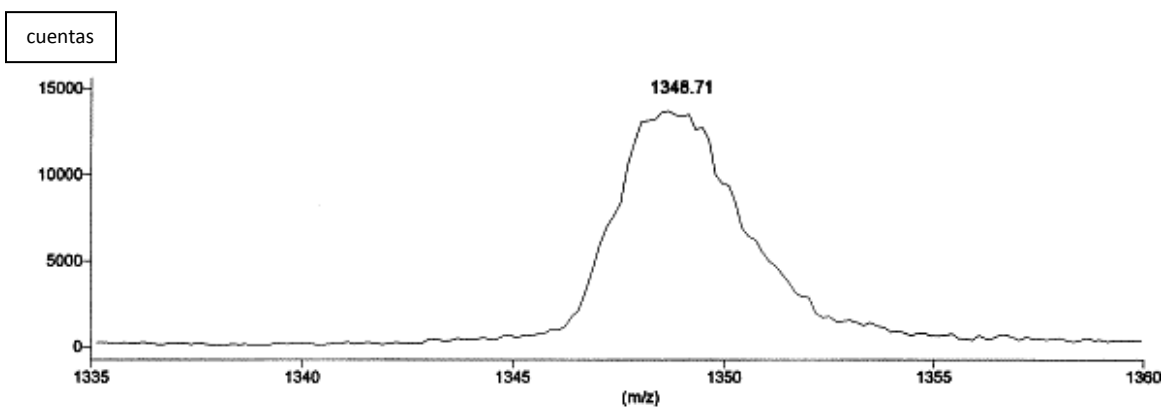


Fig. 48 Ejemplo de espectro para un MALDI-TOF-MS lineal¹⁵⁸

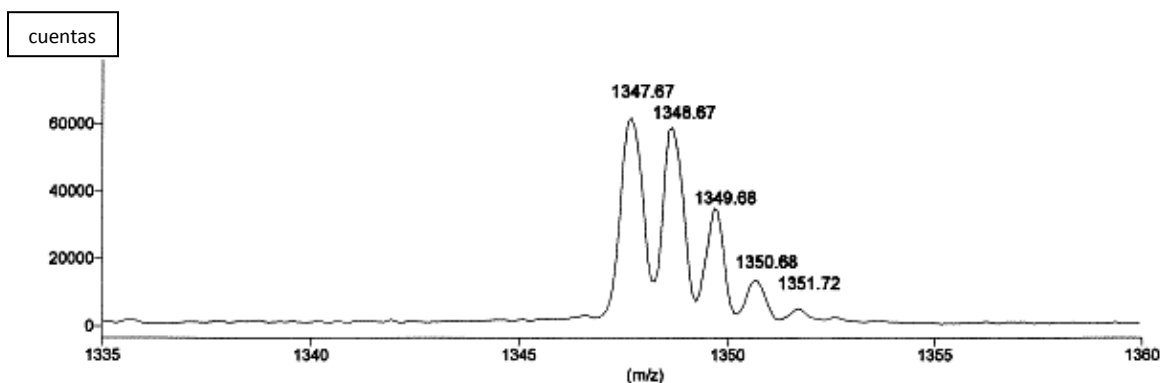


Fig. 49 Ejemplo de espectro para un MALDI-RETOF-MS¹⁵⁸.

5.2 Cromatografía líquida de alto rendimiento, HPLC.

En el análisis HPLC el compuesto pasa por una columna cromatográfica a través de la fase estacionaria mediante el bombeo de líquido (fase móvil) a alta presión. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que adelantan por la columna.

El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil.

El tiempo que tarda un compuesto en ser separado de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria¹⁵⁹.

Existen varias técnicas de cromatografía líquida como son: Fase normal (NP-HPLC), Fase reversa (RP-HPLC), Exclusión molecular, Intercambio iónico y Bioafinidad.

5.2.1 Cromatografía de fase normal.

La cromatografía de fase normal fue el primer tipo de sistema HPLC utilizado en el campo de la química, y se caracteriza por separar los compuestos en base a su polaridad. Esta técnica utiliza una fase estacionaria polar y una fase móvil no polar, y se utiliza cuando el compuesto de interés es bastante polar. El compuesto polar se asocia y es retenido por la fase estacionaria. La fuerza de adsorción aumenta a medida que aumenta la polaridad del compuesto y la interacción entre el compuesto polar y la fase estacionaria polar (en comparación a la fase móvil) aumenta el tiempo de retención.

5.2.2 Cromatografía de fase reversa.

La HPLC de fase reversa (RP-HPLC) consiste en una fase inmóvil no polar y una fase móvil de polaridad moderada. El tiempo de retención es mayor para las moléculas de naturaleza no polar, mientras que las moléculas de carácter polar se separan más rápidamente.

El tiempo de retención aumenta con la adición de disolvente polar a la fase móvil y disminuye con la introducción de disolventes no polares; sin embargo, aumenta con el área de superficie no polar que suele ser inversamente proporcional al tamaño del compuesto.

5.2.3 Cromatografía de exclusión molecular.

La cromatografía de exclusión molecular, también conocida como cromatografía por filtración en gel, separa las partículas de la muestra en función de su tamaño. Generalmente se trata de una cromatografía de baja resolución de forma que se suele utilizar en los pasos finales del proceso de purificación. También es muy útil para la determinación de la estructura terciaria y la estructura cuaternaria de proteínas.

La cromatografía de filtración molecular es un método de cromatografía en columna por el cual las moléculas se separan en solución según su peso molecular.

En esta cromatografía, la fase estacionaria consiste en largos polímeros entrecruzados que forman una red tridimensional porosa. En fines prácticos, las columnas se empaquetan con pequeñas partículas esféricas formadas por esos polímeros entrecruzados. En consecuencia, estas partículas son porosas, y el tamaño de los poros es tal que algunas moléculas (las demasiado grandes) no podrán ingresar a esos poros, en tanto que otras (las suficientemente pequeñas) podrán pasar libremente. Los poros quedan conectados formando una malla o red, lo cual determina una serie de caminos a ser recorridos por las moléculas que acceden al interior de esta.

5.2.4 Cromatografía de intercambio iónico.

En la cromatografía de intercambio iónico, la retención se basa en la atracción electrostática entre los iones en solución y las cargas inmovilizadas a la fase estacionaria. Los iones de la misma carga son excluidos mientras que los de carga opuesta son retenidos por la columna.

Un incremento en el pH reduce el tiempo de retención en las cromatografías de intercambio catiónico mientras que una disminución del pH reduce el tiempo de retención en las cromatografías de intercambio aniónico.

5.2.5 Cromatografía basada en bioafinidad.

Este tipo de cromatografía se basa en la capacidad de las sustancias biológicamente activas de formar complejos estables, específicos y reversibles. La formación de estos complejos implica la participación de fuerzas moleculares como las interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, interacciones dipolo-dipolo, interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno entre las partículas de la muestra y la fase estacionaria.

5.2.6 Diámetro interno.

Uno de los parámetros a considerar en una columna de HPLC es el diámetro interno de la misma ya que éste determina la cantidad de muestra que se puede cargar a la columna e influye en la sensibilidad de la misma. Las columnas de diámetro interno grande (>10 mm) se utilizan normalmente en la purificación de compuestos para su utilización posterior. En cambio, las columnas de diámetro interno entre 4-5 mm se caracterizan por el aumento a la sensibilidad y la minimización del consumo de disolventes. Estas columnas están asociadas a un detector UV-vis, lo que permite obtener la respuesta UV-vis de los compuestos separados por HPLC ya que una vez obtenido el tiempo de retención característico se puede aplicar una transformación de Fourier para obtener el espectro UV-vis y volver al espectro HPLC aplicando la anti-transformada de Fourier¹⁶⁰.

En esta investigación se utilizó un HPLC de fase normal ya que es suficiente para obtener los espectros UV-vis de derivados de fullereno.

Capítulo VI

Metodología de la investigación.

6.1 Cálculos computacionales.

Antes de realizar la experimentación de la presente tesis se llevaron a cabo cálculos computacionales con la finalidad de predecir los resultados experimentales que se podían esperar. Las simulaciones fueron hechas por el programa 'Materials Studio' operado en el módulo VAMP bajo las siguientes condiciones: Optimización geométrica con tolerancia SCF = 1×10^{-7} eV/átomo usando condiciones termodinámicas a una temperatura entre 300 y 350 K con un tamaño de paso de 10 K; Hamiltoniano AM1, spin RHF, CI: PEI, fuerza RMS = 0.04 kcal/mol/Å, máximo tamaño de paso = 0.2 Å, esquema de convergencia IIS, tolerancia SCF = 5×10^{-7} eV/átomo, máximo número de ciclos = 500, número de orbitales = 6 ignorando estados degenerados, régimen de solvatación: COSMO, solvente: etanol.

El método que sigue el módulo VAMP para realizar los cálculos químicos cuánticos es el método Hartree-Fock.

6.2 Materia prima.

La materia prima utilizada para la síntesis de las fulleropirrolidinas estudiadas se describe a continuación.

- Para la síntesis de la 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina se utilizó 12.4 mg de sarcoseno 99.8% de pureza marca Aldrich, 100 mg de C₆₀ con 99.9% de pureza marca Aldrich, 100 ml de tolueno 99.5% de pureza marca Aldrich y 15 µl de benzaldehído con pureza de 99.5% marca Buckyusa (eluyente de tolueno:hexano, con composición 5:1).
- Para la síntesis de la 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina se utilizó 12.4 mg de sarcoseno 99.8% de pureza marca Aldrich, 100 mg de C₆₀ con 99.9% de pureza marca Aldrich, 100 ml de tolueno 99.5% de pureza marca Aldrich y 26.3 mg 4-piperidina-1-ilbenzaldehído marca Aldrich con 99.5% de pureza (eluyente de tolueno:acetato de etilo, con composición 5:1).
- Para la síntesis de la 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina se utilizó 12.4 mg de sarcoseno 99.8% de pureza marca Aldrich, 100 mg de C₆₀ con 99.9% de pureza marca Aldrich, 100 ml de tolueno 99.5% de pureza marca Aldrich y 15 µl 4-fluorobenzaldehído con 99.5% de pureza marca Buckyusa (eluyente, tolueno:acetato de etilo, con composición 5:3).
- Para la síntesis de la 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina se utilizó 12.4 mg de sarcoseno 99.8% de pureza marca Aldrich, 100 mg de C₆₀ con 99.9% de pureza marca Aldrich, 100 ml de tolueno 99.5% de pureza marca Aldrich y 24 mg de 2-hidroxi-1-naftaldehído con pureza del 99.9% marca Buckyusa (eluyente de tolueno).

6.3 Método de síntesis.

El método que se usó para la síntesis de las fulleropirrolidinas es la ciclo adición 1,3-dipolar de la azometina (reactivo intermediario generado *in situ* debido a la descarboxilación de sales iónicas formadas como resultado de la condensación de α -aminoácidos con aldehídos) al fullereno C_{60} (reacción de *Prato*) la cual se favorece de la hibridación intermediaria entre sp^2 y sp^3 del C_{60} para crear un enlace covalente entre el anillo pirrolidínico y el fullereno, siguiendo el principio de la reacción de *Prato* una vez creada la fulleropirrolidina ésta se enlazó con los radicales aldehídos.

Se hicieron pruebas a diferentes tiempos de calentamiento que fueron desde las 6 hasta las 10 horas y media con incrementos de media hora entre cada experimento y después de analizar los beneficios de calentar en cada uno de los tiempos de prueba se tomaron las 8 horas como el tiempo que daba mejores resultados para la monoación de las fulleropirrolidinas, por este motivo la metodología descrita a continuación se basa en el tiempo de 8 horas de calentamiento de cada mezcla:

Se preparó una solución de 100 mg de C_{60} (densidad de 1.66 g/cm^3) en 100 ml de tolueno, agitando a 320 rpm durante 1 hora en un agitador-calentador Heidolph modelo MR 3001 (Fig. 50), después se filtra la solución para asegurar que el fullereno se ha disuelto en el tolueno.



Fig. 50 Preparación de la solución C[60] en tolueno.

Una vez obtenida la solución (C_{60} en tolueno), se pone a calentar una muestra de sarcoseno (12.4 mg, masa molar 89 g/mol, $C_3H_7NO_2$) + solución (C_{60} en tolueno) + aldehído.

Cada mezcla se calentó por un periodo de 8 horas a una temperatura de $110^\circ C$ utilizando una corriente de agua en la parte de arriba del frasco para evitar la evaporación del tolueno y provocar la condensación del sarcoseno, cada 2 horas se tomaba un poco de la reacción mediante un capilar de vidrio para ponerla sobre una laminilla de aluminio cubierta con gel de silicón 60 F₂₅₄ y colocar esto dentro de un líquido de arrastre (eluyente) hasta que dos puntos fueron suficientemente intensos sobre la laminilla, de los cuales uno se debe al C_{60} que no reaccionó y el otro, se presume, contiene la fulleropirrolidina; después de eso se espera a que la muestra tome la temperatura ambiente y entonces se le agrega un poco de polvo de silicón (entre 6 y 7 gramos de silicón) y se pone en un rotavapor modelo R II de la marca BUCHI a una temperatura de $40^\circ C$ a una velocidad de rotación de 2 revoluciones por segundo.

Una vez liberada la mezcla del tolueno queda solo la parte sólida, entonces se prepara una columna cromatográfica de la siguiente forma: se llena la columna con una mezcla tolueno más silicón entre 2 hojas de papel filtro y se succiona aire a presión para extraer el tolueno y dejar solo el silicón, después de eso se pone la muestra cubierta con otro filtro y luego se agrega el líquido de arrastre y se succiona aire a presión de nuevo para comenzar la separación de los elementos (Fig. 51), obteniéndose varias fracciones de la mezcla inicial, una de las cuales se presume contiene el producto deseado.



Fig. 51 Columna cromatográfica para la separación de la mezcla.

Una vez obtenido el producto (Fig. 52) se procede a hacer un análisis por espectroscopia de masas utilizando un láser asistido por una matriz para la desorción-ionización tomando en cuenta el tiempo de vuelo y equipado con espejo iónico, Reflectron-MALDI-TOF-MS, para verificar cual de las fracciones contiene el producto.



Fig. 52 Obtención del producto en la columna de cromatografía.

Las muestras obtenidas fueron analizadas por MALDI-RETOF-MS y el siguiente paso fue llevar la fracción que contiene a la fulleropirrolidina a un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento, HPLC, con las siguientes características: Agilent 1100 series modelo G1379A DEGASSER serial # JP40719461, λ de 360 nm, donde se obtienen los resultados del espectro UV para la fulleropirrolidina.

Capítulo VII

Resultados y Discusión.

7.1 Resultados de los cálculos computacionales.

Se realizaron cálculos computacionales para determinar las propiedades físico-químicas de un compuesto, para esto se necesita conocer el estado base del compuesto y al intentar encontrar el estado base de un sistema, se necesita determinar los estados propios del Hamiltoniano del mismo y las energías asociadas con éstos, de tal manera que el problema de localizar los estados base de un sistema se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \Psi(t, \vec{r}) + V(\vec{r}, t) \Psi(t, \vec{r}) \quad (2).$$

Donde:

$\vec{\nabla}^2$ es el operador Laplaciano.

$\psi(t, \vec{r})$ es la función de onda dependiente del tiempo, t, y de la posición, \vec{r} .

$V(t, \vec{r})$ es el potencial dependiente del tiempo, t, y de la posición, \vec{r} .

El método utilizado en esta investigación para resolver la ecuación 2 es el método de campo auto-consistente (SCF) también llamado Hartree-Fock.

7.1.1 Construcción de la solución a la ecuación de Schrödinger.

Para construir la solución a la ecuación de Schrödinger lo que se hace se puede resumir básicamente en 5 pasos¹⁶¹:

Paso 1.- Se inicia con un conjunto de ecuaciones de onda y se construye la densidad de estados propios.

Paso 2.- Se construyen el potencial de la densidad y por lo tanto el Hamiltoniano.

Paso 3.- Se obtienen nuevos estados propios del sistema mediante la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano.

Paso 4.- Se construye una nueva densidad de estados propios y por ende, un nuevo Hamiltoniano.

Paso 5.- Se repiten los pasos 2 a 4 hasta que el Hamiltoniano de la iteración 'n+1' sea igual al Hamiltoniano de la iteración 'n' o la diferencia esté dentro de la tolerancia SCF preestablecida.

El diagrama de flujo de la Fig. 53 presenta cómo se construye la solución a la ecuación1.

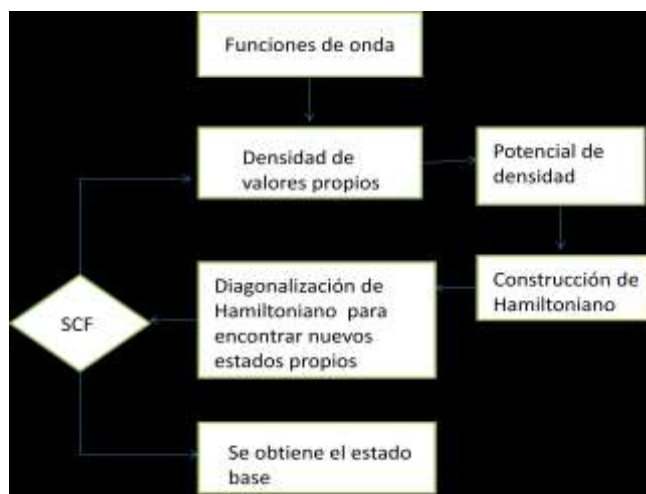


Fig. 53 Construcción de la solución a la ecuación de Schrödinger.

La construcción de la solución a la ecuación de Schrödinger apegada estrictamente a esta metodología arroja como resultado todos los estados propios posibles del sistema sin embargo el tiempo de cómputo que se requiere es alto y por el principio de exclusión de Pauli solo menos del 1 % de los estados obtenidos de esta forma están realmente ocupados. Sin embargo, el operador de energía cinética es diagonal en el espacio recíproco y el potencial Hartree-Fock es diagonal en el espacio real lo que permite usar el método Hartree-Fock como una buena aproximación de la realidad y ahorra mucho tiempo de cómputo ya que para N electrones se requieren solo N estados propios y se aprovecha la diagonalización indirecta del Hamiltoniano para obtener los N estados propios de menor energía.

7.1.2 Hartree-Fock para moléculas cerradas.

Si se considera un sistema con un número par de electrones, $N = 2n$, ya que esto se observa en la mayoría de los estados base, en moléculas estables y en sistemas periódicos, la función de onda tiene la forma¹⁶²:

$$\Phi_{\text{SCF}} = |\phi_1\phi_1\phi_2\phi_2 \dots \phi_n\phi_n| \quad (3).$$

Donde n orbitales (espaciales) ϕ_i están ocupados por dos electrones cada uno, uno con spin α (arriba) y otro con spin β (abajo). Esta función de onda es una buena aproximación al Hamiltoniano de N electrones.

Los orbitales ϕ_i que están ocupados en Φ_{SCF} tienden a ser desconocidos, pero tienen que ser determinados. Una opción podrían ser las funciones propias del Hamiltoniano, h , de una partícula pero esto significa despreciar la repulsión electrón-electrón y eso conlleva a una pobre aproximación. Para determinar un conjunto razonable de orbitales se tiene que aplicar el principio de variación a la función de onda (3) y variar los valores esperados de energía en función de los orbitales ocupados. La ecuación para calcular estos valores esperados es:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^n 2\langle i | h | i \rangle + \sum_{i,j=1}^n [2\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle] \quad (4).$$

Donde:

$\langle i | h | i \rangle$ es el valor esperado para el i -ésimo orbital ocupado.

$\langle ii | jj \rangle$ representa la interacción entre el i -ésimo y j -ésimo orbital ocupado.

La ecuación 4 es válida solo si los orbitales ocupados forman un conjunto ortonormal lo que significa que los valores esperados de energía tienen que variar bajo la restricción que los orbitales permanezcan ortonormales durante la variación.

Para lograr cumplir con esta restricción se utiliza el método de multiplicadores de Lagrange, por lo que se tiene que buscar el mínimo de energía para un funcional de la forma:

$$L[\phi] = \sum_{i=1}^n 2\langle i | h | i \rangle + \sum_{i,j=1}^n [2\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle] - \sum_{i,j=1}^n 2\lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (5).$$

Donde:

λ_{ij} Representa los multiplicadores de Lagrange, los cuales son desconocidos.

La ecuación 5 se puede simplificar debido a que la función de onda, Φ_{SCF} es invariante con respecto a las transformaciones de orbitales ocupados ya que éstas son unitarias porque deben cumplir el requisito de ortonormalidad, entonces se puede aprovechar la libertad de Φ_{SCF} para encontrar la matriz de multiplicadores de Lagrange, si se denotan los elementos diagonales de la matriz de multiplicadores como ε_i y se introduce el operador Fock:

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j) \tag{6}.$$

Donde:

J_j y K_j son los operadores de Coulomb y el operador de intercambios respectivamente.

Se llega a la ecuación Hartree-Fock:

$$F\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \tag{7}.$$

Debido a que el Hamiltoniano, h , es un operador diferencial y el operador de Coulomb (J_j) y el operador de intercambios (K_j) son operadores integrales, la ecuación Hartree-Fock es intrínsecamente una ecuación integro-diferencial cuyas tres principales propiedades son:

Primero: La ecuación 7 es similar a la ecuación 2 solo que desecha los orbitales desocupados por lo que resolver ecuación 7 es computacionalmente más económico que resolver directamente la ecuación 2 y se obtiene una muy buena aproximación.

Segundo: Debido a que los operadores de Coulomb y de intercambios dentro del operador Fock tienen que ser construidos de acuerdo a los orbitales y éstos a su vez se obtienen de la solución de la ecuación 7, se requiere introducir las coordenadas espaciales iniciales para los electrones y de esta forma iniciar el esquema iterativo, el cual debe operar de la forma mostrada en el diagrama de flujo de la Fig. 53.

Tercero: Una vez que se resuelve la ecuación 7 para los N electrones y que han sido obtenidos los orbitales ocupados por los N electrones, se está en condiciones de obtener las energías E_{SCF} dadas por:

$$E_{SCF} = \sum_i^n (\langle i|h|i \rangle + \varepsilon_i) \quad (8).$$

7.1.3 Potenciales electrostáticos.

Fueron obtenidos los potenciales electrostáticos para el fullereno C_{60} (Fig. 54), benceno (Fig. 55) y naftaleno (Fig. 56) respectivamente como resultado de la teoría Hartree-Fock.

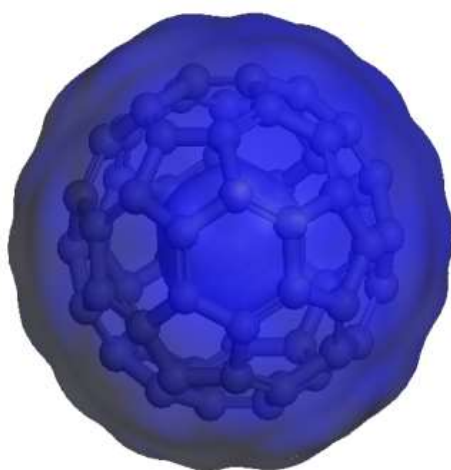


Fig. 54 Campo electrostático del $C[60]$ (positivo)¹⁶³.

Como se puede apreciar electrostáticamente el fullereno es completamente positivo por lo que presentará atracción electrostática con cualquier material que contenga una porción de campo electrostático negativo, además de la predisposición que presenta el C₆₀ para formar enlaces covalentes debido al tipo de hibridación que presentan sus electrones.

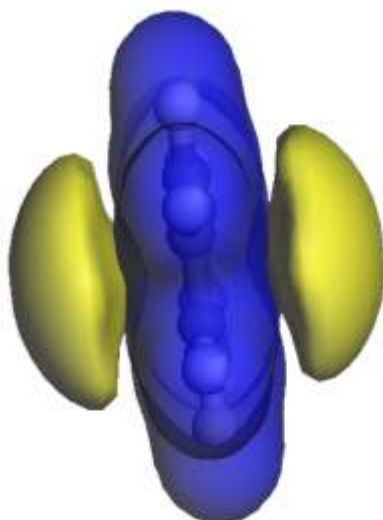


Fig. 55 Campo electrostático del benceno (azul positivo, amarillo negativo)¹⁶³.

Debido a la hibridación sp^2 que predomina en los átomos de carbono del benceno y a la componente negativa de su campo electrostático existe una muy alta probabilidad de formar moléculas uniendo al C₆₀ con el benceno razón por la cual en este trabajo se optó por sintetizar fulleropirrolidinas basadas en benceno.

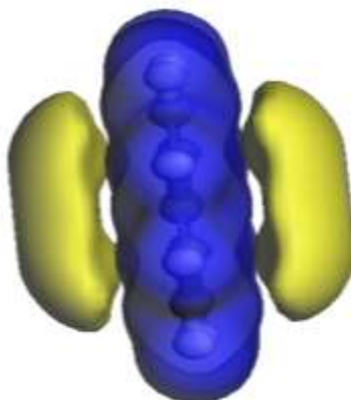


Fig. 56 Campo electrostático del naftaleno (azul positivo, amarillo negativo)¹⁶³.

Como se puede apreciar el naftaleno, como el benceno, posee una componente negativa de su campo electrostático por lo que también es de esperarse que pueda lograr un enlace con el fullereno.

Los campos electrostáticos del C_{60} , benceno y naftaleno fueron de una importancia relevante ya que determinaron que existe atracción electrostática entre C_{60} y benceno y entre fullereno y el naftaleno, lo cual permite utilizar estos materiales como materia prima para llevar a cabo las reacciones mediante el método de *Prato* para la síntesis de cuatro nuevas fulleropirrolidinas:

- 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (**1**).
- 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (**2**).
- 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (**3**).
- 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (**4**).

7.1.4 Propiedades físicas.

Aunque los resultados computacionales para los campos electrostáticos fueron favorables para la producción de fulleropirrolidinas,

se debió hacer la consideración de que el método de *Prato* utiliza materiales aldehídos, por esta razón se procedió a hacer cálculos computacionales para fulleropirrolidinas basadas en benzaldehído y naftaldehído y los resultados son mostrados en las tablas IV, V, VI y VII para los compuestos 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (**1**), 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (**2**), 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (**3**) y 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (**4**), respectivamente.

Para las cuatro fulleropirrolidinas los resultados teóricos arrojan una gran cantidad de estados excitados sin embargo, recuérdese que el tema medular de esta investigación está en el rango UVA, es decir (320-400 nm) por lo que estas tablas son resumidas de las originales.

Cabe señalar que lo más relevante para esta investigación se encuentra en la zona UVA donde se presenten las mayores oscilaciones ya que esto indica una mayor respuesta del compuesto a esa energía determinada.

En la tabla IV existen varios estados excitados pero solo se marcan los estados excitados de mayor interés debido a que sus longitudes de onda se encuentran en el rango del ultravioleta-A (400-320 nm), también puede apreciarse que el estado con mayor respuesta a la energía de excitación es el estado excitado 17 el cual absorbe una longitud de onda de 357.9 nm correspondiente a una energía de 3.464 eV.

Tabla IV. Resultados computacionales para 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (**1**)¹⁶⁴.

Estado base	Estado excitado	Energías [eV]	Longitud de onda, λ , [nm]	Momento dipolar	Oscilaciones
				r	
1	5	2.992	414.4	0.487	0.062
1	7	3.017	411	0.056	0.001
1	16	3.442	360.2	0.109	0.004
1	17	3.464	357.9	0.191	0.011
1	18	3.545	349.7	0.111	0.004

En la tabla V existen varios estados excitados pero solo se marcan los estados excitados de mayor interés debido a que sus longitudes de onda se encuentran en el rango del ultravioleta-A (400-320 nm), también puede apreciarse que el estado con mayor respuesta a la energía de excitación es el estado excitado 11 el cual absorbe una longitud de onda de 357 nm correspondiente a una energía de 3.472 eV.

Tabla V. Resultados computacionales para 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (2)¹⁶⁴.

Estado base	Estado excitado	Energías [eV]	Longitud de onda, λ , [nm]	Momento dipolar $ r $	Oscilaciones
1	9	2.891	428.8	0.128	0.004
1	11	3.472	357	0.059	0.003
1	15	3.652	339.5	0.097	0.002
1	32	5.132	241.7	0.057	0.001
1	55	6.007	206.4	0.039	0.001

En la tabla VI existen varios estados excitados pero solo se marcan los estados excitados de mayor interés debido a que sus longitudes de onda se encuentran en el rango del ultravioleta-A (400-320 nm), también puede apreciarse que el estado con mayor respuesta a la energía de excitación es el estado excitado 19 el cual absorbe una longitud de onda de 361.3 nm correspondiente a una energía de 3.434 eV.

Tabla VI. Propiedades físicas calculadas para 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina**(3)**¹⁶⁴.

Estado base	Estado excitado	Energías [eV]	Longitud de onda, λ , [nm]	Momento dipolar r	Oscilaciones
1	15	2.951	420.1	0.091	0.002
1	17	3.101	399.8	0.069	0.001
1	19	3.434	361.3	0.033	0.003
1	22	5.17	239.8	0.05	0.001
1	23	5.983	207.2	0.037	0.001
1	24	6.344	195.4	0.05	0.001

En la tabla VII existen varios estados excitados pero solo se marcan los estados excitados de mayor interés debido a que sus longitudes de onda se encuentran en el rango del ultravioleta-A (400-320 nm), también puede apreciarse que el estado con mayor respuesta a la energía de excitación es el estado excitado 11 el cual absorbe una longitud de onda de 359.8 nm correspondiente a una energía de 3.446 eV.

Tabla VII. Propiedades físicas calculadas para 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (**4**)¹⁶⁴.

Estado base	Estado excitado	Energías [eV]	Longitud de onda, λ , [nm]	Momento dipolar r	Oscilaciones
1	6	3.062	404.9	0.146	0.006
1	11	3.446	359.8	0.109	0.004
1	12	3.47	357.3	0.094	0.003
1	13	3.582	346.2	0.056	0.001
1	15	4.222	293.7	0.037	0.001
1	17	4.418	280.6	0.053	0.001

7.2 Resultados experimentales.

Como se ha mencionado anteriormente, el método de síntesis para obtener 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (**1**), 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (**2**), 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (**3**) y 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (**4**) fue la reacción de *Prato* y los rendimientos que se obtuvieron considerando únicamente la variable tiempo de calentamiento se presentan en las tablas VIII, IX, X y XI para los compuestos **1-4** respectivamente.

Tabla VIII Rendimientos obtenidos para la 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina.

Tiempo en horas	Rendimiento en porcentaje
6	75
6.5	87
7	93
7.5	97
8	100

Como se observa en la tabla VIII, el compuesto **1** fue sintetizado con un rendimiento del 100% a las 8 horas de calentamiento por lo que no fue necesario seguir variando el tiempo de calentamiento para este compuesto.

Tabla IX Rendimientos obtenidos para la 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina.

Tiempo en horas	Rendimiento en porcentaje
6	62
6.5	71
7	83
7.5	91
8	99
8.5	99
9	99

En la tabla IX se aprecia que a las 8, a las 8.5 y a las 9 horas de calentamiento el rendimiento es el mismo por lo que se decidió hacer el análisis a 8 horas de calentamiento ya que es menos costoso energéticamente.

Tabla X Rendimientos obtenidos para la 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina.

Tiempo en horas.	Rendimiento en porcentaje.
6	55
6.5	64
7	68
7.5	75
8	80
8.5	80
9	80
9.5	80
10	81
10.5	81

En la tabla X se puede ver que existe todavía oportunidad de aumentar el rendimiento, sin embargo dos horas de calentamiento después de las 8 horas ofrecen solamente un uno por ciento más de rendimiento por lo que al evaluar la relación costo-beneficio se optó por realizar el análisis a un tiempo de calentamiento de 8 horas.

Tabla XI Rendimientos obtenidos para la 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (4).

Tiempo en horas.	Rendimiento en porcentaje.
6	Cero
6.5	Cero
7	3
7.5	4
8	9
8.5	9
9	9
9.5	9
10	9
10.5	9

En la tabla XI queda claro que la mejor opción en cuanto a tiempo de calentamiento son las 8 horas, por lo que el análisis de la obtención de este compuesto así como el de las otras tres fulleropirrolidinas fue hecho utilizando un tiempo de calentamiento de 8 horas.

7.3 Fulleropirrolidinas obtenidas.

Las figuras 57, 58, 59 y 60 muestran las reacciones que se llevaron a cabo y las fulleropirrolidinas que se obtuvieron como producto de estas reacciones.

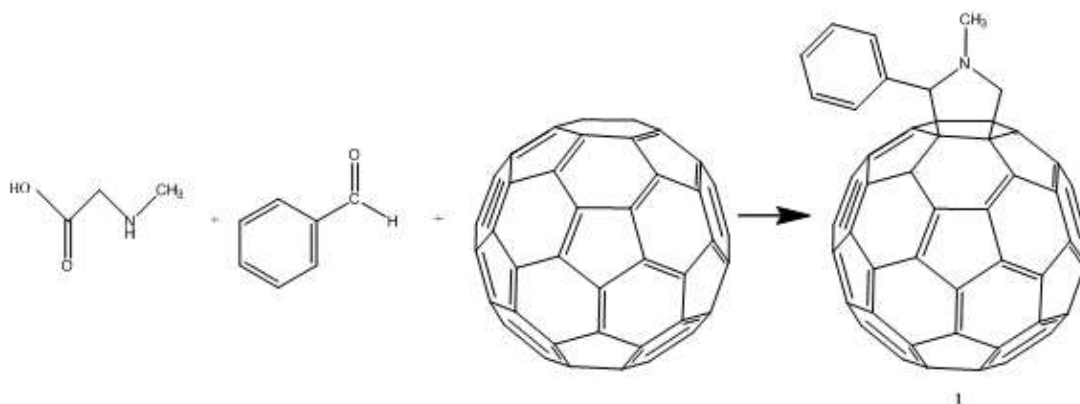


Fig. 57 Síntesis de 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (1).

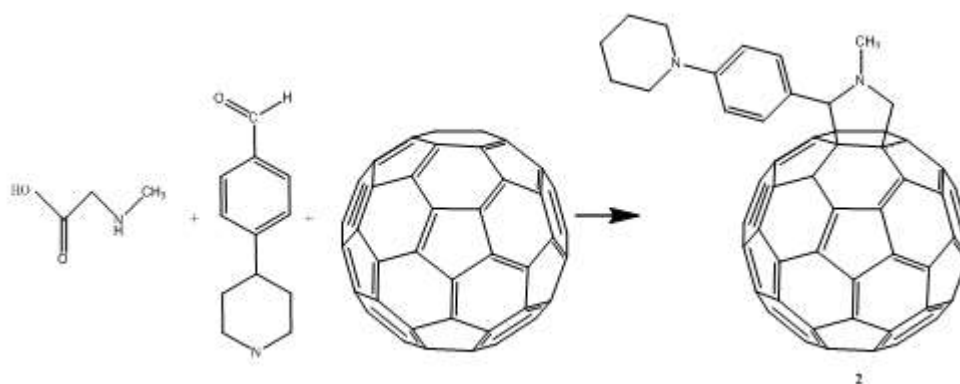


Fig. 58 Síntesis de 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (2)

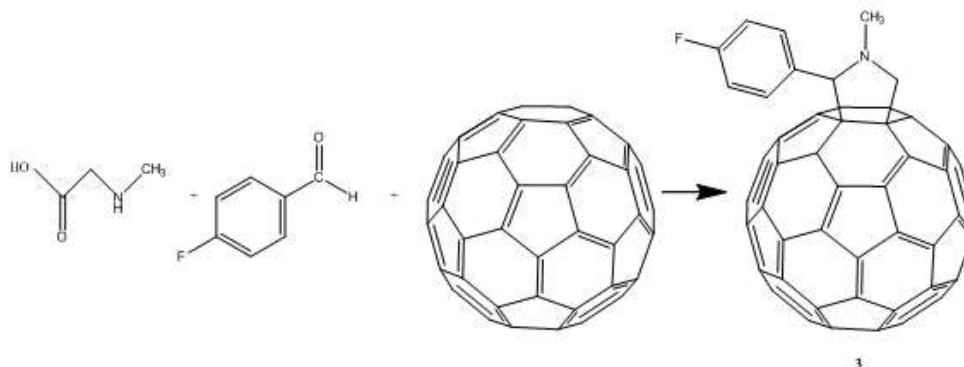


Fig. 59 Síntesis de 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (3).

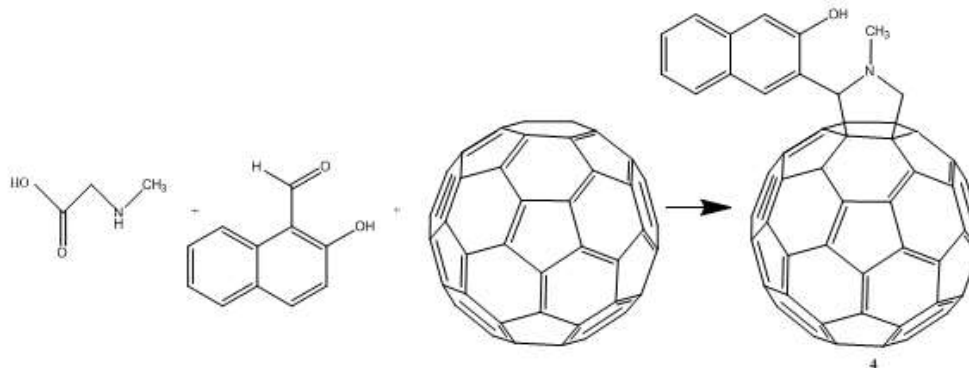


Fig. 60 Síntesis de 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropyrrolidina (**4**).

El análisis elemental de las fulleropyrrolidinas revela que todas las fulleropyrrolidinas contienen más del 95% de átomos de carbono lo cual refuerza la hipótesis de que las fulleropyrrolidinas presentarán propiedades parecidas a las del fullereno.

7.4 Resultados del análisis MALDI-RETOF-MS.

Al obtener las fulleropyrrolidinas mediante el método de síntesis de *Prato* se procedió a validarlas con MALDI-RETOF-MS, obteniéndose los resultados mostrados en las figuras 61, 62, 63 y 64 para los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** respectivamente correspondientes a los tiempos de calentamiento de 8 horas.

En la figura 61 se observa un rendimiento del 100% para el compuesto **1** lo cual es sumamente satisfactorio para esta investigación y demuestra que el método de *Prato* funciona para la síntesis de fulleropyrrolidinas a base de compuestos aromáticos.

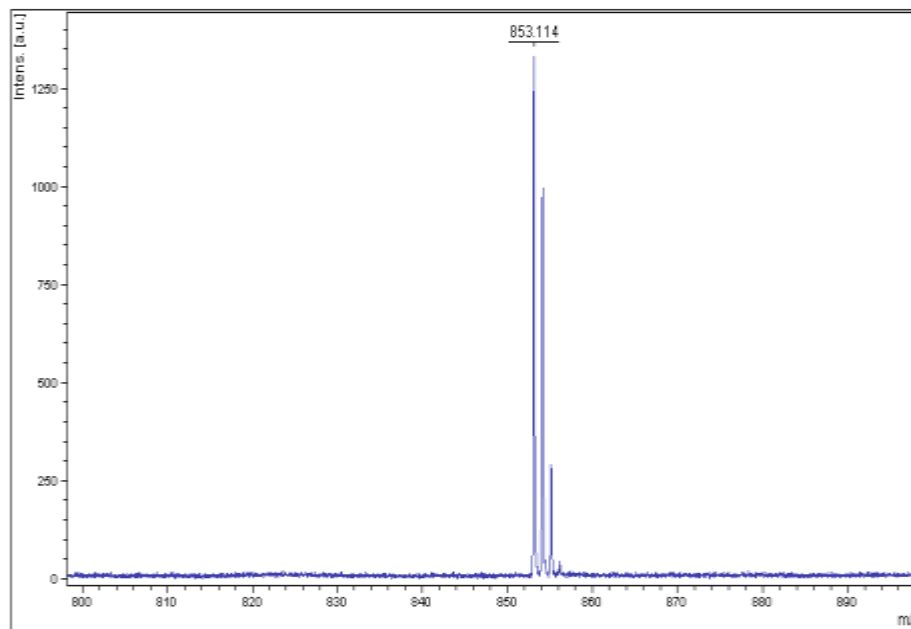


Fig. 61 Espectro MALDI-RETOF-MS para 1-metil-2-fenilfulleropyrrolidina (**1**)¹⁶⁴.

En la figura 62 se ve un rendimiento de un 99% el cual es excelente y ratifica a la cicloadición dipolar como un método efectivo de síntesis de derivados de fullereno y demuestra que las interacciones cinéticas entre los iones del fullereno y la fulleropyrrolidinas son fuertes ya que no aparece el pico del C_{60} ionizado lo que indica que la molécula tuvo una fragmentación mínima, por ionización.

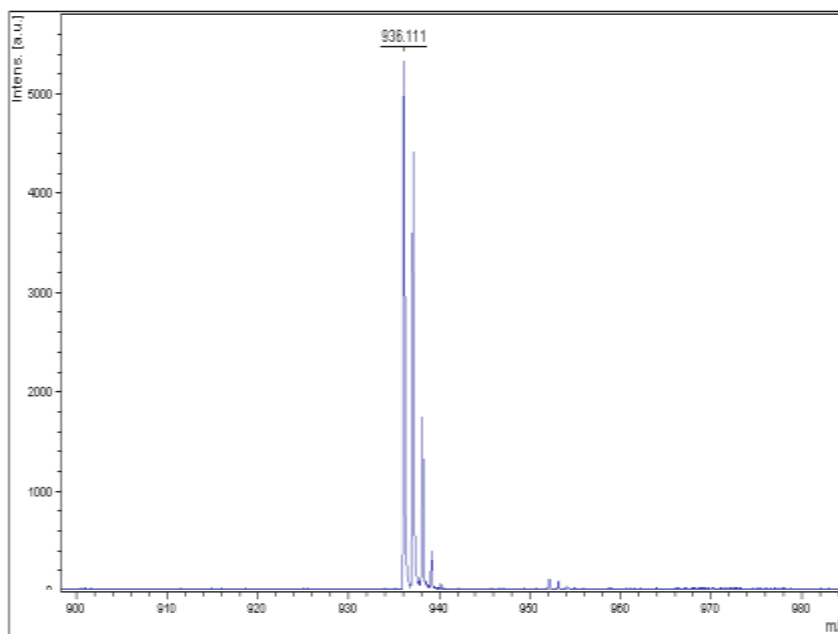


Fig. 62 Espectro MALDI-RETOF-MS para el 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina (**2**)¹⁶⁴.

El espectro de la figura 63 reporta un rendimiento del 80% en la obtención de la 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina que como se vio en la tabla X todavía puede mejorarse, lo cual indica que las interacciones cinéticas entre los iones del C₆₀ y la 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (**3**) son suficientemente fuertes y permiten una buena cantidad de rendimiento.

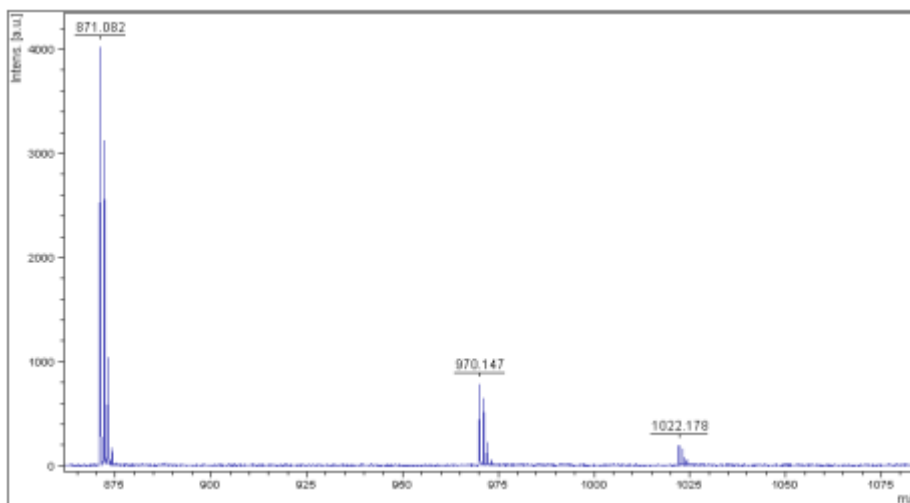


Fig. 63 Espectro MALDI-TOF-MS para la 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropyrrolidina (**3**)¹⁶⁴.

La figura 64 demuestra que las interacciones cinéticas entre los iones de C₆₀ y la 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropyrrolidina (**4**) son fuertes y como consecuencia el rendimiento en la síntesis de este compuesto es pobre, de apenas el 9%.

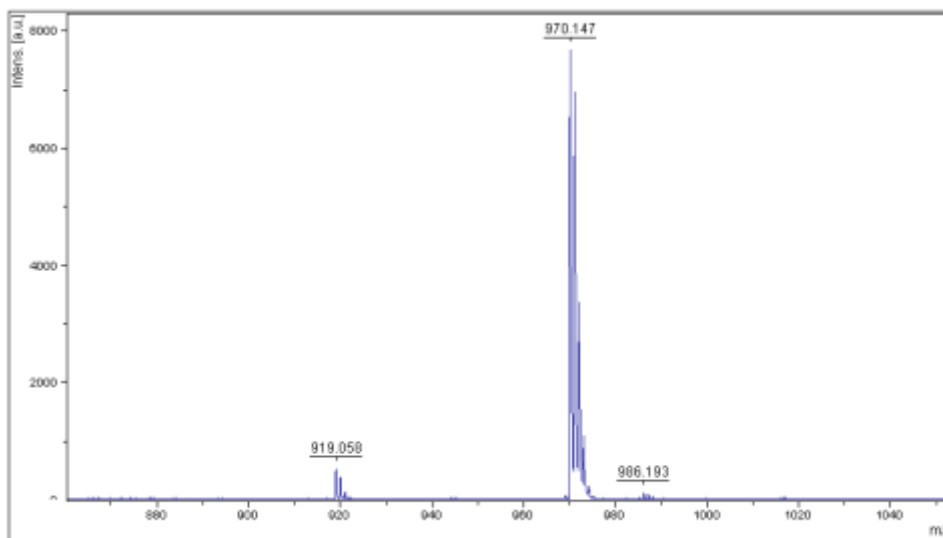


Fig. 64 Espectro MALDI-TOF-MS para el 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropyrrolidina (**4**)¹⁶⁴.

En los espectros de MALDI-RETOF-MS, de las figuras 61, 62, 63 y 64 se observan picos de 853, 936, 871 y 919 Da que corresponden a los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** respectivamente.

Analizando las figuras 61 y 62, los compuestos **1** y **2** fueron separados por completo de los iones de C₆₀ lo que denota que las interacciones cinéticas entre los compuestos **1** y **2** con los iones C₆₀ son fuertes. Por otro lado, se observa un pico a 970 Da, en las figuras 63 y 64 atribuido al ion C₆₀ dentro de la matriz DCTB lo que indica que las interacciones cinéticas entre los compuestos **3** y **4** con los iones C₆₀ son débiles.

Por otro lado, el C₆₀ doblemente ionizado tiene su pico MALDI característico en 1220 Da, por lo que el pico presentado en 1022 Da, en la figura 64 puede ser consecuencia de la formación de un péptido ya que un pico MALDI característico de péptidos es a 1020 Da¹⁶⁵, además la literatura muestra que el sarcoseno al estar en reflujo puede formar un péptido¹⁶⁶ por lo que no debe sorprender que aparezca este pico en algunas ocasiones. Finalmente, un compuesto no identificado aparece en la figura 64 que genera un pico de muy baja intensidad a los 986 Da.

De acuerdo a la espectroscopia de masa los rendimientos con que fueron sintetizados los compuestos **1-4** fueron de la siguiente manera:

- 1) 1-metil-2-fenil-fulleropirrolidina, 100 %.
- 2) 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina, 99 %.
- 3) 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina, 80 %.
- 4) 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina, 9 %.

7.5 Respuesta UVA-vis de las fulleropirrolidinas.

Una vez asegurado que se tienen las fulleropirrolidinas deseadas se procede a calibrar el equipo de cromatografía de alto rendimiento analizando la respuesta UV-vis del fullereno patrón que debe presentar picos alrededor de 286 y 336 nm (Fig. 65).

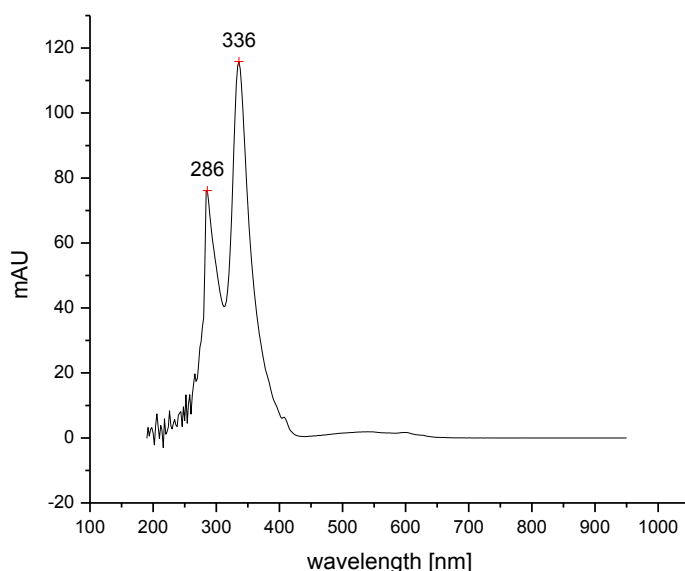


Fig. 65 Espectro UV-vis experimental para C[60].

De acuerdo a la literatura, el fullereno C_{60} en etanol posee respuesta al ultravioleta en longitudes de onda iguales a 281 ± 1 y 336 ± 1 nm¹⁶⁷, lo que concuerda bastante bien con el espectro UV-vis para C_{60} , en tolueno, obtenido en este trabajo de investigación (Fig. 65).

Los espectros experimentales para los compuestos **1-4** se muestran en las figuras 66, 67, 68 y 69 a continuación.

En la figura 66 se describen 3 picos visibles uno a los 334 nm que corresponde a la matriz del fullereno, otro a los 358 nm correspondiente a la respuesta de la fulleropirrolidina que pertenece a una energía de excitación de 3.465 eV y un pico alrededor de entre 415-430 nm correspondiente a la mono adición del fullereno.

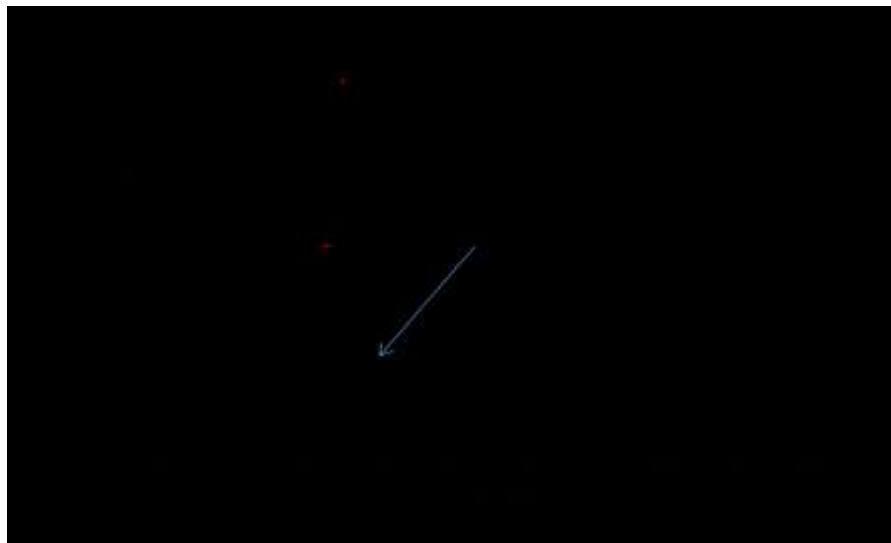


Fig. 66 Espectro UV-vis experimental para 1-metil-2-fenilfulleropirrolidina (**1**)¹⁶⁴.

En la figura 67 se describen 3 picos visibles uno a los 336 nm que corresponde a la matriz del fullereno, otro a los 362 nm correspondiente a la respuesta de la fulleropirrolidina que pertenece a una energía de excitación de 3.427 eV y un pico alrededor de entre 415-430 nm correspondiente a la mono adición del fullereno.

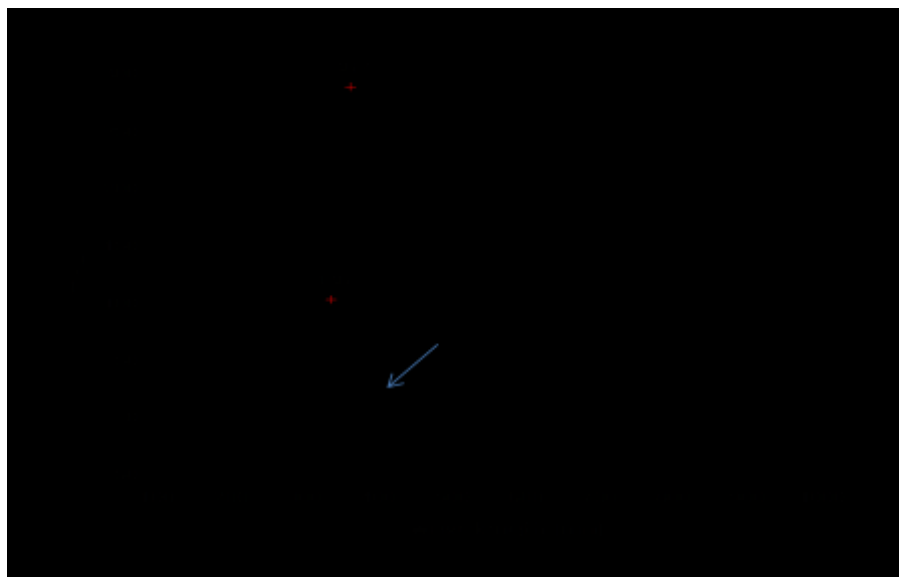


Fig. 67 Espectro UV-vis experimental para 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropyrrolidina **(2)**¹⁶⁴.

En la figura 68 se describen 3 picos visibles uno a los 336 nm que corresponde a la matriz del fullereno, otro a los 356 nm correspondiente a la respuesta de la fulleropyrrolidina que pertenece a una energía de excitación de 3.485 eV y un pico alrededor de entre 415-430 nm correspondiente a la mono adición del fullereno.

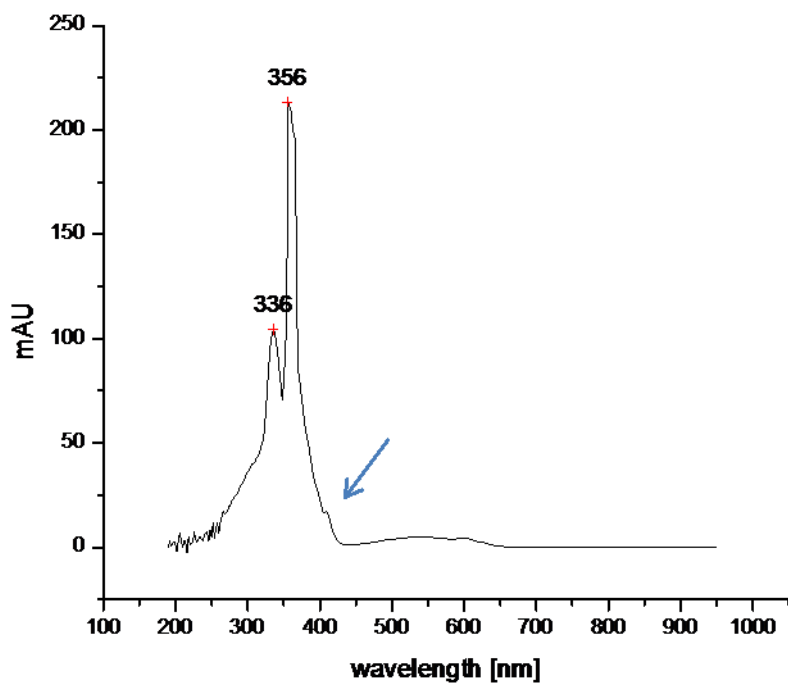


Fig. 68 Espectro UV-vis experimental para 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropyrrolidina (**3**)¹⁶⁴.

En la figura 69 se describen 2 picos visibles uno a los 320 nm que corresponde a la mono adición del fullereno, otro a los 360 nm correspondiente a la respuesta de la fulleropyrrolidina que pertenece a una energía de excitación de 3.446 eV y como se aprecia en esta figura 69 no existe el pico de la mono adición lo cual se traduce en un bajo rendimiento en la síntesis de este compuesto.

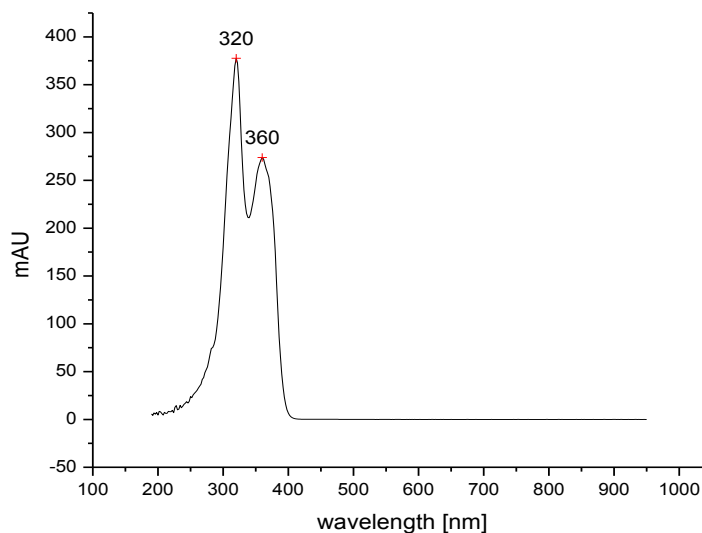


Fig. 69 Espectro UV-vis experimental para 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina (**4**)¹⁶⁴.

Para todos los compuestos obtenidos, los espectros UV-vis fueron primeramente simulados, utilizando un Hamiltoniano de la forma $AM1$ ¹⁶⁸ y presentados en las tablas IV, V, VI y VII.

Es importante resaltar el alto grado de congruencia que existe entre los cálculos teóricos y los espectros experimentales obtenidos por HPLC y como se sabe La luz ultravioleta en las longitudes de onda cercanas al visible se divide en tres secciones onda larga (UVA), onda media (UVB) y onda corta (UVC) descritas en la Tabla XII.

Tabla XII Clasificación UV para longitudes de onda cercanas al visible¹⁶⁹.

Nombre	Abreviatura	Longitud de onda (nm)	Energía de fotón (eV)
Onda larga	UVA	320-400	3.10-3.87
Onda media	UVB	320-280	3.87-4.43
Onda corta	UVC	280-200	4.43-6.20

Como se puede observar, la respuesta UV-vis de **1** tanto experimental (Fig. 66) como computacional (Tabla IV) aparece alrededor de 358 nm y esta longitud de onda está dentro del rango UVA. Cabe aclarar que los datos mostrados en la Tabla IV revelan que el compuesto **1** puede ser excitado a diferentes longitudes de onda, sin embargo de acuerdo a la energía calculada se sigue estando en el rango UVA. El compuesto **2** presentó absorción experimental (Fig. 67) en el UV a longitud de onda de 362 nm mientras que computacionalmente (Tabla V) mostró respuesta UV a longitud de onda de 357 nm y el compuesto **3**, presentó un pico experimental (Fig. 68) de respuesta UV a longitud de onda de 356 nm cuando computacionalmente se esperaba un pico a 361.3 nm (Tabla VI). Estos pequeños corrimientos en las respuestas UV presentados en los compuestos **2** y **3** se pueden atribuir a que el método computacional solo es una buena aproximación a los resultados esperados para la experimentación; sin embargo, los cálculos computacionales tienen como principal limitante que buscan el acomodo de menor costo computacional de los átomos y además no consideran los estados degenerados y esto tiene como consecuencia que existan variaciones pequeñas entre la energía medida y la energía calculada.

Para el compuesto **4**, los cálculos teóricos y la respuesta experimental concuerdan en que existe una respuesta de la fulleropirrolidina a los 360 nm. De manera adicional se puede ver en la figura 69 que existe un pico de absorción a los 320 nm atribuido en la literatura a la mono adición del C₆₀^{170, 171, 172}.

De acuerdo a las Tablas IV, V, VI y VII las energías de excitación para las fulleropirrolidinas basadas en benzaldehído son mayores (3.464, 3.472 eV) que la basada en naftaldehído (3.446 eV) con excepción del compuesto a base de fluorobenzaldehído (3.434 eV) y con la simple relación (9):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (9).$$

Donde:

E = Energía de excitación.

h = Constante de Planck.

c = velocidad de la luz.

λ = Longitud de onda.

Computacionalmente la 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina (**3**) es la mejor para los objetivos y la meta planteados en esta investigación pero experimentalmente ocurrió que la 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina. (**2**) es la mejor. El corrimiento en la longitud de onda de absorción para los compuestos **2** y **3** se puede atribuir a los estados degenerados del benzaldehído¹⁷³.

De acuerdo al espectro MALDI del compuesto **2** (Fig. 62) la variación mostrada entre los cálculos computacionales (Tabla V) y la respuesta UV-vis experimental (67) de éste compuesto se debe a los estados degenerados provocados por el benzaldehído, mientras que para el compuesto **3** (Fig. 63) la variación entre cálculos teóricos (Tabla VI) y

respuesta UV-vis experimental (Fig. 68) podría explicarse con los estados degenerados del benzaldehído y además con el péptido que se observa en la figura 63 ya que éste podría ocasionar una mayor energía de excitación y entonces, por la ecuación 9 se sabe que la longitud de onda tendría que ser menor en comparación al compuesto sin esa impureza.

Capítulo VIII

Conclusiones.

En este trabajo, la síntesis vía la reacción de *Prato* de cuatro nuevas fulleropirrolidinas mono adheridas fue realizada con éxito, y al ser caracterizados por MALDI-ReTOF-MS y HPLC, estos compuestos respondieron todos ellos a la gama UV-vis, más aún, se generó un corrimiento (creciente) en las longitudes de onda con respecto al C₆₀ lo que conllevó a que el total de los compuestos presentara respuesta en el rango UVA-vis.

- 1) El método de síntesis alcanza su mayor efectividad utilizando 8 horas de calentamiento para los compuestos 1-metil-2-fenil-fulleropirrolidina, 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina, 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina y 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina.
- 2) Los compuestos 1-metil-2-fenil-fulleropirrolidina y 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina fueron sintetizados con rendimientos de 100% y 99%, respectivamente.
- 3) Los compuestos 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina y 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina fueron sintetizados con impurezas y sus rendimientos fueron de 80% y 9%, respectivamente.

- 4) Los resultados computacionales para los compuestos 1-metil-2-fenil-fulleropirrolidina y 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina respecto a la respuesta UVA-vis de éstos concuerdan prácticamente al 100 % con los resultados experimentales obtenidos por HPLC.
- 5) Los resultados computacionales para los compuestos 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina y 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina respecto a la respuesta UVA-vis de éstos tienen una concordancia mayor al 98 % con los resultados experimentales obtenidos por HPLC.
- 6) Las interacciones cinéticas entre los iones del C₆₀ y los compuestos 1-metil-2-fenil-fulleropirrolidina y 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina son fuertes.
- 7) Las interacciones cinéticas entre los iones del C₆₀ y los compuestos y 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina y 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina son débiles.
- 8) Todas las fulleropirrolidinas sintetizadas presentan absorción en el rango UVA a específicas longitudes de onda.
- 9) Los compuestos 1-metil-2-fenil-fulleropirrolidina, 1-metil-2-(4-(1-piperidil)-fenil)-fulleropirrolidina, 1-metil-2-(4-fluorofenil)-fulleropirrolidina y 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina tienen potencial aplicación como fotodetectores selectivos.

Capítulo IX

Recomendaciones.

- En la terapia fotodinámica llamada PUVA (que se emplea contra el cáncer de piel) un compuesto fotosensible (usualmente, psoraleno) se usa como catalizador para que la piel responda a la luz UVA, como los 4 compuestos aquí estudiados presentan absorción en el rango UVA y además pueden resultar péptidos como una consecuencia propia del método de Prato sería interesante que una persona que con interés por la biología o la medicina hiciera los estudios pertinentes usando estos compuestos para verificar si éstos pudieran ser útiles en alguna rama de la biología o medicina.
- Es interesante realizar los experimentos bajo otras condiciones, por ejemplo en el caso de la 1-metil-2-(3-hidroxi-2-naftil)-3,4-fulleropirrolidina probar aumentando severamente el tiempo de calentamiento.

Bibliografia.

- ¹ Kroto, H.W.; Heath J.R.; O'Brien S.C.; Curl R.F.; Smalley R.F. C₆₀-buckminsterfullerene. *Nature*, **1985**, 318(6042), 162-163.
- ² Hirsch, A. (Edit.). *Fullerenes and Related Structures*. Springer-Verlag, 1999. 246 pp.
- ³ Sidorov, L.N.; Yurovskaya, M.A.; Borschevskii, A.Ya.; Trushkov, I.V.; Ioffe, I.N. *Fullerenes*. Examen, Moscow, **2005**, 688 pp.
- ⁴ Hirsch, A.; Brettreich, M.; Wudl, F. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*. Wiley-VCH, **2005**, 440 pp.
- ⁵ Fowler, P.W.; Manolopoulos, D.E. *An Atlas of Fullerenes*. Dover Publications, **2007**, 416 pp.
- ⁶ Margadonna, S. (Edit.). *Fullerene-Related Materials*. Springer, **2008**, 700 pp.
- ⁷ Langa, F.; Nierengarten, J.-F. (Edits). *Fullerenes: Principles and Applications*. Royal Society of Chemistry, **2007**, 300 pp.
- ⁸ Abrasonis, G.; Amer, M.S.; Blanco, R.; Zhe Chen. *Fullerene Research Advances*. Kramer, C.N. (Edit.). Nova Science Pub Inc., **2007**, 305 pp.
- ⁹ Prassides, K. *Fullerene-Based Materials: Structures and Properties*. Springer, **2004**, 294 pp.
- ¹⁰ Rietmeijer, F.J.M. *Natural Fullerenes and Related Structures of Elemental Carbon*. Springer, **2006**, 295 pp.
- ¹¹ Hirsch, A. Principles of Fullerene Reactivity. *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 1-65.
- ¹² Thompson, D.T. Platinum Group Metal Fullerenes. Some recent studies on systems containing C₆₀. *Platinum Met. Rev.* **1996**, 40(1), 23-25.
- ¹³ Prato, M. Fulleropyrrolidines: A Family of full-fledged fullerene derivatives. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31(9), 519-526.
- ¹⁴ Yurovskaya, M.A.; Trushkov, I.V. Cycloaddition to buckminsterfullerene C₆₀: advancements and future prospects. *Russian Chem. Bull., Int. Ed.*, **2002**, 51(3), 367-443.
- ¹⁵ Tagmatarchis, N.; Prato, M. Carbon-based materials: From fullerene nanostructures to functionalized carbon nanotubes. *Pure Appl. Chem.*, **2005**, 77(19), 1675-1684.
- ¹⁶ Illescas, B.M.; Martin, N. [60]Fullerene-based electron acceptors. *Comptes rendus - Chimie*, **2006**, 9(7), 1038-1050.
- ¹⁷ Dirk, M.; Guldi, G.M.; Aminur Rahman; Vito Sgobba; Christian Ehli. Multifunctional molecular carbon materials—from fullerenes to carbon nanotubes. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 471 - 487.
- ¹⁸ Karaulova, E.N.; Bagrii, E.I. Fullerenes: functionalization methods and perspective of applications of their derivatives. *Russ. Chem. Rev.*, **1999**, 68(11), 979-998.
- ¹⁹ Xiang, Xiao Dong; Yang, Haitao; Dionne, Gerald F. Endohedral fullerenes as spin labels and MRI contrast agents. US20070048870, 2007.
- ²⁰ Chiang, L.Y.; Anantharaj, V.; Haldar, M.K. Chiral (1pyrrolino) fullerene derivatives. US6949660, 2005.
- ²¹ Chiang, L.Y.; Anantharaj, V.; Haldar, M.K. Chiral (1pyrrolino) fullerene derivatives. US 20040034205, 2004.
- ²² Chiang, L.Y.; Anantharaj, V. E-isomeric fullerene derivatives. US6790963, 2004.
- ²³ Chiang, L.Y.; Anantharaj, V. E-isomeric fullerene derivatives. US 6455709. 2002.

-
- ²⁴ Bethune, D.S.; Tiwari, S. Molecular memory & logic. US 6472705. 2002.
- ²⁵ Bethune, D.S.; Tiwari, S. Molecular memory & logic. US6750471, 2004.
- ²⁶ Bethune, D.S.; Tiwari, S. Molecular memory & logic. US20030011036, 2003.
- ²⁷ Chiang, L.Y.; Anantharaj, V. E-isomeric fullerene derivatives. US 6576655. 2003.
- ²⁸ Chiang, L.Y.; Anantharaj, V. E-isomeric fullerene derivatives. US20030013861, 2003.
- ²⁹ Chiang, L.Y.; Anantharaj, V. E-isomeric fullerene derivatives. US20030009036, 2002.
- ³⁰ Troshin, P.A.; Peregubov A.S., Muhlbacher D., Lyubovskaya R.N. An Efficient [2+3] Cycloaddition Approach to the Synthesis of Pyridyl-Appended Fullerene Ligands. *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, (14), 3064-3074.
- ³¹ Mateo-Alonso, A.; Sooambar, C.; Prato, M. Synthesis and applications of amphiphilic fulleropyrrolidine derivatives. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2006**, 4(9), 1629-1637.
- ³² D'Souza, F.; Gadde, S.; Zandler, M.E.; Ito, M.; Araki, Y.; Ito, O. Supramolecular complex composed of a covalently linked zinc porphyrin dimer and fulleropyrrolidine bearing two axially coordinating pyridine entities. *Chem. Commun.* **2004**, (20), 2276-2277.
- ³³ Xiang, Y.; Wei, X.W.; Zhang, X.M.; Wang, H.L.; Wei, X.L.; Hu, J.P.; Yin, G.; Xu, Z. Synthesis of new pyridinofullerene ligands capable of forming complexes with zinc tetraphenyl porphyrin. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9(5), 452-455.
- ³⁴ Tat, F.T.; Zhou, Z.; MacMahon, S.; Fayi Song, Rheingold, A.L.; Echegoyen, L.; Schuster, D.I.; Wilson, S.R. A new fullerene complexation ligand: N-Pyridylfulleropyrrolidine. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4602-4606.
- ³⁵ Francis D'Souza, Gollapalli R. Deviprasad, Mohamed E. El-Khouly, Mamoru Fujitsuka, and Osamu Ito. Probing the Donor-Acceptor Proximity on the Physicochemical Properties of Porphyrin-Fullerene Dyads: "Tail-On" and "Tail-Off" Binding Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5277-5284.
- ³⁶ D'Souza, F.; El-Khouly, M.E.; Gadde, S.; McCarty, A.L.; Karr, P.A.; Zandler, M.E.; Araki, Y.; Ito, O. Self-assembled *via* axial coordination magnesium porphyrin-imidazole appended fullerene dyad: spectroscopic, electrochemical, computational, and photochemical Studies. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 10107-10114.
- ³⁷ Conoci, S.; Guldi, D.M.; Nardis, S.; Paolesse, R.; Kordatos, K.; Prato, M.; Ricciardi, G. et al. Langmuir-Shäfer transfer of fullerenes and porphyrins: formation, deposition, and application of versatile films. *Chemistry*. **2004**, 10(24), p.6523-6530.
- ³⁸ Guldi, D.M.; Da Ros, T.; Braiuca, P.; Prato, M. A topologically new ruthenium porphyrin-fullerene donor-acceptor ensemble. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2003**, 2(11), 1067-1073.
- ³⁹ Galloni, P.; Floris, B.; De Cola, L.; Cecchetto, E.; Williams, R.M. Zinc 5,10,15,20-*meso*-tetraferrocenylporphyrin as an efficient donor in a supramolecular fullerene C₆₀ system. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1517-1523.
- ⁴⁰ D'Souza, F.; Chitta, R.; Gadde, S.; Shafiqul Islam, D.-M.; Schumacher, A.L.; Zandler, M.E.; Araki, Y.; Ito, O. Design and studies on supramolecular ferrocene-porphyrin-fullerene constructs for generating long-lived charge separated states. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 25240-25250.
- ⁴¹ D'Souza, F.; Gadde, S.; Shafiqul Islam, D.-M.; Wijesinghe, C.A.; Schumacher, A.L.; Zandler, M.E.; Araki, Y.; Ito, O. Multi-triphenylamine-substituted porphyrin-fullerene conjugates as charge stabilizing "antenna-reaction center" mimics. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 8552-8560.

- ⁴² D'Souza, F.; Deviprasad, G.R.; Zandler, M.E.; El-Khouly, M.E.; Fujitsuka, M.; Ito, O. Electronic interactions and photoinduced electron transfer in covalently linked porphyrin-C₆₀(pyridine) diads and supramolecular triads formed by self-assembling the diads and zinc porphyrin. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4952-4962.
- ⁴³ Hameed, A.J. Theoretical investigation of a phthalocyanine-fulleropyrrolidine adduct and some of its metallic complexes. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2006**, *764*(1), 195-199.
- ⁴⁴ Mateo-Alonso, A.; Sooambar, C.; Prato, M. Fullerene photoactive dyads assembled by axial coordination with metals. *Comptes rendus - Chimie*, **2006**, *9*(7), 944-951.
- ⁴⁵ El-Khouly, M.E.; Rogers, L.M.; Zandler, M.E.; Suresh, G.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; D'Souza, F. Studies on intra-supramolecular and intermolecular electron-transfer processes between zinc naphthalocyanine and imidazole-appended fullerene. *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, **2003**, *4*(5), 474-481.
- ⁴⁶ Guldi, D.M.; Gouloumis, A.; Vazquez, P.; Torres, T.; Georgakilas, V.; Prato, M. Nanoscale organization of a phthalocyanine-fullerene system: remarkable stabilization of charges in photoactive 1-D nanotubules. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5811-5813.
- ⁴⁷ Loi, M.A.; Denk, P.; Hoppe, H.; Neugebauer, H.; Meissner, D.; Winder, C.; Brabec, C.J.; Sariciftci, N.S.; Gouloumis, A.; Vázquez, P.; Torres, T. A Fulleropyrrolidine-phthalocyanine dyad for photovoltaic applications. *Synthetic Metals*, **2003**, *137*(1), 1491-1492.
- ⁴⁸ Loi, M.A.; Denk, P.; Neugebauer, H.; Brabec, C.; Sariciftci, N.S.; Gouloumis, A.; Vázquez, P.; Torres, T. Fulleropyrrolidine-phthalocyanine: a new molecule for solar energy conversion. *AIP Conference Proceedings*, **2002**, *633*, 488-491.
- ⁴⁹ Guldi, D.M.; Luo, C.; Swartz, A.; Gomez, R.; Segura, J. L.; Martin, N.; Brabec, C.; Sariciftci, N.S. Molecular engineering of C₆₀-based conjugated oligomer ensembles: modulating the competition between photoinduced energy and electron transfer processes. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1141-1152.
- ⁵⁰ Cravino, A.; Zerza, G.; Neugebauer, H.; Maggini, M.; Bucella, S.; Menna, E.; Svensson, M.; Andersson, M.R.; Brabec, C.J.; Serdar Sariciftci, N. Electrochemical and photophysical properties of a novel polythiophene with pendant fulleropyrrolidine moieties: toward "double cable" polymers for optoelectronic devices. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 70-76.
- ⁵¹ Beckers, E.H.A.; van Hal, P.A.; Dhanabalan, A.; Meskers, S.C.J.; Knol, J.; Hummelen, J.C.; Janssen, R.A.J. Charge transfer kinetics in fullerene-oligomer-fullerene triads containing alkylpyrrole units. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 6218-6224.
- ⁵² Meijer, M.D.; Mulder, B.; van Klink, G.P.M.; van Koten, G. Synthesis of C₆₀-attached SCS pincer palladium(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *352*, 247-252.
- ⁵³ Martin, N.; Perez, I.; Sanchez, L.; Seoane, C. Synthesis and properties of the first highly conjugated tetrathiafulvalene analogues covalently attached to [60]fullerene. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5690-5695.
- ⁵⁴ Sierra, M.; Angeles Herranz, M.A.; Zhang, S.; Sanchez, L.; Martin, N.; Echegoyen, L. Self-assembly of C₆₀ π-extended tetrathiafulvalene (exTTF) dyads on gold surfaces. *Langmuir*. **2006**, *22*, 10619-10624.
- ⁵⁵ Segura, J.L.; Priego, E.M.; Martin, N.; Luo, C.; Guldi, D.M. A new photoactive and highly soluble C₆₀-TTF-C₆₀ dimer: charge separation and recombination. *Org. Lett.* **2000**, *2*(25), 4021-4024.
- ⁵⁶ Sanchez, L.; Sierra, M.; Martin, N.; Guldi, D.M.; Wienk, M.W.; Janssen, R.A.J. C₆₀-exTTF-C₆₀ dumbbells: cooperative effects stemming from two C₆₀s on the radical ion pair stabilization. *Org. Lett.* **2005**, *7*(9), 1691-1694.

- ⁵⁷ Guldi, D.M.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. Intramolecular electron transfer in fullerene/ferrocene based donor-bridge-acceptor dyads. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974-980.
- ⁵⁸ Kanato, H.; Takimiya, K.; Otsubo, T.; Aso, Y.; Nakamura, T.; Araki, Y.; Ito, O. Synthesis and photophysical properties of ferrocene-oligothiophene-fullerene triads. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7183-7189.
- ⁵⁹ Angeles Herranz, M.A.; Illescas, B.; Martín, N. Donor/acceptor fulleropyrrolidine triads. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5728-5738.
- ⁶⁰ Zandler, M.E.; Smith, P.M.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; D'Souza, F. Molecular triads composed of ferrocene, C₆₀, and nitroaromatic entities: electrochemical, computational, and photochemical investigations. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9122-9129.
- ⁶¹ D'Souza, F.; Zandler, M.E.; Smith, P.M.; Deviprasad, G.R.; Klykov, A.; Fujitsuka, M.; Ito, O. A ferrocene-C₆₀-dinitrobenzene triad: synthesis and computational, electrochemical, and photochemical studies. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 649-656.
- ⁶² Shengqiang Xiao, Yuliang Li, Yongjun Li, Junpeng Zhuang, Ning Wang, Huibiao Liu, Bin Ning, Yang Liu, Fushen Lu, Louzhen Fan, Chunhe Yang, Yongfang Li, Daoben Zhu. [60]Fullerene-based molecular triads with expanded absorptions in the visible region: synthesis and photovoltaic properties. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 16677-16685.
- ⁶³ Fong II, R.; Schuster, D.I.; Wilson, S.R. Synthesis and Photophysical Properties of Steroid-Linked Porphyrin-Fullerene Hybrids. *Org. Lett.* **1999**, *1*(5), 729-732.
- ⁶⁴ Marczak, R.; Sgobba, V.; Kutner, W.; Gadde, S.; D'Souza, F.; Guldi, D.M. Langmuir-blodgett films of a cationic zinc porphyrin-imidazole-functionalized fullerene dyad: formation and photoelectrochemical studies. *Langmuir*, **2007**, *23*, 1917-1923.
- ⁶⁵ Oswald, F.; Islam, D.-M.S.; Araki, Y.; Troiani, V.; de la Cruz, P.; Moreno, A.; Ito, O.; Langa, F. Synthesis and photoinduced intramolecular processes of fulleropyrrolidine-oligothienylenevinylene-ferrocene triads. *Chemistry*, **2007**, *13*(14), 3924-3933.
- ⁶⁶ Li, Y.; Wang, N.; He, X.; Wang, S.; Liu, H.; Li, Y.; Li, X. et al. Synthesis and characterization of ferrocene-perylenetetracarboxylic diimide-fullerene triad. *Tetrahedron*, **2005**, *61*(6), 1563-1569.
- ⁶⁷ Guldi, D.M.; Luo, C.; Kotov, N.A.; Da Ros, T.; Bosi, S.; Prato, M. Zwitterionic acceptor moieties: small reorganization energy and unique stabilization of charge transfer products. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 7293-7298.
- ⁶⁸ Matino, F.; Arima, V.; Maruccio, G.; Phaneuf, R.J.; Del Sole, R.; Mele, G.; Vasapollo, G.; Cingolani, R.; Rinaldi, R. Rectifying behaviour of self assembled porphyrin/fullerene dyads on Au(111). *J. Phys.: Conference Series*, **2007**, *61*, 795-799.
- ⁶⁹ Pérez, L.; García-Martínez, J.C.; Díez-Barra, E.; Atienzar, P.; García, H.; Rodríguez-López, J.; Langa, F. Electron transfer in nonpolar solvents in fullerodendrimers with peripheral ferrocene units. *Chemistry*, **2006**, *12*(19), 5149-5157.
- ⁷⁰ Campidelli, S.; Vazquez, E.; Milic, D.; Lenoble, J.; Atienza Castellanos, C.; Sarova G.; Guldi, D.M.; Deschenaux, R.; Prato, M. Liquid-crystalline bisadducts of [60]fullerene. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7603-7610.
- ⁷¹ Zhou, Z.; Schuster, D.I.; Wilson, S.R. Tether-directed selective synthesis of fulleropyrrolidine bisadducts. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1545-1551.
- ⁷² Tatsuya Nishimura; Kayo Tsuchiya; Sousuke Ohsawa; Katsuhiko Maeda; Eiji Yashima; Yosuke Nakamura; Jun Nishimura. Macromolecular helicity induction on a

poly(phenylacetylene) with C₂-symmetric chiral [60]fullerene-bisadducts. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11711-11717.

⁷³ Kordatos, K.; Bosi, S.; Da Ros, T.; Zambon, A.; Lucchini, V.; Prato, M. Isolation and characterization of all eight bisadducts of fulleropyrrolidine derivatives. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2802-2808.

⁷⁴ Marchesan, S.; Da Ros, T.; Prato, M. Isolation and characterization of nine tris-adducts of N-methylfulleropyrrolidine derivatives. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4706-4713.

⁷⁵ Zoleo, A.; Bellinazzi, M.; Prato, M.; Brustolon, M.; Maniero, A.L. Multifrequency EPR study and DFT calculations of a C₆₀ bisadduct anion. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*(4), 470-476.

⁷⁶ Nednoor, P.; Capaccio, M.; Gavalas, V.G.; Meier, M.S.; Anthony, J.E.; Bachas, L.G. Hybrid nanoparticles based on organized protein immobilization on fullerenes. *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 12-15.

⁷⁷ Okada, E.; Komazawa, Y.; Kurihara, M.; Inoue, H.; Miyata, N.; Okuda, H.; Tsuchiya, T.; Yamakoshi, Y. Synthesis of C₆₀ derivatives for photoaffinity labeling. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*(3), 527-529.

⁷⁸ Changchun Wang; Zhi-Xin Guo; Shoukuan Fua; Wei Wub; Daoben Zhu. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1079-1141.

⁷⁹ Changshui Huang; Ning Wang; Yuliang Li; Cuihong Li; Junbo Li, Huibiao Liu; Daoben Zhu. A new class of conjugated polymers having porphyrin, poly(p-phenylenevinylene), and fullerene units for efficient electron transfer. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 5319-5325.

⁸⁰ Michinobu, T.; Nakanishi, T.; Hill, J.P.; Funahashi, M.; Ariga, K. Room temperature liquid fullerenes: an uncommon morphology of C₆₀ derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10384-10385.

⁸¹ Lenoble, J.; Maringa, N.; Campidelli, S.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R. Liquid-crystalline fullerodendrimers which display columnar phases. *Org. Lett.* **2006**, *8*(9), 1851-1854.

⁸² Campidelli, S.; Lenoble, J.; Barbera, J.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Deschenaux, R. Supramolecular fullerene materials: dendritic liquid-crystalline fulleropyrrolidines. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 7915-7925.

⁸³ Georgakilas, V.; Guldi, D.M.; Signorini, R.; Bozio, R.; Prato, M. Organic functionalization and optical properties of carbon onions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(47), 14268-14269.

⁸⁴ Brough, P.; Klumpp, C.; Bianco, A.; Campidelli, S.; Prato, M. [60]Fullerene-pyrrolidine-N-oxides. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2014-2020.

⁸⁵ Mateo-Alonso, A.; Brough, P.; Prato, M. Stabilization of fulleropyrrolidine N-oxides through intrarotaxane hydrogen bonding. *Chem. Comm.* **2007**, (14), 1412-1414.

⁸⁶ Sheng Zhang; Liangbing Gan; Chunhui Huang; Mujian Lu; Jinqi Pan, Xiaoran He. Acylation of 2,5-dimethoxycarbonyl[60]fulleropyrrolidine and synthesis of its multifullerene derivatives. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 883-891.

⁸⁷ Zhang, J.; Porfyrakis, K.; Morton, J.J.L.; Sambrook, M.R.; Harmer, J.; Li Xiao; Ardavan, A.; Briggs, G.A.D. Photoisomerization of a Fullerene Dimer. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*(8), 2802-2804.

⁸⁸ Pu Zhang; Junxin Li; Dongfang Liu; Yujun Qin; Zhi-Xin Guo; Daoben Zhu. Self-assembly of gold nanoparticles on fullerene nanospheres. *Langmuir* **2004**, *20*, 1466-1472.

- ⁸⁹ Zhang, P.; Zhang, S.; Li, J.; Liu, D., Guo, Z.-X.; Ye, C.; Zhu, D. The self-assembly of gold nanoparticles with C₆₀ nanospheres: fabrication and optical limiting effect. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*(5), 599-604.
- ⁹⁰ Illescas, B.M.; Martin, N.; Poater, J.; Sola, M.; Aguado, G.P.; Ortuno, R.M. Diastereoselective synthesis of fulleropyrrolidines from suitably functionalized chiral cyclobutanes. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6929-6932.
- ⁹¹ Wang, J.; Gutsche, C.D. Synthesis and structure of calixarene-fullerene dyads. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6273-6275.
- ⁹² Brites, M.J.; Santos, C.; Nascimento, S.; Gigante, B.; Berberan-Santos, M.N. Synthesis of [60]fullerene-coumarin polyads. *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*(37), 6927-6930.
- ⁹³ Illescas, B.M.; Martin, N. [60]Fullerene adducts with improved electron acceptor properties. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5986-5995.
- ⁹⁴ Dattilo, D.; Armelao, L.; Maggini, M.; Fois, G.; Mistura, G. Wetting behavior of porous silicon surfaces functionalized with a fulleropyrrolidine. *Langmuir* **2006**, *22*, 8764-8769.
- ⁹⁵ Modin, J.; Johansson, H.; Grennberg, H. New pyrazolino- and pyrrolidino[60]fullerenes with transition-metal chelating pyridine substituents: synthesis and complexation to Ru(II). *Org. Lett.* **2005**, *7*(18), 3977-3979
- ⁹⁶ Suarez, M.; Verdecia, Y.; Illescas, B.; Martinez-Alvarez, R.; Alvarez, A.; Ochoa, E.; Seoane, C. et al. Synthesis and study of novel fulleropyrrolidines bearing biologically active 1,4-dihydropyridines. *Tetrahedron*, **2003**, *59*(46), 9179-9186.
- ⁹⁷ Itoh, T.; Mishiro, M.; Matsumoto, K.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Morimoto, M. Synthesis of fulleropyrrolidine-imidazolium salt hybrids and their solubility in various organic solvents. *Tetrahedron*, **2008**, *64*(8), 1823-1828.
- ⁹⁸ Troshin, P.A.; Troyanov, S.I.; Boiko, G.N.; Lyubovskaya, R.N.; Lapshin, A.N.; Goldshleger, N. Efficient [2+3] Cycloaddition Approach to Synthesis of Pyridinyl Based [60]Fullerene Ligands. *Fuller. Nanot. Carb. Nanostruct.* **2004**, *12*, 413-419.
- ⁹⁹ Shengqiang Xiao; Yongjun Li; Yuliang Li; Huibiao Liu; Hongmei Li; Junpeng Zhuang; Yang Liu; Fushen Lu; Deqing Zhang; Daoben Zhu. Easy access to N-alkylation of N-unsubstituted [60]fulleropyrrolidines: reductive amination using sodium triacetoxyborohydride. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*(20), 3975-3978.
- ¹⁰⁰ Segura, M.; Sanchez, L.; de Mendoza, J.; Martin, N.; Guldi, D.M. Hydrogen bonding interfaces in fullerene-TTF ensembles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15093-15100.
- ¹⁰¹ Vasapollo, G.; Mele, G.; Longo, L.; Ianne, R.; Gowenlock, B.G.; Orrell, K.G. Synthesis of novel nitroso-fulleropyrrolidines. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*(28), 4969-4972.
- ¹⁰² Mateo-Alonso, A.; Fioravanti, G.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Jagesar, D.C.; Brouwer, A.M.; Prato, M. Reverse shuttling in a fullerene-stoppered rotaxane. *Org. Lett.* **2006**, *8*(22), 5173-5176.
- ¹⁰³ Da Ros, T.; Guldi, D.M.; Farran Morales, A.; Leigh, D.A.; Prato, M.; Turco, R. Hydrogen bond-assembled fullerene molecular shuttle. *Org. Lett.* **2003**, *5*(5), 689-691.
- ¹⁰⁴ Dondoni, A.; Marra, A. Synthesis of [60]fulleropyrrolidine glycoconjugates using 1,3-dipolar cycloaddition with C-glycosyl azomethine ylides. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*(9), 1649-1652.
- ¹⁰⁵ Ge, Z.; Li, Y.; Shi, Z.; Bai, F.; Zhu, D. Synthesis and photophysical characterization of a new crown ether-bearing [70]fulleropyrrolidine derivative. *J. Phys. Chem. Sol.* **2000**, *61*(7), 1075-1079.

-
- ¹⁰⁶ Ge, Z.; Li, Y.; Du, C.; Wang, S.; Zhu, D. Stable monolayers and Langmuir-Blodgett films of a new crown ether-bearing [60]fulleropyrrolidine containing benzothiazolium styryl dye. *Thin Solid Films*. **2000**, *368*(1), 147-151.
- ¹⁰⁷ Wang, G.-W.; Zhang, T.-H.; Hao, E.-H.; Jiao, L.-J.; Murata, Y.; Komatsu, K. Solvent-free reactions of fullerenes and N-alkylglycines with and without aldehydes under high-speed vibration milling. *Tetrahedron*, **2003**, *59*(1), 55-60.
- ¹⁰⁸ Capaccio, M.; Gavalas, V.G.; Meier, M.S.; Anthony, J.E.; Bachas, L.G. Coupling biomolecules to fullerenes through a molecular adapter. *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*(2), 241-244.
- ¹⁰⁹ Corvaja, C.; Maggini, M.; Fyato, M.; Scorrano, G.; Venzin, M. C₆₀ derivative covalently linked to a nitroxide radical: time-resolved epr evidence of electron spin polarization by intramolecular radical-triplet pair interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8857-8858.
- ¹¹⁰ Kordatos, K.; Da Ros, T.; Bosi, S.; Vazquez, E.; Bergamin, M.; Cusan, C.; Pellarini, F.; Tomberli, V.; Baiti, B.; Pantarotto, D.; Georgakilas, V.; Spalluto, G.; Prato, M. Novel versatile fullerene synthons. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4915-4920.
- ¹¹¹ Borsato, G.; Della Negra, F.; Gasparrini, F.; Misiti, D.; Lucchini, V.; Possamai, G.; Villani, C.; Zambon, A. Internal motions in a fulleropyrrolidine. Tertiary amide with axial chirality. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5785-5788.
- ¹¹² Cardona, C.M.; Kitaygorodskiy, A.; Ortiz, A.; Angeles Herranz, M.; Echegoyen, L. The first fulleropyrrolidine derivative of Sc₃N@C₈₀: Pronounced chemical shift differences of the geminal protons on the pyrrolidine ring. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5092-5097.
- ¹¹³ Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Georgakilas, V.; Gamboz, C.; Soranzo, M.-R.; Prato, M. Supramolecular organized structures of fullerene-based materials and organic functionalization of carbon nanotubes. *Comptes Rendus - Chimie*, **2003**, *6*(5), 597-602, 2003.
- ¹¹⁴ Mrzel, A.; Hassanien, A.; Liu, Z.; Suenaga, K.; Miyata, Y.; Yanagi, K.; Kataura, H. Effective, fast, and low temperature encapsulation of fullerene derivatives in single wall carbon nanotubes. *Surface Science*, **2007**, *601*(22), 5116-5120.
- ¹¹⁵ Benne, D.; Maccallini, E.; Rudolf, P.; Sooambar, C.; Prato, M. X-ray photoemission spectroscopy study on the effects of functionalization in fulleropyrrolidine and pyrrolidine derivatives. *Carbon*, **2006**, *44*, 2896-2903.
- ¹¹⁶ Dirk M. Guldi, M. Prato. Excited-state properties of C₆₀ fullerene derivatives. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695-703.
- ¹¹⁷ Razbirin, B.S.; Sheka, E.F.; Starukhin, A.N.; Korotkov, A.S.; Afanas'ev, V.A. Matrix-isolated fulleropyrrolidine molecules. Optical spectra and quantum-chemical calculations. 6th Biennial International Workshop: Fullerenes and Atomic Clusters, IWFAC'2003. St Petersburg, Russia, June 30 - July 4, 2003. p.27.
- ¹¹⁸ Polimeno, A.; Zerbetto, M.; Franco, L.; Maggini, M.; Corvaja, C. Stochastic modeling of CW-ESR spectroscopy of [60]fulleropyrrolidine bisadducts with nitroxide probes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4734-4741.
- ¹¹⁹ Mazzoni, M.; Franco, L.; Corvaja, C.; Zordan, G.; Menna, E.; Scorrano, G.; Maggini, M. Synthesis, EPR and ENDOR of [60]fulleropyrrolidine bisadducts with nitroxide addends:

magnitude and sign of the exchange interaction. *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, **2002**, 3(6), 527-531.

¹²⁰ Corvaja, C.; Conti, F.; Franco, L.; Maggini, M. Spin-labeled fulleropyrrolidines. *Comptes rendus - Chimie*, **2006**, 9(7), 909-915.

¹²¹ Schick, G.; Levitus, M.; Kvetko, L.; Johnson, B.A.; Lamparth, I.; Lunkwitz, R.; Bin Ma, Khan, S.I.; Garcia-Garibay, M.A.; Rubin, Y. Unusual luminescence of hexapyrrolidine derivatives of C₆₀ with T_h and novel D₃-symmetry. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3246-3247.

¹²² Sandanayaka, A.S.D.; Araki, Y.; Ito, O.; Deviprasad, G.R.; Smith, P.M.; Rogers, L.M.; Zandler, M.E.; D'Souza, F. Photoinduced electron transfer in fullerene triads bearing pyrene and fluorine. *Chem. Phys.* **2006**, 325(2), 452-460.

¹²³ Carano, M.; Da Ros, T.; Fanti, M.; Kordatos, K.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Prato, M.; Roffia, S.; Zerbetto, F. Modulation of the reduction potentials of fullerene derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7139-7144.

¹²⁴ D'Souza, F.; Zandler, M.E.; Deviprasad, G.R.; Kutner, W. Acid-base properties of fulleropyrrolidines: experimental and theoretical investigations. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 6887-6893.

¹²⁵ Alvarez, A.; Ochoa, E.; Verdecia, Y.; Suarez, M.; Sola, M.; Martin, N. Theoretical study of the highly diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of 1,4-dihydropyridine-containing azomethine ylides to [60]fullerene (Prato's reaction). *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3256-3262.

¹²⁶ Jalbout, A.F.; Hameed, A.J.; Trzaskowski, B. Study of the structural and electronic properties of 1-(4, 5 and 6-selenenyl derivatives-3-formyl-phenyl) pyrrolidinofullerenes. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692(5), 1039-1047.

¹²⁷ Jalbout, A.F.; Trzaskowski, B.; Hameed, A.J. Theoretical investigation of the electronic structure of 1-(3,4; 3,5 and 3,6-bis-selenocyanato-phenyl) pyrrolidinofullerenes. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691(22), 4589-4594.

¹²⁸ Hameed, A.J. Computational note on substitution effects on the structural and electronic properties of 1-(para-substituted phenyl diazenyl)pyrrolidinofullerenes. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2006**, 766(2), 73-75.

¹²⁹ Hameed, A.J.; Ibrahim, M.; ElHaes, H. Computational notes on structural, electronic and QSAR properties of [C₆₀]fulleropyrrolidine-1-carbodithioic acid 2; 3 and 4-substituted-benzyl esters. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2007**, 809(1), 131-136.

¹³⁰ Arima, V.; Matino, F.; Thompson, J.; Del Sole, R.; Mele, G.; Vasapollo, G.; Cingolani, R. et al. Characterization of functionalised porphyrin films using synchrotron radiation. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, 248(1), 40-44.

¹³¹ Ferrante, C.; Signorini, R.; Feis, A.; Bozio, R. Excited state absorption of fullerenes measured by the photoacoustic calorimetry technique. *Photochemical & photobiological sciences: Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, **2003**, 2(7), 801-807.

¹³² Koudoumas, E.; Konstantaki, M.; Mavromanolakis, A.; Couris, S.; Fanti, M.; Zerbetto, F.; Kordatos, K.; Prato, M. Large enhancement of the nonlinear optical response of reduced fullerene derivatives. *Chemistry*. **2003**, 9(7), 1529-1534.

¹³³ Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M. Biological applications of fullerene derivatives: a brief overview. *Croat. Chem. Acta*. **2001**, 74(4), 743-755.

¹³⁴ Marchesan, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Balzarini, J.; Prato, M. Anti-HIV properties of cationic fullerene derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15(15), 3615-3618.

- ¹³⁵ Da Ros, T.; Vazquez, E. Spalluto, G.; Moro, S.; Boutorine, A.; Prato, M. Design, synthesis and biological properties of fulleropyrrolidine derivatives as potential DNA photo-probes. *J. Supramol. Chem.* **2002**, *2*(1), 327-334.
- ¹³⁶ Bjelakovic, M.S.; Godjevac, D.M.; Milic, D.R. Synthesis and antioxidant properties of fullerene-steroidal covalent conjugates. *Carbon*, **2007**, *45*(11), 2260-2265.
- ¹³⁷ Illescas, B.M.; Martinez-Alvarez, R.; Fernandez-Gadea, J.; Martin, N. Synthesis of water soluble fulleropyrrolidines bearing biologically active arylpiperazines. *Tetrahedron*, **2003**, *59*(34), 6569-6577.
- ¹³⁸ Huang, S.T.; Liao, J.S.; Fang, H.W.; Lin, C.M. Synthesis and anti-inflammation evaluation of new C₆₀ fulleropyrrolidines bearing biologically active xanthine. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*(1), 99-103.
- ¹³⁹ Pellarini, F.; Pantarotto, D.; Da Ros, T.; Giangaspero, A.; Tossi, A.; Prato, M. A novel [60]fullerene amino acid for use in solid-phase peptide synthesis. *Org. Lett.* **2001**, *3*(12), 1845-1848.
- ¹⁴⁰ Ostiguy, C.; Lapointe, G.; Trottier, M.; Ménard, L.; Cloutier, Y.; Boutin, M.; Antoun, M.; Normand, C. Health Effects of Nanoparticles. **2006**, IRSST report, www.irsst.qc.ca.
- ¹⁴¹ Junxin Li; Shuang Zhang; Pu Zhang; Dongfang Liu; Zhi-Xin Guo; Cheng Ye; Daoben Zhu. Nanoscale cavities for fulleropyrrolidinium in nafion membrane. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4739-4744.
- ¹⁴² Gournis, D.; Georgakilas, V.; Karakassides, M.A.; Bakas, T.; Kordatos, K.; Prato, M.; Fanti, M.; Zerbetto, F. Incorporation of fullerene derivatives into smectite clays: a new family of organic-inorganic nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8561-8568.
- ¹⁴³ Kikuchi, K.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Sanui, K. Fabrication and characterization of organic-inorganic perovskite films containing fullerene derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, *257*, 199-202.
- ¹⁴⁴ Ballav, N. Some experimental results on poly-N-vinylcarbazole-buckminsterfullerene (C₆₀) nanocomposite system. *Mater. Lett.* **2005**, *59*(27), 3419-3422.
- ¹⁴⁵ Sgobba, V.; Giancane, G.; Conoci, S.; Casilli, S.; Ricciardi, G.; Guldi, D.M.; Prato, M.; Valli, L. Growth and characterization of films containing fullerenes and water soluble porphyrins for solar energy conversion applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3148-3156.
- ¹⁴⁶ Lee, J.-K.; Fujida, K.; Tsutsui, T.; Kim, M.-R. Synthesis and photovoltaic properties of soluble fulleropyrrolidine derivatives for organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2007**, *91*(10), 892-896.
- ¹⁴⁷ Guo, F.; Ogawa, K.; Kim, Y.-G.; Danilov, E.O.; Castellano, F.N.; Reynolds, J.R.; Schanze, K.S. A fulleropyrrolidine end-capped platinum-acetylide triad: the mechanism of photoinduced charge transfer in organometallic photovoltaic cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.: PCCP*, **2007**, *9*(21), 2724-2734.
- ¹⁴⁸ Seguraa, J.L.; Giacalone, F.; Gómez, R.; Martín, N.; Guldi, D.M.; Luo, C.; Swartz, A.; Riedel, I.; Chirvase, D.; Parisi, J.; Dyakonov, V.; Serdar Sariciftci, N.; Padinger, F. Design, synthesis and photovoltaic properties of [60]fullerene based molecular materials. *Mater. Sci. Engin. C*, **2005**, *25*(5), 835-842.

- ¹⁴⁹ Guldi, D.M.; Pellarini, F.; Prato, M.; Granito, C.; Troisi, L. Layer-by-layer construction of nanostructured porphyrin-fullerene electrodes. *Nano Lett.* **2002**, *2*(9), 965-968.
- ¹⁵⁰ Casalbore-Miceli, G.; Camaioni, N.; Geri, A.; Ridolfi, G.; Zanelli, A.; Gallazzi, M.C.; Maggini, M.; Benincori, T. "Solid state charge trapping": Examples of polymer systems showing memory effect. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *603*(2), 227-234.
- ¹⁵¹ Jonas Järholm, E. Mechanisms and development of etch resistance for highly aromatic monomolecular etch masks – towards molecular lithography. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, **2007**.
- ¹⁵² Modin, J. Synthesis and Evaluation of Photoactive Pyridine Complexes for Electron Transfer Studies and Photoelectrochemical Applications; *Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala*; **2005**. <http://publications.uu.se/spikblad.xsql?dbid=6146>.
- ¹⁵³ Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Ceroni, P. A fulleropyrrolidine with two oligophenylenevinylene substituents: synthesis, electrochemistry and photophysical properties. *Int. J. Photoenergy.* **2001**, *3*, 34-40.
- ¹⁵⁴ Maggini, M.; Pasimeni, L.; Prato, M.; Scorrano, G.; Valli, L. Incorporation of an Acyl Group in Fulleropyrrolidines: Effects on Langmuir Monolayers. *Langmuir*, **1994**, *10*, 4164-4166.
- ¹⁵⁵ Sheng-Gao Liu; Lianhe Shu; Rivera, J.; Haiying Liu, Raimundo, J.M.; Roncali, J.; Gorgues, A.; Echegoyen, L. A new Dyad Based on C₆₀ and a Conjugated Dimethylaniline-Substituted Dithienylethylene Donor. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4884-4886
- ¹⁵⁶ Mizuochi, N.; Ohba, Y.; Yamauchi, S. A two Dimensional EPR Nutation Study on Excited Multiplet States of Fullerene Linked to Nitroxide Radical. *J. Phys. Chem A*, **1997**, *101*, 5966-5968.
- ¹⁵⁷ John J. Lennon; Matrix Assisted Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry; *University of Washington*, pp. 1-13.
- ¹⁵⁸ M.F. Wyatt; The use of 2-[(2E)-3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitrile (DCTB) matrix in MALDI-TOFMS, EPSRC National Mass Spectrometry Service Centre (NMSSC), Swansea University, SA2 8PP, UK, pp. 1-2.
- ¹⁵⁹ I. Katime, O. Katime, D. Katime. *Cromatografía líquida: Teoría y aplicaciones..* Editorial Universidad de Guadalajara, México 1998
- ¹⁶⁰ Thorne, A.P; Fourier transform spectrometry in the ultraviolet; *Analytical Chemistry*, 1991, Vol. 63, p. 57-65.
- ¹⁶¹ University of York, Finding the Kohn-Sham Groundstate; CASTEP workshop '07, **2007**.
- ¹⁶² Volker Staemmler; Introduction to Hartree-Fock and CI methods; *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, NIC Series, Vol. **31**, ISBN 3-00-017350-1, pp. 1-18, 2006
- ¹⁶³ Marco A. Jiménez, Mauricio Garza Castañón, Oxana Vasilievna Kharissova, Comparison of C₆₀+radical UV-absorption for medical applications by Molecular Dynamics methods, Editorial: *Physics, World Scientific*, libro "Chemistry and Application of Nanostructures", ISBN 9812705996 pp.531-534, **2007**.
- ¹⁶⁴ Jiménez Gómez M.A, Garza Castañón Mauricio, Kharissova O.V., Kharisov B.I, Ortiz Méndez U. "Synthesis by Prato reaction and *in situ* UV-characterization of several fulleropyrrolidine derivatives", *Journal of nano research*, **accepted 2009**.
- ¹⁶⁵ Kuckova, S.; Hynek, R.; Kodicek, M.K. Identification of proteinaceous binders used in artworks by MALDI-TOF mass spectrometry; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, *388*(1), 201-206.

-
- ¹⁶⁶ Chlumsky, L.J.; Sturgess, A.W.; Nieves, E.; Schuman Jorns, M. Identification of the Covalent Flavin Attachment Site in Sarcosine Oxidase. *Biochemistry* **1998**, *37*, 2089-2095.
- ¹⁶⁷ Malaspina, T.; Fileti, E.E.; Rivelino, R. Structure and UV-Vis spectrum of C-60 fullerene in ethanol: A sequential molecular dynamics/quantum mechanics study; *J. Phys. Chem B*, **2007**, *111(41)*, 11935-11939.
- ¹⁶⁸ Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- ¹⁶⁹ Hockberger, P. E. (2002). A history of ultraviolet photobiology for humans, animals and microorganisms; *Photochem. Photobiol.* **76**. 561-579.
- ¹⁷⁰ Geckeler, K.E.; Hirsch, A. Polymer-bound C₆₀. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3850-3851
- ¹⁷¹ Weis, C.; Friedrich, C.; Mulhaupt, R.; Frey, H. Fullerene-End-Capped Polystyrenes. Monosubstituted Polymeric C₆₀ Derivatives, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 403-405.
- ¹⁷² Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.C.; Wudl, F.; Almarsson, O. *Science*, **1991**,
- ¹⁷³ Luis A. Montero Cabrera y Lourdes A. Díaz, El principio de superposición de los estados, *Fundamentos de química teórica*, Universidad de la Habana, Cuba, 2003.

CURRICULUM VITAE

NOMBRE: Marco Aurelio Jiménez Gómez

EDAD: 28 años

ESTADO CIVIL: Casado

DIRECCION: Cerro Largo # 5455 interior 11
Villa Mitras 1er. sector
Monterrey, N.L.
C.P. 64170

TELEFONO: (81) 81 10 54 22
CELULAR: 044 811 037 66 54
E-MAIL : m_jimenez81@yahoo.com.mx

ANTECEDENTES ACADEMICOS

Enero de 2005 a mayo 2009

Doctorado en Ingeniería Física Industrial

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEON

Agosto de 1999 a Diciembre de 2004

Ingeniero Físico Industrial

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

PAQUETES COMPUTACIONALES Y LENGUAJES DE PROGRAMACIÓN

MS-Office, Electronics Workbench, CircuitMaker Pro, Magnetics Designer, C++, Materials Studio, Mathematica, Matlab, Maple

HABILIDADES PERSONALES

Disciplinado, trabajo en equipo, responsable, honesto, puntual, organizado.

IDIOMAS

Inglés 90 %

AREAS DE ESPECIALIDAD

Investigación y Desarrollo de nanomateriales como vectores farmacéuticos

Docencia a niveles Secundaria, Bachillerato Técnico y Licenciatura

Administración de proyectos

EXPERIENCIA INTERNACIONAL

Universidad Estatal de Moscú

De octubre a diciembre de 2007 desarrollé investigación en el departamento de química orgánica de esta universidad donde se desarrolló la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados con el propósito de encontrar nuevas aplicaciones de pirrolidinas basadas en fullerenos (fulleropyrrolidines).

PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

Del 07 de julio de 2007 al 08 de junio de 2008.

“SÍNTESIS MEDIANTE EL MÉTODO DE PRATO Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS FULLEROPIRROLIDINAS PARA EL USO DE UV”.

Del 11 de junio de 2007 al 08 de abril de 2008.

“CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DIAMAGNÉTICAS (BI) Y FERROMAGNÉTICAS (CO, NI) OBTENIDOS MEDIANTE SPUTTERING Y MW-CVD”.

Del 01 de junio de 2006 al 01 de abril de 2007.

“ESTUDIO DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTICULAS METÁLICAS CATALÍTICAS PARA LAS CELDAS DE COMBUSTIBLES PROCESADOS MEDIANTE MICROONDAS Y POR DESBASTE”.

EXPERIENCIA PROFESIONAL

Universidad TecMilenio

Puesto: Catedrático

Asignaturas: Física y Matemáticas

Período: Enero 2006 a la fecha

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NAYARIT

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Puesto: Profesor

Asignaturas : Física y Matemáticas

Periodo: Junio-Agosto de 2004

PUBLICACIONES EN CONGRESOS INTERNACIONALES

Marco A. Jiménez, Mauricio Garza Castañón, Oxana V. Kharissova, Claramaría Rodríguez, *Molecular simulation of Fullerenes with radicals that present absorption in the ultraviolet range*, 3rd Japan-Mexico International Symposium on Hybridized Materials with Super-functions, Monterrey, Mexico. 3rd-6th December, (2006)

Marco A. Jiménez, Mauricio Garza Castañón, Oxana V. Kharissova, *Nanomateriales en el combate al cáncer*, XXVIII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Saltillo Coah., Mexico. 15-17 Noviembre (2006)

Mauricio Garza Castañón, **Marco A. Jiménez**, Oxana Vassilievna Kharissova, S. Velumani, *Comparison of CO-tolerance by Pd₇₀Co₂₀Au₁₀, Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ and Pd₇₀Co₂₀Ni₁₀ compounds by ab-initio methods*, 3rd Japan-Mexico International Symposium on Hybridized Materials with Super-functions, Monterrey, Mexico. 3rd-6th December, (2006)

Mauricio Garza Castañón, **Marco A. Jiménez**, Oxana V. Kharissova, S. Velumani, *modeling and simulation of hydrogen dissociation reaction on Pt and Co₅₀Ni₅₀ catalysts*, XXVIII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Saltillo Coah., Mexico. 15-17 Noviembre (2006)

PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES

Jiménez Gómez M.A., Garza Castañón Mauricio, Kharissova O.V., Kharisov B.I and Ortiz Méndez U, "Synthesis by Prato reaction and in situ UV-characterization of several fulleropyrrolidine derivatives", Journal of nano research, **accepted 2009**.

Boris I Kharisov, Oxana V. Kharissova; **Marco Jimenez Gómez** and Ubaldo Ortiz Mendez "Recent advances in the synthesis, characterization, and applications of fulleropyrrolidines, Industrial & Engineering Chemistry Research, **2009**, 48 (2), 545-571.

Mauricio Garza Castañón, **M.A.Jiménez**, Oxana Vasilievna Kharissova, and S. Velumani, Catalytic properties of Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ and a comparison of its experimental and theoretical structure, THE OPEN INORGANIC CHEMISTRY JOURNAL, No2, p.30-34 (2008)

CAPÍTULOS DE LIBROS

Marco A. Jiménez, Mauricio Garza Castañón, Oxana Vasilievna Kharissova, Comparison of C₆₀+radical UV-absorption for medical applications by Molecular Dynamics methods, Editorial: *Physics, World Scientific*, libro "Chemistry and Application of Nanostructures", ISBN 9812705996 pp.531-534, (2007)