

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica I



**SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y
FOTOFÍSICAS DE DÍADAS Y TRÍADAS DADOR DE C60
Y TTF**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Susana González García

Bajo la dirección del doctor:
Nazario Martín León

Madrid, 2001

- **ISBN: 84-669-1826-4**

T 24783

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314013460

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES
ELECTROQUÍMICAS Y FOTOFÍSICAS DE
DÍADAS Y TRÍADAS DADOR-ACEPTOR
DERIVADAS DE C₆₀ Y TTF.**

Memoria que para optar al grado de Doctor en Ciencias
Químicas presenta
Susana González García
Madrid, 2001



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

642608887
125728507

A handwritten signature in black ink, featuring a large, stylized initial 'N' followed by the name 'Martín León' in a cursive script.

Prof. Nazario Martín León

*A los que me quieren,
especialmente a tí*

Esta Tesis se ha llevado a cabo en el Departamento de Química Orgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. Nazario Martín León, a quien agradezco sinceramente y la formación que me ha prestado así como la confianza que ha depositado en mí.

Asimismo, quiero dar las gracias en este apartado a todas las personas que, a lo largo de estos años, han colaborado conmigo y sin las que me hubiera sido imposible llevar a cabo este trabajo:

Al Dr. Carlos Seoane Prado, por sus siempre acertados consejos y sus enseñanzas desde mi etapa de alumna.

A mis compañeros de laboratorio que dentro de la química siempre me han ofrecido todo su apoyo, mucha ayuda y buenas enseñanzas y fuera de ella, una gran amistad, mucho cariño y muchas risas. Ha pasado mucha gente por el laboratorio durante estos años y gracias a todos ellos éste siempre ha sido un grupo estupendo, pero me gustaría recordar especialmente a Ana, Beti, Luis, Nacho, Eva, M^a Angeles, Mar, Manolo, Marta y a Rocío (que aunque acaba de llegar, ya nos ha desbordado a todos con su entusiasmo y su fuerza), con los que he llegado a sentirme como en casa. Gracias chicos por todo lo que habéis significado para mí y porque espero que después de esta Tesis sigáis estando ahí.

Entre ellos me gustaría dar las gracias muy especialmente a Nacho, no sólo por los cálculos moleculares de esta Memoria, sino por sus buenos consejos, por las tardes que se ha quedado conmigo mientras acababa mi trabajo, por saber siempre cuando necesitaba un hombro y por el cariño que siempre me ha dado.

A Beti, porque siempre me ha escuchado y ofrecido toda su experiencia, tanto profesional como personal.

Una parte muy importante de estos agradecimientos está dedicada a M^a Angeles Herranz. Hemos empezado y hemos acabado la Tesis juntas y puede ser que sea la persona con la que más tiempo he pasado estos últimos cuatro años. Gracias por tu ayuda en todos los problemas que me han surgido dentro y fuera del laboratorio, por tu paciencia, por saber escucharme y por no dejar nunca que me rindiese. Sin ti seguramente no estaría ahora escribiendo estos agradecimientos. Gracias, ha sido una suerte haberme encontrado contigo.

A José Luis y a Rafael Gómez que, aunque estén en el otro laboratorio amenizan muchas veces las conversaciones en el "cuarto de los ordenadores".

A la Dra. Margarita Quinteiro, por el interés que ha demostrado siempre hacia mí.

A Santi Romano, con quien siempre es agradable encontrarse en los pasillos.

Al Prof. José Luis Soto, una persona encantadora que siempre tiene una palabra amable.

A Sole, la secretaria de nuestro departamento, por facilitarme en lo que

ha podido todos los trámites y tratarnos siempre tan bien.

A Antonia, que no sólo se preocupa por la limpieza de nuestro laboratorio, sino también por cómo nos va y últimamente nos pregunta mucho porque nos ve muy ocupadas.

A Carmen, Venancio, López, Juan y Rafa, por todos los cafés servidos a media mañana.

En este trabajo han participado otras personas y grupos de investigación, cuya contribución ha sido muy importante, a todos ellos quiero agradecerles su ayuda:

Al Prof. Javier Garín y Jesús Orduna por su colaboración en la síntesis de la triazolina derivada de TTF, así como por la determinación de algunos de los espectros de masas recogidos en esta Memoria.

Al Prof. Javier de Mendoza y al Dr. Juan José González por su colaboración en la síntesis y caracterización de los dímeros de C₆₀ unidos por puentes de hidrógeno.

A Araceli, por tomarse con humor todos los quebraderos de cabeza que le he dado con la electroquímica de alguno de mis "productitos".

Al Servicio de RMN de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM. Al Prof. Antonio Herrera, su director y, especialmente, a Angel y a Lola por su increíble paciencia y su ayuda para superar mis incompatibilidades con el "Avance".

A Luis, responsable del Servicio de IR, por los espectros y los buenos ratos de conversación.

A Javier, por todos los detalles que ha tenido conmigo.

Al Dr. Francisco Ortega, por poner a mi disposición su equipo de espectroscopía UV-Vis y a María, por dejarme su ordenador para realizar las medidas.

Al Servicio de Microanálisis y al Servicio de Masas de la UCM.

Al Servicio de Masas de la UAM por haber realizado el análisis de algunos de los compuestos de esta Memoria, y a Ana, por su ayuda.

Desde aquí también quiero dar las gracias a mis amigas Sara y Maite por los buenos ratos compartidos no sólo durante esta Tesis sino desde hace muchos años, por vuestra amistad y vuestra compañía. Me siento muy afortunada por poder contar con vosotras.

Todas las personas nombradas ocupan un lugar muy importante dentro de estos agradecimientos pero me gustaría referirme aquí especialmente a Patricia. Gracias por estar siempre a mi lado a pesar de que los años 1999 y 2000 no han sido nada buenos para ti. Gracias, contar con amigos como tú es todo un lujo.

Por último querría agradecer a mi familia su ayuda y su cariño. A mis padres, José Antonio y M^a Luz, gracias por estar tan orgullosos de mí y por vuestro continuo apoyo en todos los aspectos de mi vida. Papá, ya sé que esta Tesis no es de tu tema, pero espero que te guste tanto como si lo fuera. La pasión que has puesto siempre en la investigación ha sido lo que ha despertado en mí el gusanillo de la curiosidad. A mis hermanos Paloma, Nieves y José, soy yo la que estoy muy orgullosa de vosotros. Paloma, estos últimos años nos han separado unos 600 Km pero, aunque te echo mucho de menos, sé que siempre estas conmigo. Pablo, a ti tampoco te puedo dejar olvidado, espero que mi apoyo te haya servido tanto como a mí el tuyo. Y a mis sobrinos Álvaro y César, que en este año me habéis llenado de alegría con vuestras risitas.

José Miguel, tú estás el último por lo difícil que me resulta expresar en pocas palabras lo que te quiero. Gracias por tu cariño y tu sorprendente paciencia para escucharme, ayudarme y levantarme en los peores momentos. No puedo decir que para acabar la Tesis este haya sido un año terrible, porque al casarme contigo ha sido, por ahora, el año más estupendo de mi vida.

INTRODUCCIÓN	1
1.1. Estructura y propiedades del C₆₀	4
1.1.1. Estructura	4
1.1.2. Propiedades físicas	5
1.1.3. Propiedades electroquímicas	6
1.1.4. Propiedades fotofísicas	8
Estados excitados	8
Comportamiento redox	9
Pequeña energía de reorganización (λ)	9
1.2. Reactividad química del C₆₀	10
1.3. Díadas dador-aceptor basadas en C₆₀	12
1.3.1. Sistemas dador-aceptor: Estructura	13
1.3.2. Sistemas dador-aceptor: Electroquímica	17
1.3.3. Sistemas dador-aceptor: Fotofísica	18
1.3.3.1. Ganancia de aromaticidad	21
1.3.3.2. Ganancia de aromaticidad y planaridad	22

Capítulo 1. Síntesis de díadas y tríadas de C₆₀ exTTF mediante reacciones de ciclopropanación de tipo Bingel

1.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	27
1.1.1. Adición de fosfor nucleófilo	30
1.1.2. Adición de aminas	30
1.1.3. Adición de carbonos nucleófilos. Reacción de ciclopropanación	32
1.1.3.1. Reactivos de Grignard o compuestos organolíticos	32
1.1.3.2. Reacción de Bingel	34
1.1.3.2.1. Adiciones múltiples y funcionalización selectiva	37
1.1.3.2.2. Reacción de retro-Bingel	44
1.1.3.2.3. Díadas C ₆₀ -dador mediante reacción de Bingel	47
1.1.3.2.4. Transferencia electrónica fotoinducida (TEF) en díadas	49
1.1.3.3. Reacción de C ₆₀ con iluros de fosfonio o sulfonio	54
2.1. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	57
Resumen Gráfico	59
1.2.1. Síntesis de díadas (D-A) y tríadas (D-A-D) basadas en C₆₀, conteniendo TTFs π-extendidos	63

1.2.1.1. Fosfonatos de 1,3-ditiol.....	63
i) Síntesis de tionas.....	63
ii) Obtención de fosfonatos de 1,3-ditiol.....	65
1.2.1.2- Síntesis de dadores π -extendidos a partir de 2-hidroximetilantraquinona ..	66
1.2.1.2.1. Síntesis de 2-(tercbutildifenilsililoximetil)antraquinona.....	66
1.2.1.2.2. Síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-dihidroantraceno.....	67
1.2.1.2.3. Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-2-(2,6-dioxa-3,5-dioxooctanil)-9,10-dihidroantraceno.....	69
1.2.1.2.4. Síntesis de malonatos de di[9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetilo].....	71
1.2.1.3. Síntesis de sistemas electroactivos derivados de C_{60} y TTF π -extendidos.....	72
1.2.1.3.1. Síntesis de díadas.....	72
1.2.1.3.2. Síntesis de tríadas.....	75
1.2.2. Síntesis de Díadas (d-a) basadas en C_{60} derivadas del ácido antraflávic	78
1.2.2.1. Síntesis de dadores π -extendidos derivados del ácido antraflávic.....	79
1.2.2.1.1. Síntesis de 2,6-bis(2-hidroxietoxi)antraquinona y posterior protección.....	79
1.2.2.1.2. Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantracenos 2,6-disustituídos.....	81
1.2.2.1.3. Reacción de alcoholes derivados de TTF π -extendidos con cloruro del ácido etoxicarbonilacético.....	83
1.2.2.2. Síntesis de díadas electroactivas.....	85
i) Díadas obtenidas por monoación al C_{60} (96a-c).....	88
ii) Díadas obtenidas por bis-ación al C_{60} (97a,b).....	91
1.2.3. Estudio electroquímico	93
1.2.3.1. Estudio electroquímico de las díadas (84a-c) y tríadas (85a-c) derivadas de C_{60} y TTF π -extendido.....	93
1.2.3.2. Estudio electroquímico de las díadas 96 y 97	96
1.2.4. Cálculos moleculares teóricos	99
1.2.4.1. Cálculos moleculares teóricos de la díada 85a	99
1.2.4.1. Cálculos moleculares teóricos de la díada 97a	101
1.3. PARTE EXPERIMENTAL	103
1.3.1. Técnicas generales utilizadas	105
1.3.2. Síntesis de fosfonatos de 1,3-ditiol	107
1.3.2.1. Bis(2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato)zincato de bistetraetilamonio (70).....	107
1.3.2.2. Síntesis de tionas.....	107
1.3.2.3. Obtención de tetrafluorboratos de 2-metiltio-1,3-ditiol.....	108
1.3.2.4. Obtención de 2-metiltio-1,3-ditioles.....	109

1.3.2.5. Obtención de tetrafluorboratos de 1,3-ditioi.....	110
1.3.2.6. Obtención de fosfonatos de dimetoxi-1,3-ditioi.....	110
1.3.3. Síntesis de díadas (D-A) y tríadas ((D-A)D)	111
1.3.3.1. Síntesis de dadores π -extendidos a partir de 2-hidroximetilantraquinona .	111
1.3.3.1.1. Síntesis de 2-(tercbutildifenilsililoximetil)antraquinona (78).....	111
1.3.3.1.2. Síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditioi-2-iliden)-2-(tercbutil- difenilsililoximetil)-9,10-dihidroantraceno (79a-c)	112
1.3.3.1.3. Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditioi-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-dihidroantracenos (80a-c)	115
1.3.3.1.4. Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditioi-2-iliden)-2-(2,6-dioxa-3,5-dioxooctanil)-9,10- dihidroantracenos (81a-c)	117
1.3.3.1.5. Síntesis malonatos de di[9,10-bis(1,3-ditioi-2-iliden)-9,10-dihidro-2- antracenilmetilo] (82a-c)	119
1.3.3.2. Síntesis de sistemas electroactivos derivados de C_{60} y TTFs π -extendidos .	121
1.3.3.2.1. Síntesis de díadas C_{60} -exTTF (84a-c).....	121
1.3.3.2.2. Síntesis de tríadas (exTTF) $_2$ - C_{60} (85a-c)	123
1.3.4. Síntesis de díadas (D-A) basadas en C_{60} derivadas del ácido antraflávic	125
1.3.4.1. Síntesis de dadores π -extendidos derivados del ácido antraflávic	125
1.3.4.1.1. Síntesis de 2,6-bis(hidroxietoxi)-9,10-antraquinona (87)	125
1.3.4.1.2. Síntesis de 2,6-bis(tercbutildifenilsililetoxi)-9,10-antraquinona (89)	126
1.3.4.1.3. Síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditioi-2-iliden)-2,6-bis(2-tercbutil- difenilsililetoxi)-9,10-dihidroantraceno (91a-c)	127
1.3.4.1.4. Síntesis 9,10-bis(1,3-ditioi-2-iliden)-2,6-bis(2-hidroxietoxi)-9,10- dihidroantracenos (93a-c).....	130
1.3.4.1.5. Síntesis de bismalonatos de 92 y 93a-c (94 y 95a-c).....	132
1.3.4.2. Síntesis de sistemas electroactivos derivados del ácido antraflávic.....	135
1.3.4.2.1. Díadas de monoación al C_{60} (96a-c).....	135
1.3.4.2.2. Díadas de bis-ación al C_{60} (97b,c).....	137

Capítulo 2. Reacciones de adición 1,3-dipolares

2.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	141
2.1.1. Cicloadiciones [3+2]	144
2.1.1.1. Adición de iluros de azometino al C_{60}	144
2.1.1.2. Adición de diazocompuestos al C_{60}	153
2.1.1.3. Adición al [60]fullereno de alquil- y arilazidas	162
2.1.1.4. Díadas y tríadas basadas en C_{60} sintetizadas mediante reacciones de adición [1,3]-dipolar.....	168

2.2. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	187
<i>Resumen Gráfico</i>	189
2.2.1. Síntesis de 3'-[feniltiometil]triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno	192
2.2.2. Síntesis de 3'-[3-tris(metil)tetrafulvalenil-tiopropil]triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno	193
2.2.3. Síntesis de triazolino[4',5':1,2][60]fullerenos derivados de TTF π -extendido ...	195
2.2.3.1. Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-2-azidometil-9,10-dihidroantracenos..	195
2.2.3.2. Síntesis de sistemas electroactivos mediante adición 1,3-dipolar de alquilazidas al C ₆₀	197
2.2.3.3. Síntesis de sistemas electroactivos mediante adición de azidas al C ₆₀ y extrusión de nitrógeno.....	199
2.2.4. Estudio electroquímico.....	202
2.2.4.1. Estudio electroquímico de la díada derivada de TTF, 181	202
2.2.4.2. Estudio electroquímico de las triazolinas derivadas de TTF π -extendido ..	203
2.2.5. Cálculos moleculares teóricos	206
2.2.5.1. Estructura molecular de la díada TTF-C ₆₀ , 181.....	206
2.2.5.2. Estructura molecular de la díada exTTF-C ₆₀ , 184a	207
2.2.6. Estudios fotofísicos de las díadas de C ₆₀	209
2.2.6.1. Estudio fotofísico de la díada TTF-C ₆₀ , 181.....	209
2.2.6.2. Estudio fotofísico de las díadas y triadas C ₆₀ -TTF π -extendido (85a,b y 184a,b).....	214
2.3. PARTE EXPERIMENTAL	217
2.3.1. Técnicas generales utilizadas	219
2.3.2. Síntesis de 3'-[Feniltiometil]triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno (176)	219
2.3.3. Síntesis de 3'-[3-Tris(metil)tetrafulvaleniltiopropil]triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno (184)	220
2.3.4. Síntesis de triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro-[60]fullerenos derivados de TTF π -extendido.....	221
2.3.4.1. Mesilatos de 9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-dihidroantraceno (182a-c)	221
2.3.4.2. Síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-2-azidometil-9,10-dihidroantraceno (183a-c)	222
2.3.4.3. Síntesis de sistemas electroactivos mediante adición 1,3-dipolar de alquilazidas al C ₆₀ (184a,b)	224
2.3.4.4. N-[9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)9,10-dihidro-2-antracenilmetil]azafulleroide (185).....	226

Capítulo 3. Sistemas dimericos de C_{60}

3.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	231
3.1.1. Reacciones de dimerización del [60]fullereno y derivados.....	234
3.1.2. Cicloadiciones bifuncionales al [60]fullereno.....	242
3.1.3. Dímeros de fullereno conectados a través de puentes moleculares electroactivos	247
3.2. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	257
<i>Resumen Gráfico</i>	259
3.2.1. Síntesis de dímeros covalentes de C_{60} mediante adición de Bingel.....	262
3.2.2. Síntesis de dímeros covalentes de C_{60} unidos mediante enlaces de hidrógeno	265
3.2.3. Estudio electroquímico.....	271
3.2.3.1. Estudio electroquímico de las triadas, 243	271
3.2.3.2. Estudio electroquímico de los dímeros no covalentes 251a,b	272
3.2.4. Estudios fotofísico del dímero de C_{60}	275
3.3. PARTE EXPERIMENTAL	279
3.3.1. Técnicas generales utilizadas	281
3.3.2. Síntesis de sistemas dimericos derivados del ácido antraflávic (242 y 243a-c).....	281
3.3.3. Síntesis de sistemas dimericos basados en C_{60} unidos por enlaces de hidrógeno (251a,b).....	284
<i>Conclusiones</i>	4
<i>Bibliografía</i>	4

Abreviaturas y acrónimos

Se han utilizado las abreviaturas y acrónimos comunes en química orgánica siguiendo las recomendaciones de : “Guidelines for the authors”, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 18A. Además, se han empleado las indicadas a continuación:

A:	aceptor.
AQ:	antraquinona.
bzcn:	benzonitrilo.
D:	dador.
DABCO:	diazabicyclooctano.
DADTE:	ditieniletlen dimetilnilina.
DB24C8:	éter dibenzo 24-corona-8.
DBU:	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.
DC:	dicroismo circular.
DCC:	<i>N,N'</i> -diciclohexilcarbodiimida.
dcm:	diclorometano.
DCNQI:	diciano- <i>p</i> -quinodiimina.
DMA:	<i>N,N'</i> -dimetilnilina.
DMIT:	1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato.
DPPA:	difenilfosforil azida.
E_{ox} :	potencial de oxidación.
EPC:	electrolisis a potencial controlado.
EPR:	resonancia paramagnética electrónica.
E_{red} :	potencial de reducción.
ESI-CS:	electrodo selectivo de iones por contacto sólido.
IRTF:	infrarrojo de Transformada de Fourier.
<i>gap</i> :	diferencia de energía entre orbitales.
GCE:	electrodo de carbono vitrificado.
GPC:	gel permeation chromatography.
HMPA:	hexametilfosforamida.
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital.
HIV:	Human Immunodeficiency Virus.

ITO:	óxido de indio y estaño.
Im:	imidazol.
LUMO:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
Ms:	mesilato.
MEM:	2-metoxietoximetilo.
MMA:	metacrilato de metilo.
2-NPOE:	2-nitrofeniloxiléter.
<i>o</i> -DCB:	<i>o</i> -diclorobenceno.
ONL:	óptica no lineal.
OFL:	oligofenilenvinileno.
pirim:	pirimidinona.
PMMA:	polimetacrilato de metilo.
PR:	Polimerización radicalica.
py:	piridina.
RC:	recombinación de cargas.
s:	espaciador.
SC:	separación de cargas.
SCE:	electrodo estándar de calomelanos.
SCF:	separación de carga fotoinducida.
t.a.:	temperatura ambiente.
Tc:	temperatura de coalescencia.
TC:	transferencia de carga.
TCAQ:	11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano.
TCE:	tricloroetileno.
TCF:	transferencia de carga fotoinducida.
TCNQ:	tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano.
TDAE:	tetraquisdietilaminoetileno.
TE:	transferencia electrónica.
TEA:	tetraetilamonio.
TEF:	transferencia electrónica fotoinducida.
TMEDA:	tetrametiletildiamina.
TTF:	tetratíafulvaleno.
TTP:	tetrafenilporfirina.

Tol: tolueno.
VC: voltamperometría cíclica.
VOC: voltamperometría de onda cuadrada.

Introducción

El [60]fullereno es el compuesto más representativo de la familia de los fullerenos. Fue descubierto en 1985 por los premios Nobel R. F. Curl, H. W. Kroto y R. E. Smalley¹ y preparado en cantidades multigramo, por primera vez, en 1990.² La disponibilidad de C₆₀ a gran escala, ha permitido tanto el desarrollo de su reactividad química, como el estudio de sus propiedades. El [60]fullereno y sus derivados presentan propiedades excepcionales, tales como: superconductividad (especies M₃C₆₀, donde M = metal alcalino),³ ferromagnetismo (en TDAE⁺C₆₀^{-•}, donde TDAE = tetraquisdietilaminoetileno),⁴ formación de un hexanion relativamente estable en voltamperometría cíclica,⁵ formación de materiales con propiedades ópticas no lineales⁶ y actividad biológica.⁷ Estas propiedades hacen del C₆₀ una molécula de gran interés tanto en Química de Materiales,⁸ como en Química Médica.⁷

Entre las múltiples aplicaciones que cabe esperar de los fullerenos, el estudio de sus propiedades optoelectrónicas resulta especialmente interesante debido a las excepcionales propiedades electroquímicas y fotofísicas que presenta el C₆₀ como aceptor y sensibilizador.

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
2. a) W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354; b) W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Dusty Objects in the Universe*, E. Bussoletti, A.A. Vittone, Eds.; Kluwer, Dordrecht, 1990; c) W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 170, 167.
3. a) A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature*, **1991**, 350, 600; b) K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R.B. Kaner, K.-J. Fu, R.L. Whetten, F. Diederich, *Science*, **1991**, 252, 1154; c) R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 127; d) M.J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 5, 1497.
4. P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J.D. Thompson, *Science*, **1991**, 253, 301.
5. a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978; b) Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 781.
6. a) L.W. Tutt, A. Kost, *Nature*, **1992**, 356, 225; b) F. Kajzar, C. Taliani, R. Danieli, S. Rossini, R. Zamboni, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 217, 418.
7. Para una revisión reciente, véase: a) A.W. Jensen, S.R. Wilson, D.L. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.*, **1996**, 4, 767; b) T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.*, **1999**, 663.
8. a) M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1097; b) M. Prato, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, 199, 173.

I.1.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL C₆₀.

I.1.1.- Estructura.

Los fullerenos (C_n) están constituidos por doce anillos pentagonales y m hexagonales, siendo $m = (C_n - 20)/2$ según el teorema de Euler. En ellos cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 .

El C₆₀ es el fullereno estable más pequeño, ya que es el primero que obedece la regla del pentágono aislado.⁹ Esta regla predice que las estructuras que presentan todos los pentágonos aislados por hexágonos son más estables que las estructuras donde aparecen pentágonos adyacentes. Posee geometría icosaédrica (I_h) y, como consecuencia, todos los átomos de la esfera son equivalentes (Figura 1).

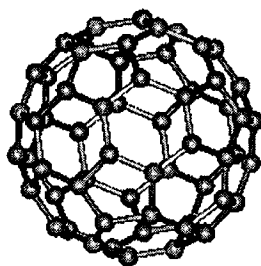


Figura 1. Molécula de [60]fullereno.

La superficie del C₆₀ queda constituida 12 anillos pentagonales rodeados por 20 hexagonales. Todos los dobles enlaces se encuentran conjugados. Aunque inicialmente se consideró como una molécula “superaromática”, más tarde se encontró que posee una estructura poliénica, con todos los dobles enlaces localizados en los anillos de seis eslabones.¹⁰ La determinación estructural mediante difracción de rayos X del C₆₀ y de algunos de sus derivados, revela la existencia de dos tipos de enlaces: “enlaces cortos” o enlaces [6,6] (1,38 Å) y “enlaces largos” o enlaces [5,6] (1,45 Å). Esto hace que la estructura pueda describirse como una esfera construida a partir de subunidades de [5]radialeno y 1,3,5-ciclohexatrieno fusionadas.

La demanda geométrica del esqueleto esférico es tal, que todos los dobles enlaces en el C₆₀ se desvían de la planaridad.^{3c,11} Esta piramidalización de los átomos de carbono sp^2 confiere al C₆₀ un exceso de tensión que es la responsable de su elevada reactividad. En la mayoría de las reacciones del [60]fullereno, el

9. T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, G.E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 203.

10. N. Matsuzawa, D.A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7594.

11. R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1797.

cambio de hibridación sp^2 a sp^3 va acompañado de una disminución de la tensión de su estructura.¹²

I.1.2.- Propiedades físicas.

El fullereno C_{60} a temperatura ambiente es un sólido que presenta una estructura cúbica centrada en las caras¹³ con grandes cavidades intersticiales, que suponen cerca del 27% del volumen de la celda unidad. Como consecuencia, el C_{60} ($d = 1,68 \text{ g/cm}^3$)² es mucho menos denso que el diamante ($d = 3,51 \text{ g/cm}^3$). Por debajo de 255 K se produce una transición de fase de primer orden a una estructura cúbica simple.¹⁴

El calor de formación del C_{60} se ha determinado por calorimetría, siendo de 10,16 kcal/mol por átomo de carbono.¹⁵ Es, por tanto, termodinámicamente menos estable que el grafito y el diamante.

El [60]fullereno es parcialmente soluble en disolventes tales como disulfuro de carbono (7,9 mg/mL) y disolventes bencénicos (tolueno, *o*-DCB, clorobenceno...). Sin embargo, es prácticamente insoluble en disolventes polares (H_2O , metanol) y comunes (acetona, cloroformo, THF). Además, forma agregados muy fácilmente, volviéndose incluso más insoluble.¹⁶ Este comportamiento de los fullerenos ha sido comparado con el de los gases inertes. El C_{60} se ha descrito como un sólido de Van der Waals, es decir, un sólido con débiles interacciones intermoleculares en el que las moléculas esféricas se encuentran rotando libremente a temperatura ambiente. Este hecho justifica su baja solubilidad, ya que la energía requerida para romper los enlaces del disolvente no se compensa con la interacción entre soluto y disolvente.¹⁷

-
12. R.C. Haddon, *Science*, **1993**, *261*, 1545.
 13. R. Rycko, G. Dabbagh, R.C. Haddon, *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters*, p. 25, G.S. Hammond, V.J. Kuck Eds., American Chemical Society, Symposium Series 481, **1992**.
 14. a) P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, W.J. Denenstein, J.P. McCauley, A.B. Smith III, D.E. Cox, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *66*, 2911; b) A. Dworkin, H. Swarc, S. Leach, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1991**, *3/2 II*, 979; c) J.S. Tse, D.D. Klug, D.A. Wislon, Y.P. Handa, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *183*, 387.
 15. H.D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C.S. Foote, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 63.
 16. R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 3379.
 17. N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, C.K. Mathews, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 6077.

I.1.3.- Propiedades electroquímicas.¹⁸

El C₆₀ es una molécula con una moderada capacidad aceptora de electrones (-0,6 V vs SCE) semejante a la de otras moléculas orgánicas, tales como benzo y naftoquinonas.¹⁹ Los cálculos teóricos predicen un LUMO triplemente degenerado de baja energía para el C₆₀, por lo que cabe esperar que acepte hasta un máximo de seis electrones²⁰ (Figura 2). Para estudiar las propiedades electrónicas del fullereno y sus derivados se han utilizado técnicas electroanalíticas tales como: voltamperometría cíclica (VC), voltamperometría de onda cuadrada (VOC) y voltamperometría diferencial de impulsos.

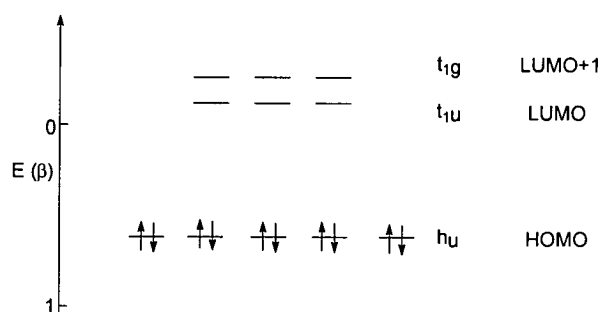


Figura 2. Diagrama de orbitales moleculares de Hückel para el C₆₀.

Pruebas electroquímicas sistemáticas acerca de la triple degeneración del LUMO del C₆₀ dieron como resultado, en diferentes pasos, la determinación de C₆₀²⁻,²¹ C₆₀³⁻,²² C₆₀⁴⁻,²³ y C₆₀⁵⁻.²⁴ Debido a las limitaciones de la “ventana” de potencial de los disolventes utilizados, hasta 1992 no pudo generarse y detectarse de manera estable la especie hexaniónica C₆₀^{6-5a}. Los experimentos se llevaron a cabo a vacío, usando la mezcla de disolventes acetonitrilo/tolueno 1/5, y a baja

18. L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 593.
19. a) G. Saito, T. Teramoto, A. Otsuka, Y. Sugita, T. Ban, K. Kusunoki, *Synth. Met.*, **1994**, *64*, 359; b) L.S. Wang, J. Conceição, C. Jin, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *182*, 5.
20. a) A.D. Haymet, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *122*, 421; b) R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *125*, 459; c) S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *130*, 545; d) P.D. Hale, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6087; e) S. Larsson, A. Volosov, A. Rosen, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, *137*, 501; f) A. Rosen, B. Wastberg, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2525.
21. R.E. Haufler, J. Conceição, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 8634.
22. P.M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1050.
23. D. Dubois, K.M. Kadish, S. Flanagan, R.E. Haufler, P.F. Chibante, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4364.
24. D. Dubois, K.M. Kadish, S. Flanagan, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7773.

temperatura (-10 °C) (Figura 3). Así pues, en consonancia con las predicciones teóricas, la voltamperometría cíclica (VC) del [60]fullereno presenta seis ondas de reducción reversibles, implicando, cada una de ellas, un proceso de transferencia de un solo electrón (Figura 3).^{5,22,25} Las medidas de potencial ($E_{1/2}$) fueron -0,98, -1,37, -1,87, -2,35, -2,85 y -3,26 V vs Fc/Fc⁺. La separación entre dos ondas de reducción sucesivas se mantiene casi constante a 450 ± 50 mV. Por tanto, como fulleruro (C_{60}^{n-}), el C_{60} se transforma en un acumulador electrónico muy atractivo.

Estudios posteriores han demostrado que tanto la elección del disolvente como del electrolito soporte, tienen un efecto importante sobre los potenciales a los que se generan los distintos aniones.²⁶

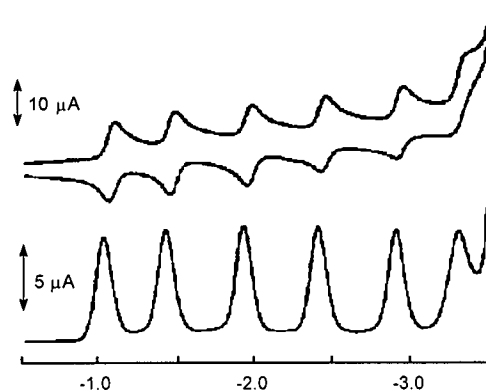


Figura 3. Voltamperograma cíclico y de onda cuadrada del C_{60} a -10 °C.

Al igual que la facilidad de reducción del C_{60} fue predicha teóricamente, también lo fue su dificultad para oxidarse.^{20b} La primera oxidación reversible químicamente y quasireversible electroquímicamente del C_{60} , fue publicada por Echegoyen y *col.* en 1993,²⁷ después de que otros autores describieran el mismo proceso como irreversible.^{23,28} Los estudios de voltamperometría confirman la predicción teórica, ya que el primer potencial de oxidación del C_{60} en 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) ocurre +1,26 V vs Fc/Fc⁺. La diferencia entre los primeros potenciales de oxidación y de reducción del C_{60} (a temperatura ambiente) es de 2,32 V y nos da una medida del *gap* HOMO-LUMO en disolución.

25. F. Arias, Q. Xie, Y. Wu, Q. Lu, R.R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6388.

26. D. Dubois, G. Moninot, W. Kutner, M.T. Jones, K.M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 7173.

27. Q. Xie, F. Arias, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9818.

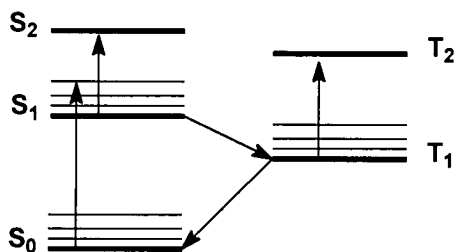
28. C. Jeboulet, A.J. Bard, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5456.

A pesar de la poca capacidad del C₆₀ para formar especies catiónicas estables,²⁹ recientemente se ha preparado la sal [C₆₀⁺][CB₁₁H₆Cl₆⁻] utilizando como oxidante el catión *N*-fenilcarbazol.³⁰

I.1.4.- Propiedades fotofísicas.

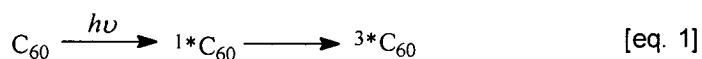
Estados excitados.

El C₆₀ se caracteriza por fuertes bandas de absorción en la región UV y débiles, pero importantes, bandas en la región visible.³¹ Al irradiar el C₆₀ en estado fundamental (S₀) con luz UV o visible se llega al estado excitado singlete (S₁, Esquema 1).



Esquema 1. Estados fundamental y excitados del C₆₀.

El tiempo de vida media de este estado transitorio es relativamente corto (intervalo menor de nanosegundos), ya que el C₆₀ y muchos de sus derivados, se desactivan, mediante cruce *intersistémico*, a un estado triplete (T₁, tiempo de vida media de 10-100 microsegundos) con un rendimiento cercano a la unidad (eq 1).^{31a,32} Como resultado, el C₆₀ es solo débilmente fluorescente, con un rendimiento cuántico de fluorescencia de $3,2 \times 10^{-4}$ a temperatura ambiente en tolueno.³³



29. S. Nonell, J.W. Argobast, C.S. Foote, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4169.
30. Ch.A. Reed, K.-Ch. Kim, R.D. Bolskar, J.L. Mueller, *Science*, **2000**, *289*, 101.
31. a) C.S. Foote, *Top. Curr. Chem.*, **1994**, *169*, 347; b) Y.-P. Sun, *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 1, V. Ramamurthy, K.S. Schanze, Eds.; Marcel Dekker: New York, 1997; pag. 325-390; c) Y.-P. Sun, G.E. Lawson, J.E. Riggs, B. Ma, N. Wang, D.K. Moton, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5520; d) D.M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 695; e) D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 321.
32. R.V. Bensasson, T. Hill, C. Lambert, E.J. Land, S. Leach, T.G. Truscott, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *201*, 326.
33. B. Ma, Y.-P. Sun, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 2157.

Ambos estados, singlete y triplete, dan lugar a absorciones en el infrarrojo cercano con máximos característicos a 920 nm ($S_1 \rightarrow S_2$, Esquema 1) y a 750 nm ($T_1 \rightarrow T_2$, Esquema 1), respectivamente.^{32,34}

Comportamiento Redox.

El fullereno monoreducido $C_{60}^{\bullet-}$ tiene como absorción característica en el IR cercano una banda a 1080 nm ($\epsilon_{1040nm} = 15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).³⁵

El comportamiento redox de los estados excitados es de gran importancia para las reacciones de transferencia electrónica y de energía fotoinducidas. La población de los estados excitados (singlete $\sim 1,9$ eV o triplete $\sim 1,5$ eV) convierte al fullereno en estado excitado en mejor dador y aceptor de electrones que en el estado fundamental. Ambos estados, singlete y triplete, reaccionan rápidamente con los desactivadores reductores³⁶ y oxidantes adecuados.³⁷

Pequeña energía de reorganización (λ).

El fullereno presenta una pequeña energía de reorganización asociada a casi todas sus reacciones, especialmente las de transferencia electrónica fotoinducida (TEF).³⁸ Este es un requisito importante para el control y la eficiencia de las reacciones de transferencia electrónica (TE). Estas reacciones presentan una dependencia parabólica de las constantes de los procesos energéticos.³⁹ Dos términos dominan la energía total del proceso: el acoplamiento electrónico (ν) entre el dador y el aceptor, y la energía de reorganización de las especies. El término ν es dependiente de la distancia y la naturaleza del espaciador. La energía de reorganización total (λ) es la suma de un término interno de la molécula, que es independiente del disolvente λ_i (resultado de la contribución de las configuraciones nucleares y de la transformación de la molécula durante la reacción) y de la energía

34. D. Samuels, R. Weisman, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 295, 105.

35. D.M. Guldi, H. Hungerbühler, E. Janata, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 6, 84.

36. D.M. Guldi, R.E. Huie, P. Neta, H. Hungerbühler, K.-D. Asmus, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 223, 511.

37. V.A. Nadtochenko, N.N. Denison, I.V. Rubtsov, A.S. Lobach, A.P. Moravskii, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 208, 431.

38. a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Akoi, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 263, 545; b) D.M. Guldi, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5744.

39. R.A. Marcus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1111.

de reorganización del disolvente λ_s .⁴⁰ Debido a la semejanza estructural entre el [60]fullereno en el estado fundamental y en los estados excitados, el término dependiente del disolvente λ_s es pequeño, ya que necesita poca energía para la adaptación del nuevo estado generado.³⁸ Basándonos en los pequeños valores de λ , el máximo de la curva de Marcus debería alcanzarse a valores muy bajos de $-\Delta G^\circ$, como correspondería a aceptores bidimensionales, en general, con estructuras menos rígidas y mayores energías de reorganización que los fullerenos. Esto desplaza el proceso de recombinación de carga (RC) (más exotérmico) dentro de la región "invertida" de Marcus, lo que se traduce en una inhibición del mismo, al mismo tiempo que la región normal se vuelve más empinada, lo que da lugar a una notable aceleración de la TE.

La variación de λ y ν es la llave para la modulación de la forma y el máximo de la parábola de Marcus. En principio, los sistemas dador-aceptor con pequeños valores de λ dan lugar a TE más rápidas (pequeños $-\Delta G^\circ$) y a procesos RC más lentos, comparados con sistemas de mayores λ . Este hecho hace del C₆₀ y sus derivados sistemas atractivos para la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales y dispositivos fotovoltaicos.

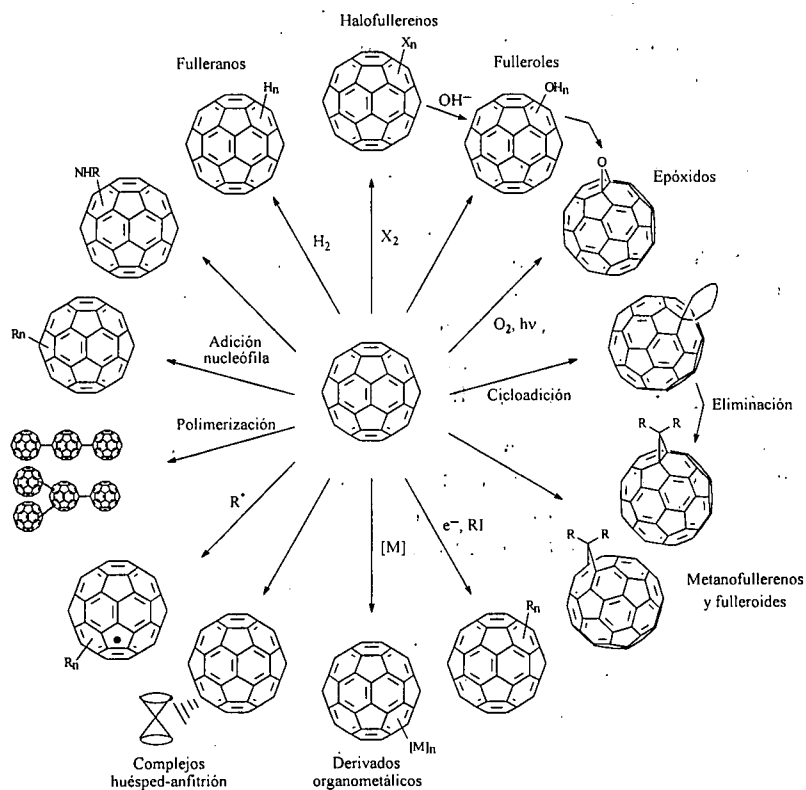
I.2.- REACTIVIDAD QUÍMICA DEL C₆₀.

La difícil procesabilidad de los fullerenos, debido a su escasa solubilidad, representa uno de los mayores inconvenientes en la búsqueda de aplicaciones prácticas. Este obstáculo ha sido superado, al menos en parte, con ayuda de la "funcionalización química de los fullerenos".^{8,41} La derivatización del C₆₀ ha dado lugar a un gran número de compuestos que, a la vez que retienen la mayor parte de las propiedades del [60]fullereno, son mucho más fáciles de manejar.

Debido a la pobre deslocalización electrónica de su estructura, el C₆₀ es mucho más reactivo de lo que se esperaba en un principio, comportándose en su reactividad como una poliolefina deficiente en electrones, por lo que experimenta una gran variedad de reacciones químicas. Dentro de éstas, las más importantes son

-
40. a) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966; b) R. Marcus, N. Sutin, *Biophys. Acta*, **1985**, *811*, 265.
41. a) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 157; b) R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature*, **1993**, *363*, 685; c) A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1138; d) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994; e) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, *23*, 243; f) A. Hirsch, *Synthesis*, **1995**, 895; g) *The Chemistry of Fullerenes*, R. Taylor, Ed., World Scientific, Singapore, 1995; h) *Tetrahedron Symposia-in-Print Number 60, Fullerene Chemistry*, A.B. Smith, Ed.; 1996, 52; i) F. Diederich, C. Thilgen, *Science*, **1996**, *271*, 317; j) A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, 199; k) R. Taylor, *Lecture Notes on Fullerene Chemistry. A Handbook for Chemists*, Ed, Imperial College Press, London, 1999.

las reacciones de cicloadición, pudiendo ser $[2+1]$,⁴² $[2+2]$,⁴³ $[3+2]$,⁴⁴ $[4+2]$ ⁴⁵ y $[8+2]$.⁴⁶



Esquema 2

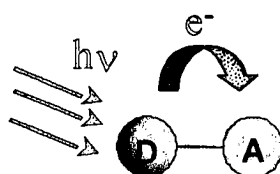
42. a) A. Vasella, P. Ulman, C.A.A. Waldaff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1388; b) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kuromo, M. Ohashi, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 6911; c) H. Tokuyama, M. Nakamura, E. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 7429.
43. a) S.H. Hoke II, J. Molstad, D. DiLatto, M.J. Jay, D. Carlson, B. Kahr, R.G. Cooke, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 5069; b) N. Zhang, S.R. Schricker, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, G. Scorrano, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 441; c) X. Zhang; A. Romero, Ch.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4271.
44. M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798.
45. a) P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 78; b) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 854; c) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, A. De la Hoz, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7585; d) J.L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3199; e) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. De la Cruz, F. Langa, F. Wudl, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *45*, 8307.
46. E. Beer, M. Feuerer, A. Knorr, A. Milrach, J. Daub, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1087.

El principal objetivo de la química del fullereno es la síntesis de derivados estables, caracterizables y de estructura bien definida. En este sentido, diferentes aproximaciones sintéticas han dado excelentes resultados. En el Esquema 2 se recogen algunas reacciones generales que han conducido a la obtención de nuevos organofullerenos.

I.3.- DÍADAS DADOR-ACEPTOR BASADAS EN C₆₀.

Rudolf A. Marcus, en la presentación que con motivo de la concesión del premio Nobel de Química realizó en 1992, puso de manifiesto la importancia y complejidad de las reacciones de transferencia de electrones.⁴⁷ Los procesos que implican una transferencia electrónica en la naturaleza son especialmente difíciles de abordar, por lo que ha sido necesario buscar caminos alternativos en sistemas modelo más simples para llevar a cabo su estudio.

La transferencia electrónica a larga distancia entre dos centros redox (cromóforos) puede definirse como aquellos procesos en los que la transferencia del electrón tiene lugar a distancias notablemente superiores a la suma de los radios de Van der Waals de los cromóforos.⁴⁸ En estos sistemas, a pesar de que el acoplamiento electrónico entre los grupos dador y aceptor de electrones debería ser prácticamente despreciable, se han descrito procesos de transferencia electrónica que tienen lugar a través de largas distancias (> 10 Å), a la velocidad de la luz y con altas eficiencias. Sin duda, el proceso de transferencia electrónica más espectacular es el que se produce en la fotosíntesis de las plantas y bacterias, que tiene lugar en la escala de tiempos del picosegundo y con eficiencias próximas a la unidad (Esquema 3).



Esquema 3. Esquema del proceso de transferencia electrónica fotoinducida.

En el estudio de sistemas fotosintéticos artificiales, el objetivo final es imitar la capacidad de las plantas verdes en el uso de la luz solar para producir compuestos químicos de elevada energía. En este sentido, durante los últimos años se han desarrollado diferentes aproximaciones basadas en semiconductores,

47. R.A. Marcus, *Modern Physics*, 1993, 65, 599.

48. M.N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, 1994, 27, 18.

membranas, vesículas y sistemas moleculares.⁴⁹ Recientemente, la molécula de C₆₀ ha sido utilizada con resultados muy positivos en la preparación de sistemas dador-aceptor dirigidos a la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales.⁵⁰

El [60]fullereno y sus derivados presentan una gran variedad de propiedades electrónicas y fotofísicas características, que los convierte en prometedores candidatos para la investigación de procesos de transferencia electrónica fotoinducida con estados con separación de carga de tiempos de vida largos.

Una de las propiedades más importantes del [60]fullereno en los procesos de transferencia electrónica, es su capacidad para producir eficazmente una rápida separación de carga fotoinducida y una posterior y más lenta recombinación de carga en la oscuridad. Estas propiedades fotofísicas se atribuyen a una combinación de la simetría del sistema π del C₆₀, de la naturaleza piramidal de los átomos de carbono constituyentes del C₆₀, lo que da lugar a la baja energía de reorganización de dicha molécula.⁵¹ Por lo tanto, el C₆₀ y sus derivados, son compuestos de gran interés en la búsqueda de nuevos sistemas optoelectrónicos.

I.3.1.- Sistemas dador-aceptor: Estructura.

Para el estudio de procesos fotoinducidos es preciso una arquitectura molecular en la que, al menos un cromóforo o un centro redox activo, se encuentre localizado en las proximidades del C₆₀. Tanto la orientación relativa como la distancia entre los cromóforos, determina la energía y las propiedades de transferencia electrónica de los modelos fotosintéticos artificiales. Un modo de controlar la disposición espacial de las subunidades es unirlos por medio de una unidad espaciadora rígida. Se han desarrollado diferentes díadas y tríadas que incorporan el C₆₀ en su estructura (Figura 4).

49. T.J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 163.

50. N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527.

51. a) P.A. Liddell, J.P. Sumida, A.N. McPherson, L. Noss, G.R. Seely, K.N. Clark, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1994**, 60, 537; b) R.M. Williams, M. Koeberg, J.M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M.N. Paddon-Row, J.W. Verhoeven, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5055.

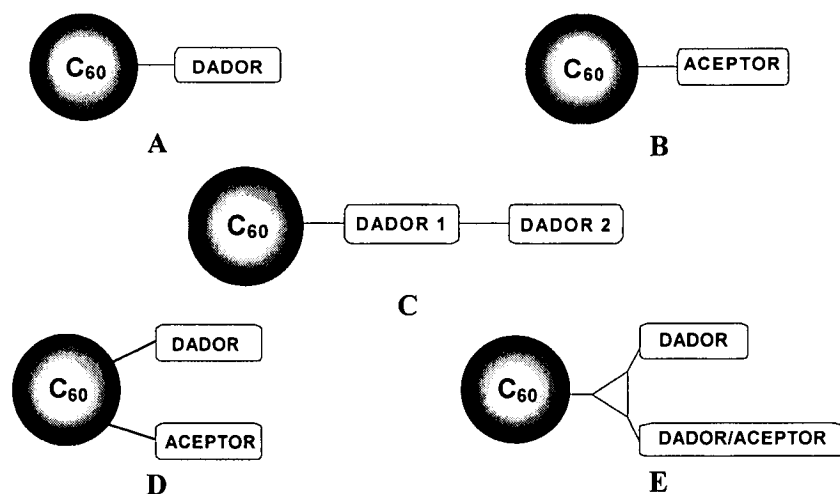


Figura 4

Hasta ahora, se han sintetizado un gran número de díadas tipo A, utilizando para ello una gran variedad de moléculas dadoras incluyendo: porfirinas,^{50,52} aminas aromáticas,^{51,53} policiclos aromáticos,⁵⁴ complejos de metales de transición,⁵⁵ carotenoides,⁵⁶ ferrocenos,⁵⁷ phtalocianinas,⁵⁸ hemiporfiracinas⁵⁹ y

52. Véase a modo de ejemplo: a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 537; b) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Res. Chem. Intermed.*, **1997**, *23*, 621; c) T. Drovetskaya, C.A. Reed, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 7971; d) H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 199; e) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11771; f) M.G. Ranasinghe, A.M. Oliver, D.F. Rothenfluh, A. Salek, M.N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4797; g) P.S. Baran, R.R. Monaco, A.U. Khan, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8386.
53. a) R.M. Williams, J.M. Zwier, J.W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4093; b) J.M. Lawson, A.M. Oliver, D.F. Rothenfluh, T. An, G.A. Ellis, M.A. Ranasinghe, S.I. Khan, A.G. Franz, P.S. Ganapathi, M.J. Shephard, M.N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5032.
54. a) Y. Nakamura, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 2351; b) G. Torres-García, H. Luftmann, C. Wolf, J. Mattay, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2752.
55. N.S. Saricifti, F. Wudl, A.J. Heeger, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Bourassa, P.C. Ford, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *247*, 510.
56. H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G.R. Seely, L. Sereno, J.C. de Silber, T.A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1995**, *62*, 1009.
57. a) M. Maggini, A. Karlsson, G. Scorrano, G. Sandona, G. Farnia, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1994**, 589; b) D.M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 974; c) D.M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *Res. Chem. Intermed.*, **1997**, *23*, 561.
58. T.G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 103.
59. K. Dürr, S. Fiedler, T. Linssen, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1375.

tetratriafulvalenos.⁶⁰ Aunque en ninguna de ellas se ha observado transferencia de carga del dador al fullereno en el estado fundamental, sí que se han podido estudiar fenómenos de transferencia electrónica y de energía fotoinducida. Por ejemplo, Imahori *et al.* mostraron que la subunidad C₆₀ en las díadas C₆₀-porfirina, causaba una aceleración en el proceso de separación de carga y una ralentización del proceso de recombinación, en comparación con aceptores de similar potencial de reducción como derivados de benzoquinona.^{52f} También fue observado por Williams *et al.* un estado de separación de cargas con un tiempo de vida de 250 ns en el caso de una díada C₆₀-dimetilnilina.⁵¹ En cuanto al tipo de díadas B (Figura 4), hasta ahora han sido descritos pocos ejemplos, ya que, debido a la electronegatividad del C₆₀, la elección de un grupo aceptor adecuado queda restringida a aceptores muy fuertes, tales como quinona, DCNQI y TCNQ derivados.^{50,60d,61} Un modelo diferente, constituido por varias unidades dadoras (C, Figura 4), permitiría la separación de carga en varios pasos sucesivos, como sucede en los procesos de fotosíntesis naturales.⁶²

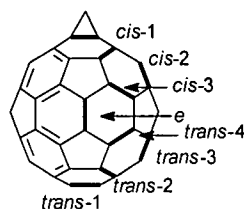


Figura 5. Posiciones relativas de los dobles enlaces en bisaductos de C₆₀ con relación al primer aducto.

60. a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 5979; b) M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sardoná, G. Farnia, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5221; c) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 5690; d) M.A. Herranz, B. Illescas, N. Martín, C. Luo, D.M. Guldi, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 5728; e) D.M. Guldi, S. González, N. Martín, A. Antón, J. Garín, J. Orduna, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1978; f) S.-G. Liu, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1157.
61. a) M. Iyoda, F. Sultana, S. Sakati, M. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1929; b) W. Bidell, R.E. Douthwaite, M.L.H. Green, A.H.H. Stephens, J.F.C. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1641; c) M. Iyoda, S. Sakati, F. Sultana, M. Yoshida, Y. Kuwatani, S. Negase, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7987; d) M. Iyoda, F. Sultana, A. Kato, M. Yoshida, Y. Kuwatani, M. Komatsu, S. Negase, *Chem. Lett.*, **1997**, 63; e) T. Ohno, N. Martín, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 1306; f) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 2015; g) B. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 5986; h) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, S. González, M.A. Herranz, D.M. Guldi, *Carbon*, **2000**, 38, 1577.
62. P.A. Liddell, D. Kuciauskas, J.P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1405. Para una revisión reciente: H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445.

Tanto las díadas de tipo A como las de tipo B, son un adecuado precursor para la síntesis de las tríadas D (Figura 4).⁶³ Estas últimas, tienen la ventaja de que la disposición geométrica de los tres cromóforos puede ser muy variada, teniendo en cuenta que, por sucesivas adiciones a los enlaces [6,6], pueden formarse hasta nueve regioisómeros diferentes (Figura 5).

Recientemente, Hirsch y *col.* han llevado a cabo un estudio exhaustivo de la regioquímica de las adiciones múltiples al C₆₀. Estos estudios son la base para el diseño de sistemas tipo D, si bien aún no se conoce ningún ejemplo de este tipo de tríadas.⁶⁴ Ejemplos muy recientes de tríadas de estructura E (Figura 4), son los publicados por Martín, Guldi y *col.*^{60d,61g,h} Los autores describen la síntesis y el estudio fotofísico de nuevas tríadas basadas en C₆₀ que contienen, en un caso, dos moléculas fuertemente dadoras de electrones como son el ferroceno y el TTF o TTF π -extendido; y en otro, una subunidad dadora (Fc) y una aceptora de electrones, antraquinona (AQ) ó 11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (TCAQ).

El diseño de nuevos organofullerenos que contienen subunidades electrodonadoras es un campo prometedor debido a las interesantes propiedades ópticas y electrónicas que poseen. Las díadas D-A (Figura 4, tipo A) son la base de dispositivos electrónicos moleculares,⁶⁵ para la preparación de sistemas con

-
63. M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1111.
64. a) A. Hirsch, I. Lamparth, H.R. Karfunkel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 437; b) A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H.R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9385; c) I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1067; d) I. Lamparth, A. Herzog, A. Hirsch, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5065 e) F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1537; f) X. Camps, H. Schönberger, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 561.
65. a) *Molecular Electronic-Science and Technology*; A. Aviram, Ed; Engineering Foundation: New York, 1989; b) A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *29*, 277; c) R.M. Metzger, C. Panetta, *C. New J. Chem.*, **1991**, *15*, 209; d) R.M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M.V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T.V. Hughes, H. Sakurai, J.W. Baldwin, C. Hosch, M.P. Cava, L. Brehmer, G.J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10455; e) S. Scheib, M.P. Cava, J.W. Baldwin, R.M. Metzger, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1198; f) M. González, B. Illescas, N. Martín, J.L. Segura, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 2853; g) J.L. Segura, N. Martín, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 2503; h) J.P. Launy, *Molecular Electronics*, en *Granular Nanoelectronics*; D.K. Ferry, Ed; New York, 1995; i) *Introduction to Molecular Electronics*; M.C. Petty, M.R. Bryce, D. Bloor, Eds.; Oxford University Press: New York, 1995.

propiedades de óptica no lineal⁶⁶ y para el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales⁶⁷ con tiempos de vida largos para el estado con separación de cargas.

I.3.2.- Sistemas dador-aceptor: Electroquímica.

En general, dependiendo de la naturaleza y del número de aductos, la derivatización del [60]fullereno da lugar a una disminución de su afinidad electrónica. Mediante reducción electroquímica se ha observado un desplazamiento catódico (hacia valores más negativos) de los potenciales de reducción desde 30 a 350 mV con respecto al C₆₀. Este hecho es justificable por la pérdida parcial de conjugación (de 60 a 58 electrones π) que sufre el C₆₀ al formarse el monoadducto de estructura [6,6]-cerrado.¹⁸

En los últimos años, distintos grupos de investigación han dirigido sus esfuerzos hacia la obtención de sistemas aceptores más potentes que el propio C₆₀.⁵⁰ Básicamente, las estrategias seguidas para mejorar la capacidad aceptora de los derivados fullerénicos se han centrado en: i) la presencia de átomos electronegativos unidos directamente a la superficie del C₆₀ (1,⁶⁸ 2^{60e}), ii) grupos electroaceptores (3,⁶⁹ 4,⁷⁰ 5⁷¹), iii) efecto periconjugativo (6)⁷², iv) sales de pirrolidinio (7)⁷³, y v) la presencia de heteroátomos como constituyentes de la estructura del fullereno (heterofullerenos)⁷⁴ (Figura 6).

En estos sistemas, la electronegatividad de los átomos (O, N) unidos directamente a la superficie del C₆₀ o los efectos electrónicos de los sustituyentes

-
66. a) P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymer*; Wiley: New York, 1991; b) M.S. Nalwa, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 341; c) N.J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 21.
67. a) *Photoinduced Electron Transfer*, M.A. Fox, M. Chanon, Eds; Elsevier, Amsterdam, 1988; b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 849; c) H.A. Staab, A. Feurer, R. Hauck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2428.
68. K.M. Creegan, J.L. Robbins, W.K. Robbins, J.M. Millar, R.D. Sherwood, P.J. Tindall, D.M. Cox, A.B. Smith III, J.P.Jr. McCauley, D.R. Jones, R.T. Gallager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1103.
69. a) M. Keshavarz-K., B. Knight, G. Srdanov, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11371. b) M. Keshavarz-K., B. Knight, R.C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5149.
70. P. De la Cruz, A. De la Hoz, F. Langa, N. Martín, M.C. Pérez, L. Sánchez, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3433.
71. B. Illescas, N. Martín, I. Pérez, C. Seoane, *Synth. Met.*, **1999**, *103*, 2344.
72. M. Eiermann, R.C. Haddon, B. Knight, Q. Li, M. Maggini, N. Martín, T. Ohno, M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1591.
73. T. Da Ros, M. Prato, M. Carano, P. Ceroni, F. Pauloxi, S. Roffia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11645.
74. Para una revisión reciente véase: a) J.C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, F. Wudl, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, *199*, 93; b) A. Hirsch, B. Nuber, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 795.

que soportan grupos atractores de electrones, son los responsables de los valores de potenciales de reducción observados. Sólo en el caso del efecto periconjugativo,⁷² se ha sugerido una interacción de orbitales del C₆₀ con el resto aromático.

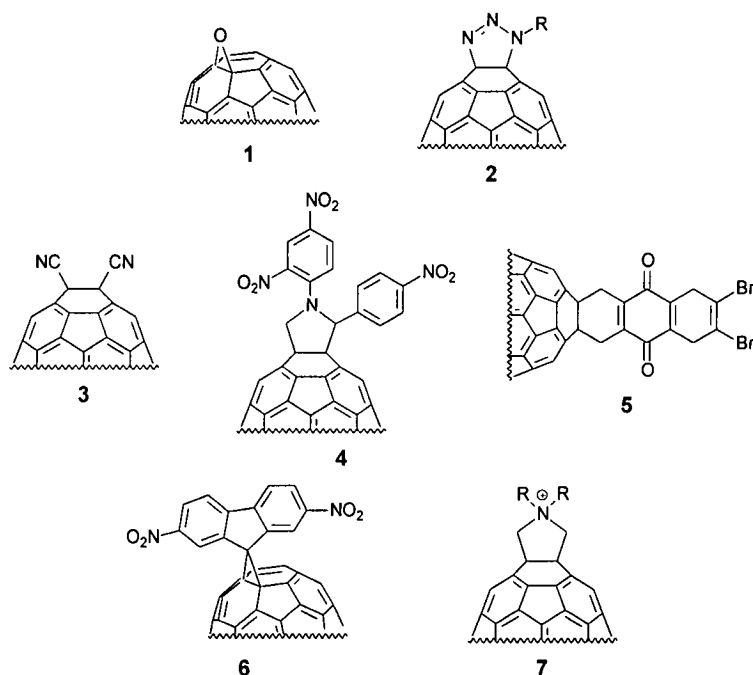
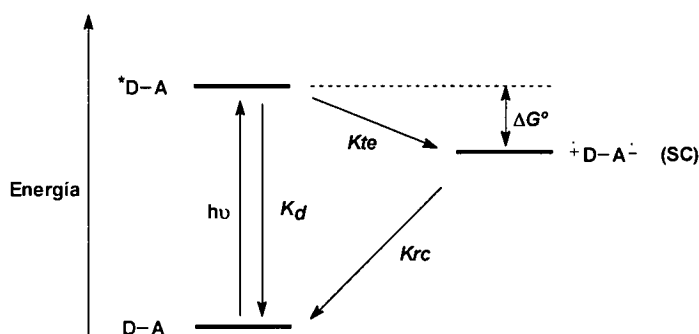


Figura 6. Ejemplos representativos de organofullerenos que presentan una capacidad aceptora de electrones superior al propio C₆₀.

I.3.3.- Sistemas dador-aceptor: Fotofísica.

Como hemos visto anteriormente, los sistemas moleculares que estamos estudiando son capaces de convertir energía lumínica en energía química a través de la creación de un estado intermedio de separación de carga. El esquema básico para un sistema dador-aceptor bicromofórico (D-A) que forma parte de un dispositivo molecular fotovoltaico, se encuentra recogido en el Esquema 4:



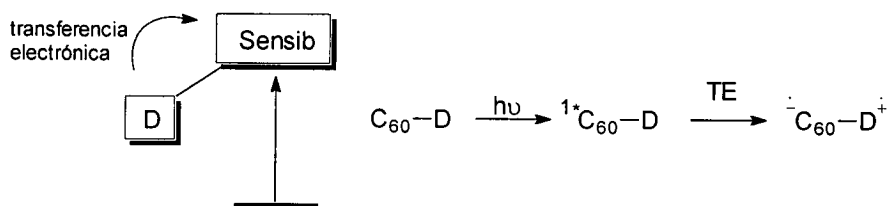
Esquema 4. Diagrama de energía de los posibles procesos de transferencia electrónica fotoinducida en una molécula que contiene un dador (D) y un aceptor (A).

La absorción de luz por la díada D-A da lugar a la formación de un primer estado excitado cuya energía se encuentra localizada en la subunidad D ó A. Este estado puede desactivarse, de forma no productiva, al estado fundamental (k_d) o puede dar lugar a la transferencia electrónica deseada (TE) formándose el estado de separación de carga (SC) ${}^+D-A^-$ (k_{te}). Posteriormente, este estado sufre una recombinación de carga (k_{rc}). La cantidad de energía almacenada durante este proceso viene dada por la cantidad ($h\nu + \Delta G^\circ$).

Para el diseño de dispositivos fotovoltaicos moleculares hay que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- El rendimiento cuántico para el proceso de separación de carga debe ser lo más elevado posible: $k_{te} \gg k_d$.
- El tiempo de vida (τ_{rc}) del SC debe ser suficientemente largo como para que pueda ser útil en reacciones químicas. En la práctica, $\tau_{rc} > 1\mu s$.
- La energía de SC debe ser lo mayor posible, $|\Delta G^\circ|$ debe ser pequeña.

En alguno de estos compuestos, la subunidad de fullereno actúa como un fotosensibilizador, absorbiendo la luz visible para generar una especie excitada. Inicialmente, el dador no se afecta y permanece en su estado fundamental. En el paso siguiente, el dador se oxida *via* desactivación del sensibilizador fotoexcitado (Esquema 5):



Esquema 5

Las energías del estado excitado singlete de fullerenos monofuncionalizados, tales como metanofullerenos (1,796 eV)^{41e} o pirrolidinofullerenos (1,762 eV)⁷⁵ son suficientemente elevadas como para activar una TE *intramolecular* desde la subunidad dadora. Una prueba para la identificación del anión radical $C_{60}^{\cdot-}$ es la banda aguda en torno a 1000 nm en el infrarrojo cercano.³⁵

En principio, la transferencia electrónica entre dador y aceptor puede ocurrir a través de enlaces o a través del espacio. El término coulombico, debido a la repulsión en el estado de separación de cargas, gobierna la desactivación del estado excitado $C_{60}^{\cdot-}-D^{\cdot+}$. En general, la recombinación de carga es muy rápida y da lugar al estado fundamental singlete. Aumentando la distancia entre dador y aceptor, es decir, aumentando el tamaño de las unidades espaciadoras, este término se reduce y se ralentiza la cinética de recombinación de carga (RC). Por ejemplo, la sustitución de un simple enlace C-C entre ambas subunidades, por varias unidades vinílogas o un puente norbornílogo, permite aumentar el tiempo de vida del estado de separación de cargas.^{51,53,57,76} Al mismo tiempo, la separación espacial tiene efecto sobre la termodinámica ($-\Delta G^{\circ}$) de un proceso *intramolecular*. Normalmente, aumentando la separación dador-aceptor, disminuye esta energía. Así pues, la transferencia electrónica (TE), que es exotérmica en una díada espacialmente próxima, se vuelve endotérmica o muy débilmente exotérmica en díadas espacialmente muy alejadas, no pudiendo competir este proceso con otros de desactivación. Una posible solución para alterar esta energía es aumentar la fuerza de las subunidades dadoras yceptoras.^{48,49,51,53,57}

Igualmente, los disolventes polares tienen dos efectos sobre la dinámica de la transferencia electrónica (TE): primero, ayudan a activar el proceso de TE (incluso en díadas muy separadas) y segundo, ayudan a estabilizar el par radical de cargas separadas disminuyendo el término coulombico.

75. M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519.

76. K.A. Jolliffe, S.J. Langford, M.G. Ranasinghe, M.J. Shephard, M.N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1238.

1.3.3.1.- Ganancia de aromaticidad.

La topología de la subunidad dadora influye en las energías del estado fundamental y de los estados oxidados de la molécula. Unidades dadoras como la anilina y el ferroceno, presentan estructuras aromáticas en su estado fundamental.^{50,51,53a,57b,77} Para moléculas estas aromáticas, la oxidación supone una pérdida de aromaticidad (Caso I, Figura 7) y, por tanto, un estado de mayor energía.

Por otro lado, el aumento de aromaticidad que se produce en la reacción inversa, provoca una desestabilización de las especies oxidadas y una aceleración del proceso de recombinación de carga (RC) en los pares $C_{60}^{\bullet-}-D^{\bullet+}$. Para evitar este problema, en nuestro grupo de investigación se han diseñado sistemas en los que el dador unido al fullereno gana, en lugar de perder, aromaticidad en el proceso de oxidación. Con ello se debería producir un crecimiento apreciable en el tiempo de vida media del par radical de cargas separadas. Para desarrollar esta estrategia se utilizaron moléculas derivadas de tetratrafalvaleno (TTF) que, al oxidarse, forman cationes 1,3-ditiolio que, a diferencia del estado fundamental, poseen carácter aromático (caso II, Figura 7).⁷⁸

Estudios de fotólisis revelan que el estado excitado singlete en díadas C_{60} -TTF⁷⁹ sufre un rápido proceso de TE *intramolecular*, llegando a un par radical de cargas separadas ($C_{60}^{\bullet-}$)-(TTF^{•+}). La constante del proceso aumenta al aumentar la polaridad del disolvente, lo que concuerda con los procesos que ocurren en la región "normal" de Marcus. Tiempos de vida del par radical de 2 ns han sido observados para díadas C_{60} -TTF espacialmente próximas.^{60,80} En comparación, los tiempos de vida para díadas similarmente espaciadas caroteno- C_{60} , ZnTPP- C_{60} (siendo TPP = tetrafenilporfirina) y H_2 TPP- C_{60} son 0,526, 0,050 y 0,294 ns, respectivamente.^{52b,81}

-
77. a) K.G. Thomas, V. Biju, M.V. George, D.M. Guldi, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5341; b) K.G. Thomas, V. Biju, D.M. Guldi, P.V. Kamat, M.V. George, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 10755.
78. a) F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1453; b) S. Hünig, G. Kesslich, D. Schentzow, R. Zahradnik, P. Carsky, *Int. J. Sulfur Chem.*, **1971**, *6*, 109.
79. a) S. González, M.A. Herranz, B. Illescas, J.L. Segura, N. Martín, en "*Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*", P.V. Kamat, D.M. Guldi, K.M. Kadish, Eds., *en prensa*; b) D.M. Guldi, M. Maggini, N. Martín, M. Prato, *Carbon*, **2000**, *38*, 1615.
80. N. Martín, L. Sánchez, M.A. Herranz, D.M. Guldi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4648.
81. D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 2189.

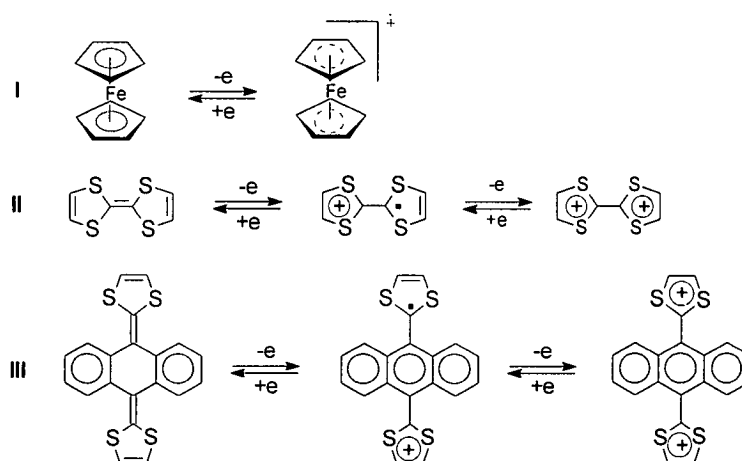


Figura 7. Concepto de ganancia de aromaticidad y planaridad. (I) Pérdida de aromaticidad en el ferroceno monooxidado. (II) Ganancia de aromaticidad en el TTF mono- y dioxidado. (III) Ganancia de aromaticidad y planaridad en TTF π -extendido mono- y dioxidado.

I.3.3.2.- Ganancia de aromaticidad y planaridad.

Una modificación estructural adicional que permite alcanzar una mayor estabilización del estado con separación de carga es añadir anillos heteroatómicos al esqueleto aromático de arenos, ya que éstos poseen mayores energías de estabilización aromática. Una aproximación muy interesante a este concepto es usar TTFs conjugados con estructuras de *p*-quinodimetano (Caso III, Figura 7).⁸² Además de los cationes 1,3-ditiofio aromáticos, la conjugación π en la forma oxidada se extiende de los dos anillos de benceno aislados a todo el esqueleto de antraceno. Como resultado, la especie dicatiónica es totalmente aromática.

Debido a la disposición geométrica de los TTFs π -extendidos, no se produce una simple ganancia de aromaticidad, sino que se gana aromaticidad y planaridad.⁸³ En concreto, la geometría molecular de derivados de tetratiafulvaleno π -extendidos con estructuras de *p*-quinodimetano se encuentra altamente distorsionada. Estas moléculas, en el estado fundamental, adoptan una estructura en forma de mariposa con el fin de evitar las repulsiones entre los átomos de azufre y los de hidrógeno en

82. a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1052; b) M.R. Bryce, A.J. Moore, M. Hasan, G.J. Ashwell, A.I. Fraser, W. Clegg, M.B. Hursthouse, A.I. Karanlow, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1450; c) M.R. Bryce, M.A. Coffin, M.B. Hursthouse, A.I. Karaulov, K. Müllen, H. Schiech, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 6029.

83. N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1268.

posición *peri*. En cambio, en su forma dicatiónica presentan una estructura totalmente plana. Los dos cationes aromáticos de 1,3-ditiol se disponen ortogonalmente con respecto al plano del antraceno. Esto tiene como consecuencia que, aunque el proceso de oxidación continúa siendo químicamente reversible, necesita elevadas energías de activación para que revierta.⁸³

Medidas de espectroscopía de absorción a intervalos de tiempo de pico- y nanosegundos en díadas C₆₀-exTTF indican que el estado excitado singlete del fullereno que se forma inicialmente, se transforma rápidamente en el par radical de cargas separadas. Los factores que controlan la velocidad de TE *intramolecular* son: i) la separación espacial entre cromóforos redox, ii) el potencial de oxidación del derivado de TTF, iii) el potencial de reducción del derivado de C₆₀ y iv) la polaridad del disolvente. El valor de estas velocidades varía entre $1,9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (separación dador-aceptor de 4,4 Å) en benzonitrilo, y $1,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (separación dador-aceptor de 10,35 Å) en tolueno. En todos los casos, el tiempo de vida del par radical con separación de cargas es mayor para moléculas dadoras que ganan planaridad y aromaticidad al oxidarse, encontrándose en el intervalo de 0,2-0,4 μs .⁸⁴

Las observaciones anteriores sobre las díadas C₆₀-TTF y C₆₀-exTTF ilustran el modo de controlar la estructura mediante una combinación del potencial y la topología de la díada dador-aceptor para modular las energías relativas, tanto del estado fundamental singlete, como del estado con separación de cargas.

84. N. Martín, L. Sánchez, D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 113.

Como hemos visto a lo largo de la Introducción, el C_{60} presenta unas excepcionales propiedades electroquímicas y fotofísicas como aceptor y sensibilizador. Por ello, uno de los temas que suscita actualmente más interés dentro de su química, es el estudio de díadas y tríadas en las que el fullereno actúa como fragmento aceptor de electrones.

Por otro lado, conociendo las propiedades que poseen el TTF y sus derivados π -extendidos, es lógico pensar que, utilizando estos compuestos como subunidad dadora, se podrían obtener sistemas que dieran lugar a procesos de transferencia de carga *intramolecular* útiles para nuevos dispositivos optoelectrónicos.

Considerando la experiencia de nuestro grupo de investigación tanto en la síntesis y estudio de moléculas derivadas de tetratriafulvaleno, como en la reactividad química del C_{60} , en esta Tesis Doctoral nos hemos propuesto la obtención de distintas díadas a partir de TTFs π -extendidos y fullereno. Con el fin de conocer la influencia de la naturaleza de la unión y del espaciador sobre las propiedades de los sistemas resultantes, hemos utilizado diversos tipos de conectividad del TTF a la unidad de C_{60} .

La presente Memoria se divide en tres capítulos. En el primer capítulo se presenta la síntesis y propiedades de nuevas díadas y tríadas constituidas por C_{60} y TTFs π -extendidos, obtenidos mediante reacciones de ciclopropanación sobre el [60]fullereno (reacción de Bingel).

En el segundo capítulo se presentan algunos de los pocos ejemplos conocidos de fullerotriazolinas obtenidas mediante reacciones de cicloadición 1,3-dipolar de azidas al C_{60} . La posterior extrusión de nitrógeno ha permitido la obtención de los primeros ejemplos de azafulleroides funcionalizados con derivados de TTF.

Finalmente, en el tercer capítulo se presentan algunos ejemplos de dímeros de C_{60} . Especial atención merece el dímero en el que ambas unidades de fullereno se encuentran unidas a través de un sistema de puentes de hidrógeno.

El estudio electroquímico y fotofísico de los sistemas obtenidos completan la presente Memoria.

Capítulo 1. Síntesis de díadas y tríadas de C₆₀-exTTF mediante reacciones de ciclopropanación de tipo Bingel

1.1. Antecedentes bibliográficos

Como hemos visto en la Introducción, debido a su estructura de “enlaces largos” (5-6) y “enlaces cortos” (6-6) conjugados, la reactividad del [60]fullereno es la de una poliolefina deficiente en electrones. Es decir, el principal tipo de transformación química que sufre el fullereno, es la reacción de adición a sus dobles enlaces [6-6], especialmente, nucleófila,⁸⁵ radicalica,⁸⁶ cicloadición y formación de complejos con metales de transición. También son posibles, por ejemplo, reacciones de metalación,⁸⁷ hidrogenaciones,⁸⁸ halogenaciones⁸⁹ y formación de complejos con ácidos de Lewis.⁹⁰

Las reacciones nucleófilas, al igual que las radicalicas, son los primeros tipos de reacción que se observaron en la química del C₆₀. En el caso de las adiciones nucleófilas, en un primer momento se forma un intermedio aniónico Nu_nC₆₀ⁿ⁻ que se estabiliza rápidamente por la adición de electrófilos E⁺ (por ejemplo H⁺) para dar lugar a dihidrofullerenos sustituidos C₆₀ENU y polihidrofullerenos C₆₀(ENU)_n, o por sustitución nucleófila *intramolecular* (S_{Ni}) para formar metanofullerenos.^{41c}

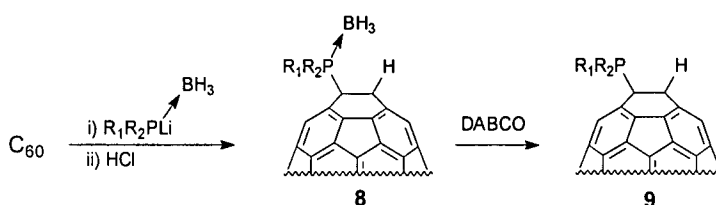
Aunque es posible la formación de un gran número de isómeros C₆₀ENU,^{64b} la adición suele producirse en posiciones 1,2 para aductos con poco impedimento estérico y 1,4 para aquellos en los que éste sea mayor.^{41d}

En este Capítulo revisaremos muy brevemente los distintos tipos de adiciones nucleófilas, para centrarnos después en las adiciones de carbonos nucleófilos tipo Bingel que conducen a productos de ciclopropanación sobre el C₆₀.

-
85. F. Wudl, A. Hirsch, K.C. Khemani, T. Suzuki, P.M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb, *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*; ACS Symposium Series 468; American Chemical Society, p. 161, G. S. Hammond, V. S. Kuck Eds.; Washington, DC, 1992.
86. P.J. Krusic, E. Wasserman, P.N. Keizer, J.M. Morton, K.F. Preston, *Science*, **1991**, *254*, 1183.
87. a) P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 134; b) P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *Science*, **1991**, *252*, 1160; c) A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10984; d) M. Rasinkangas, T.T. Pakkanen, T.A. Pakkanen, M. Ahlgren, J. Rouvinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *32*, 3577.
88. a) C. Rütchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, H.-D. Beckaus, E.E.B. Campbell, R. Tellgmann, H. Schwarz, T. Weiske, S. Pitter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 584; b) C.C. Henderson, P.A. Cahill, *Science*, **1993**, *259*, 1885; c) C.C. Henderson, R.A. Assink, P.A. Cahill, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 786.
89. a) J.H. Holloway, E.G. Hope, R. Taylor, G.L. Langley, A.G. Advent, T.J. Denis, J.H. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1991**, 96; b) A.A. Gakh, A.A. Tuinman, J.L. Adcock, R.A. Sachleben, R.N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 819; c) P.R. Birkett, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature*, **1992**, *357*, 479; d) I.S. Neretin, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, Y.L. Slovokhotov, O.V. Boltalina, P.A. Trashin, A.Y. Lukonin, L.N. Sidorov, R. Taylor, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 3273.
90. a) G.A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfeld, N.J. Trivedi, D.K. Sensharma, G.K. Prashash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9387; b) R. Taylor, G.L. Langley, M.F. Meidine, J.P. Parsons, A.K. Abdul-Sada, T.J. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 667.

1.1.1.- ADICIÓN DE FÓSFORO NUCLEÓFILO.

El tratamiento de C_{60} con fosfinoboranos o fosfinatoboranos secundarios litiados, seguido de eliminación del grupo BH_3 , permite llegar a derivados de C_{60} 1,2-hidrofosforilados con buenos rendimientos (Esquema 6).⁹¹



Esquema 6

El fósforo nucleófilo se genera por desprotonación del correspondiente complejo de boro con BuLi en THF/HMPA a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añade a una solución de C_{60} en tolueno. El complejo **8** es estable a temperatura ambiente durante meses. En el espectro de $^1\text{H-RMN}$, el protón de **8** aparece como un doblete a $\delta = 6,94$ ($J_{\text{P-H}} = 25,7$ Hz). La eliminación del grupo BH_3 por tratamiento con diazabicyclooctano (DABCO) conduce, cuantitativamente, al producto **9** como un polvo de color negro.

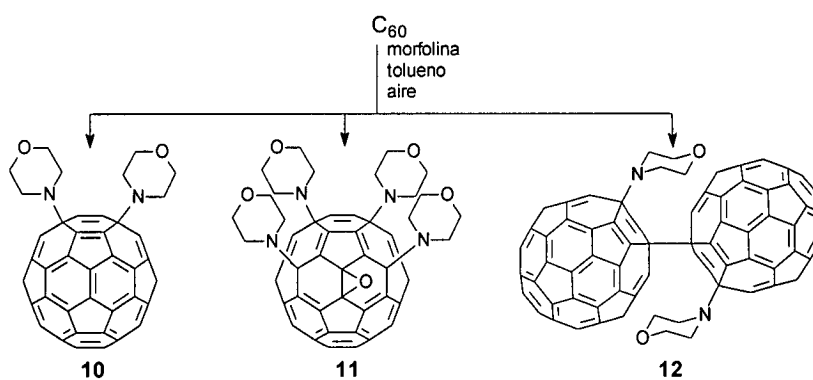
1.1.2.- ADICIÓN DE AMINAS.

Entre las primeras reacciones que se observaron con fullerenos, están las adiciones de aminas primarias y secundarias.^{85,92} Por ejemplo, por tratamiento de C_{60} con *n*-propilamina se obtuvieron poliaminofullerenos. El seguimiento de estas reacciones por espectroscopía ESR mostró que, en un primer paso, se produce la transferencia de un único electrón de la amina al C_{60} para generar el anión radical $C_{60}^{\cdot-}$. El paso siguiente es la recombinación radical y la formación de zwitteriones, que pueden estabilizarse por transferencia de protón (desde la amina al C_{60}) o por oxidación atmosférica seguida de desprotonación y recombinación radicalica. En contraste a lo que veremos en la adición de carbonos nucleófilos, se han descrito pocos casos de síntesis de amino aductos de fullerenos. Esto es debido a i) la inestabilidad de los aminofullerenos en comparación con alquil- o arilfullerenos (el enlace N-fullereno es débil) y ii) la elevada sensibilidad de los zwitteriones y las especies desprotonadas a la oxidación, lo que da lugar a radicales que pueden dimerizar o sufrir reacciones radicalicas con la amina que queda en el medio. En muchos casos, la reacción de C_{60} con aminas da lugar a múltiples productos. Ahora veremos algunos de los ejemplos descritos en la literatura.

91. S. Yamago, M. Yanagawa, E. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2093.

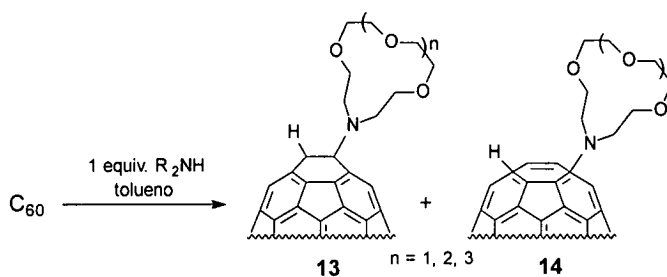
92. A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1309.

Los aminoaductos **10-12** fueron obtenidos por tratamiento de una solución de C_{60} en benceno, con un exceso 40/1 de morfolina durante una semana (Esquema 7).⁹³ Durante este tiempo, la solución cambió de púrpura a marrón y se formó un precipitado oscuro. El dímero **12** se aisló del medio de reacción por simple centrifugación como producto insoluble mayoritario con un 50 % de rendimiento. Por cromatografía de columna en sílica gel con tolueno/acetato de etilo se aisló un sólido oscuro (**10**) y otro amarillo (**11**). Estas reacciones de C_{60} con morfolina, en presencia de oxígeno, son un ejemplo de oxidación inducida por reacción radicalica. Bajo estas condiciones los productos de hidroaminación se forman únicamente en trazas.



Esquema 7

También se ha publicacado la síntesis y caracterización de los productos de adición 1,2- y 1,4-, **13** y **14**, sintetizados a partir de voluminosos éteres azacorona (Esquema 8).⁹⁴

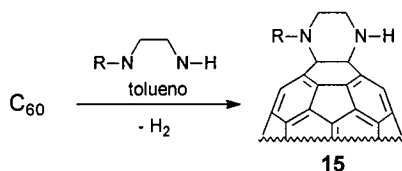


Esquema 8

93. G. Schick, K.-D. Kampe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2023.

94. S.N. Davey, D.A. Leigh, A.E. Moody, L.W. Tetler, F.A. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 397.

Por reacción de C_{60} con un exceso de diaminas secundarias, tales como, N,N' -dimetiletilendiamina, piperazina u homopiperazina,⁹⁵ entre 0 y 100 °C, se observó la formación de un tipo de aducto muy interesante (Esquema 9). En estos casos, se produce una cicloadición acompañada de una deshidrogenación oxidativa, dando lugar, principalmente, al monoaducto **15**. A diferencia de la reacción con morfolina, la formación del aducto se produce exclusivamente en los enlaces [6,6] evitando la formación de dobles enlaces [5,6], necesarios para la adición 1,4, debido a la posibilidad de formar un anillo de seis miembros.



Esquema 9

1.1.3.- ADICIÓN DE CARBONOS NUCLEÓFILOS. REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN.

1.1.3.1.- Reactivos de Grignard o compuestos organolíticos.

Los reactivos de Grignard o los derivados organolitados, son precursores adecuados de carbonos nucleófilos.⁹⁶ En la mayoría de los casos, una solución del compuesto organometálico en THF se añade sobre C_{60} disuelto en benceno o tolueno a temperatura ambiente,^{96,97,98} aunque también puede ser añadido sobre una suspensión de C_{60} en THF.⁹⁹ La adición de los nucleófilos da lugar a la precipitación de los fulleruros RC_{60}^- . La protonación de éstos, nos lleva a los 1-organo-1,2-dihidrofullerenos solubles **16** (Tabla 1).

95. a) K.-D. Kampe, N. Egger, M. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1174; b) K.-D. Kampe, N. Egger, *Liebigs Ann.*, **1995**, 115.

96. A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1061.

97. H.L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1366.

98. P.J. Fagan, P.J. Krusic, D.H. Evans, S.A. Lerke, E. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9697.

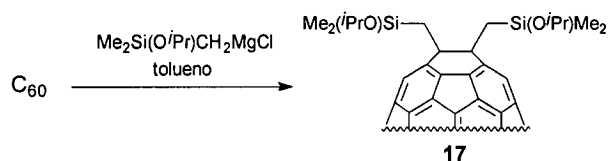
99. H. Nagashima, H. Terasaki, E. Kimura, K. Nakajima, K. Itoh, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1246.

Tabla 1. Adición de reactivos de Grignard o compuestos organolíticos a C_{60} seguido de desprotonación.

Compuesto	RM	Rendimiento (%)	Ref.
16a	MeLi	47	87
16b	<i>t</i> -BuLi	51	87
16b	<i>t</i> -BuLi	—	89
16c	EtMgBr	80	87
16d	<i>i</i> -PrMgBr	56	87
16e	CH=CH(CH ₂) ₂ MgBr	63	87
16f	Me(CH ₂) ₇ MgBr	67	87
16g	PhMgBr	74	87
16h	Me ₃ SiC≡CLi	58	88
16i	Me ₃ SiCH ₂ MgCl	36	90b

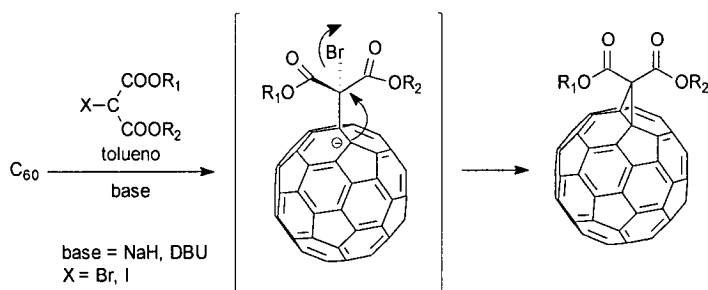
La estructura de **16** se asignó en base a la espectroscopía de ¹H- y ¹³C-RMN, mostrando una simetría C_5 . Las señales de los hidrógenos unidos a los carbonos sp^3 del C_{60} aparecen a $\delta = 6$ y 7 , lo que demuestra la influencia electroceptora del fullereno.

Si, en lugar de THF, se usa tolueno como disolvente para la reacción de $(CH_3)_2XSiCH_2MgCl$ ($X=R, OR$) con C_{60} , se forman los dihidrofullerenos 1,4-sustituidos **17** con un rendimiento del 5-36 %, en lugar de **16** (Esquema 10). El rendimiento mayor de **17** fue obtenido para el reactivo de Grignard $(CH_3)_2Si(O^iPr)CH_2MgCl$. La formación de estos productos indica que la reacción transcurre mediante un mecanismo radicalico. Esta afirmación se apoya en que estas mismas estructuras pueden obtenerse también por reacción directa de radicales $R\cdot$ con fullereno.⁸⁶


Esquema 10

1.1.3.2.- Reacción de Bingel.

La ciclopropanación de C_{60} con α -halocarbaniiones estables, también llamada reacción de Bingel,¹⁰⁰ es uno de los métodos más eficaces en la síntesis de metanofullerenos. La reacción se produce por una adición de un α -halocarbaniión estable al C_{60} , seguido de un desplazamiento *intramolecular* del haluro por el centro aniónico generado en la superficie del fullereno (Esquema 11).



Esquema 11

Posteriormente, se ha demostrado que la ciclopropanación del C_{60} puede llevarse a cabo directamente a partir de malonatos. En este caso, el α -halomalonato se genera *in situ*, y el tratamiento directo de C_{60} con malonatos en presencia de I_2 ¹⁰¹ ó CBr_4 ¹⁰² y una base, da lugar al correspondiente metanofullereno con buen rendimiento.

Las ventajas de este método de funcionalización son: i) rendimientos elevados en comparación con otras reacciones de ciclopropanación, ii) formación exclusiva de aductos [6,6] y iii) fácil acceso a poliaductos con estereoquímica definida.

Una ventaja adicional que presenta esta reacción es la posibilidad de modificación posterior de las cadenas que se han unido al [60]fullereno.

Para hacernos una idea de la versatilidad de esta reacción podemos ver un ejemplo de pequeñas modificaciones que pueden realizarse con reacciones químicas muy sencillas. Aparte de estas modificaciones, en función de la naturaleza y número de los grupos que se unen al [60]fullereno, se pueden

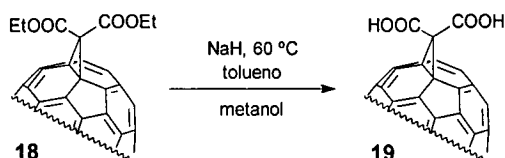
100. C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957.

101. a) C. Bingel, presentación en la reunión *New Perspectives in Fullerene Chemistry and Physics*, Roma (Italia), 1994; b) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2101; c) J.-F. Nierengarten, A. Herrmann, R.R. Tykwinski, M. Rüttimann, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 293.

102. X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 1595.

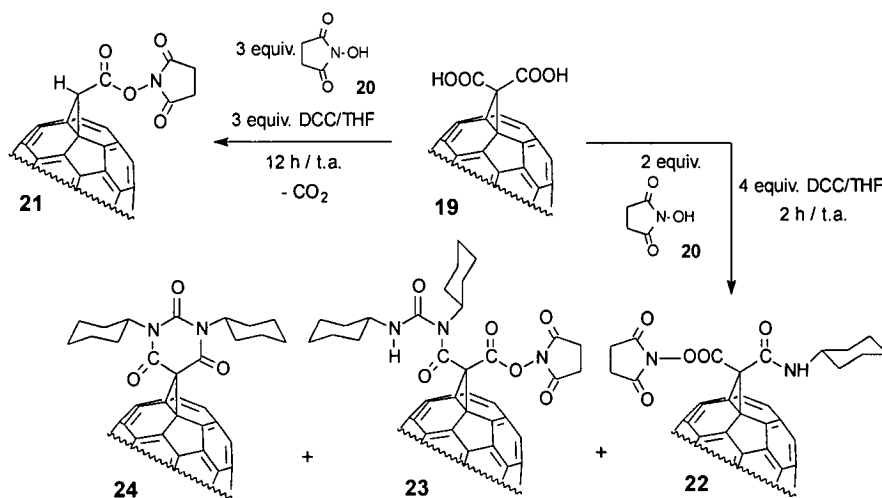
sintetizar una gran variedad de derivados que presentan diferentes propiedades y que veremos en los siguientes apartados.

Una molécula de partida ideal para futuras modificaciones laterales es el ácido malónico **19** (Esquema 12),^{100,64a} que es fácilmente accesible por saponificación del correspondiente dietil malonato **18**, en presencia de un exceso de NaH.^{64c,103}



Esquema 12

En 1997, Hirsch y *col.*¹⁰⁴, mediante la activación de los grupos carboxilo con *N*-hidroxisuccinimida en presencia de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), llevaron a cabo diferentes derivatizaciones a partir del diácido **19** en busca de especies solubles en disolventes polares. En función de las proporciones de DCC y **20** se obtienen diferentes derivados, siendo los productos principales **21** y **22** (Esquema 13).



Esquema 13

Los derivados **25-28** fueron sintetizados mediante la formación *in situ* de **21** y **22** y su posterior acoplamiento con *n*-butilamina, benzilamina o morfolina (Figura

103. I. Lamparth, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1727

104. I. Lamparth, G. Schick, A. Hirsch, *Liebigs. Ann./Recueil*, **1997**, 253.

8), mientras que el derivado **29** se sintetizó por acoplamiento del derivado **21**, previamente aislado, con el éter corona 1-aza-12C4 (Figura 8):

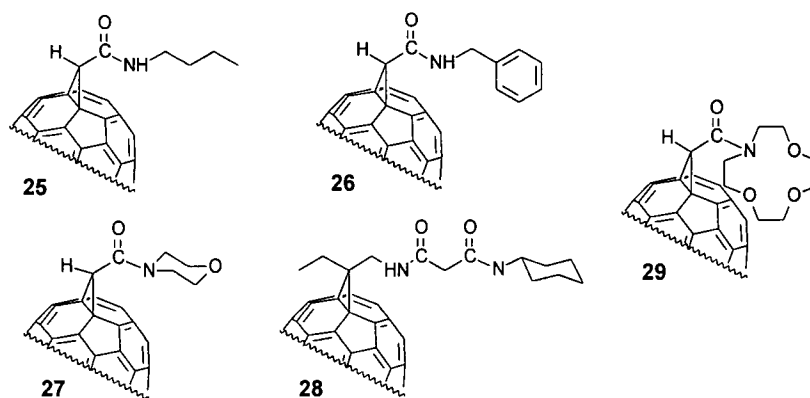
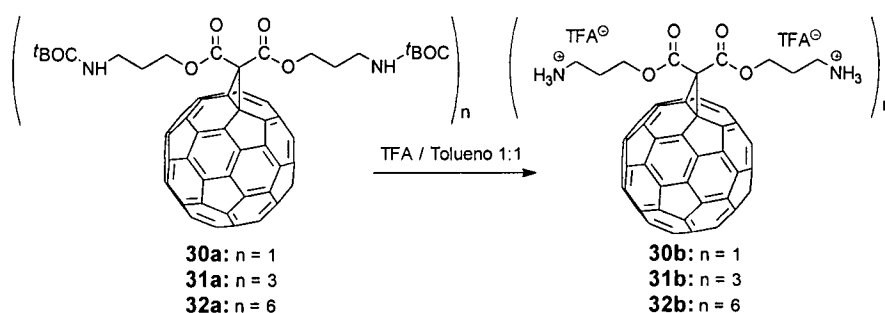


Figura 8

Este tipo de modificaciones tiene una importancia significativa para el diseño de arquitecturas basadas en C_{60} con propiedades biológicas interesantes. Un requisito indispensable para su posible aplicación es que las estructuras diseñadas alcancen una elevada solubilidad en agua. La historia de los derivados de C_{60} solubles en agua se limita a muy pocos compuestos, de los cuales, casi todos contienen ácidos carboxílicos como grupos solubilizantes. Recientemente, Schuster y *col.*,^{105a} han descrito la síntesis y caracterización de una serie de aminometanofullerenos preparados por mono-, tris- y hexacicloadición de Bingel-Hirsch,¹⁰² usando derivados malónicos *N*-protegidos. **30a**, **31a** y **32a** (Esquema 14).



Esquema 14

105. a) C.F. Richardson, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1011; b) M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S.-G. Liu, L. Echegoyen, O. Enger, F. Diederich, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 339.

Después de la eliminación de los grupos protectores, los derivados *e,e,e*-**31b** y el octaédrico *T_h*-**32b** (tris- y hexa-aminometanofullerenos) han resultado ser los derivados de C₆₀ más solubles en agua a temperatura ambiente hasta ahora preparados, con solubilidades de 152 mg/mL y 418 mg/mL, respectivamente. Estudios de espectroscopía UV¹⁰⁶ confirman la influencia de estados de agregación en la solubilidad de estos aductos.

Por el contrario, se ha desarrollado una nueva metodología para fabricar electrodos selectivos de iones por contacto sólido (ESI-CS), usando derivados lipófilos activos electroquímicamente.^{105b} Estos compuestos facilitan la transferencia de carga a través de la interfase permitiendo aumentar la estabilidad del potencial e impidiendo la interferencia de O₂. Todos los ESI-CS basados en valinomicina estudiados, muestran respuestas a concentraciones de ión K⁺ menores de 10⁻⁵ M.

1.1.3.2.1.- Adiciones múltiples y funcionalización selectiva.

En un principio, debido a la difícil separación de los bis- y poliaductos de C₆₀, la química de éste se basaba prácticamente en el aislamiento y purificación de los productos monocondensados.^{41b,c} En 1994, Hirsch y *col.* realizaron un estudio acerca de la regioquímica de derivados de C₆₀ con dos o tres puentes metano.^{64a} Para ello, utilizaron como reacción modelo la ciclopropanación de C₆₀ con bromomalonato de dietilo (**18**).¹⁰⁰ Si tomamos como referencia el enlace [6,6] en el que se une el primer grupo y dividimos la molécula del C₆₀ en tres secciones (Figura 9), la segunda adición puede tener lugar: en el mismo hemisferio (*cis*), en el ecuador (*e*) o en el hemisferio opuesto a la primera adición (*trans*). El número total de regioisómeros posibles es ocho, tres en el mismo hemisferio, cuatro en el opuesto y uno en la posición ecuatorial.

106. D.M. Guldi, H. Hungerbuhler, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 9380.

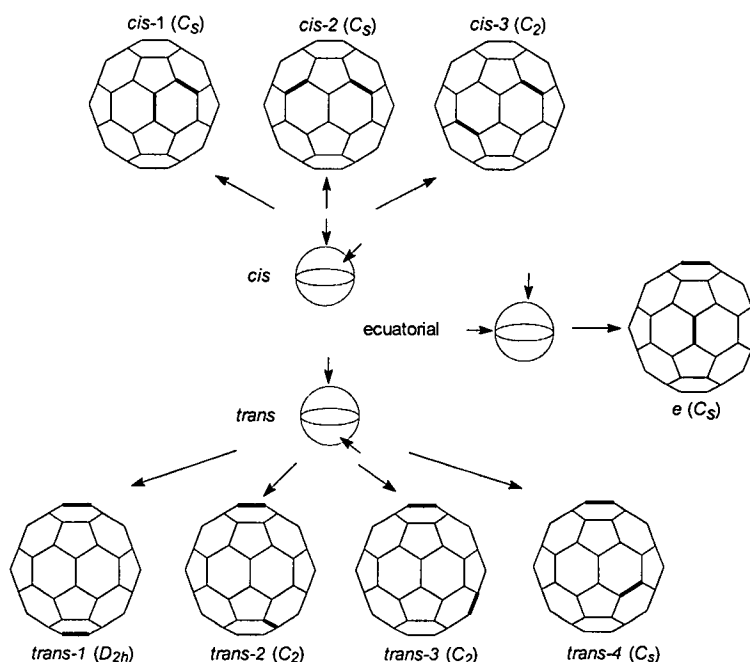


Figura 9. Relación entre la posición de los dobles enlaces [6,6] y la simetría de los correspondientes bisaductos.

De estos ocho regioisómeros, los autores consiguieron aislar sólo siete isoméricamente puros, ya que la formación del isómero *cis*-1 es muy desfavorable, debido al impedimento estérico que presenta.¹⁰⁷ La posterior cicloadición de los bisaductos condujo, preferentemente, a los trisaductos *e,e,e* (**33**) y *trans*-3,*trans*-3,*trans*-3 (**34**) (Figura 10).

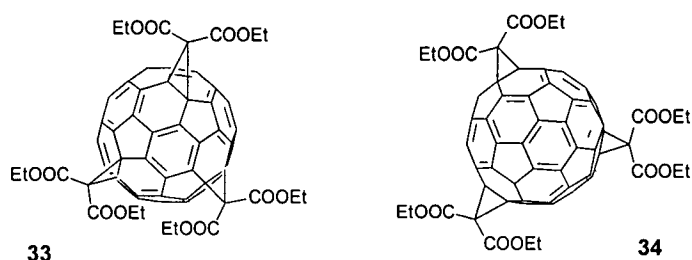


Figura 10

107. a) A. Hirsch, I. Lamparth, G. Schick, *Liebigs Ann.*, **1996**, 1725; b) F. Djojo, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 344.

La separación de los productos es llevada a cabo por cromatografía seguida de HPLC preparativa, en SiO₂, con nitrobenzeno como fase estacionaria y tolueno como disolvente. Cuando, debido al modelo de adición, se obtienen isómeros quirales, su separación requiere cromatografía preparativa (HPLC) en una fase estacionaria quiral. La separación de este tipo de productos ha sido posible gracias a la utilización de columnas quirales Whelk-O.^{101b,108}

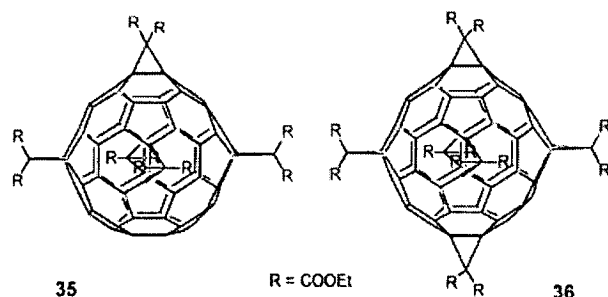


Figura 11

Posteriores adiciones para dar los tetra-, penta- y hexaaductos^{64b} demuestran que la ciclopropanación del tetra- y el pentaaducto, es incluso más regioselectiva, formándose únicamente los regioisómeros **35** y **36** (Figura 11). Los autores justifican la regioselectividad de la adición nucleófila en base a los coeficientes calculados para los orbitales frontera (LUMO, LUMO+1, LUMO+2) y a la estabilidad termodinámica de los aductos.

En sus publicaciones, Hirsch y *col.* establecían una regla empírica basada en la combinación del criterio de polaridad y los datos espectroscópicos (UV-Vis, IR, ¹H- y ¹³C-RMN) para la asignación correcta de los bisaductos. Esta regla ha sido utilizada por otros investigadores¹⁰⁹ pero, aunque es segura para unos isómeros, no es suficiente para otros. Excepto por rayos-X, que en estos casos son poco habituales, no existe un método general para la asignación de las estructuras a los bisaductos de C₆₀. Un paso importante en esta determinación ha sido la aplicación de la espectroscopía EPR del estado excitado triplete, propuesta en 1997 por Pasimeni y *cols.*^{110, 111} En el caso de poliaductos quirales, la comparación de los

108. a) S.R. Wilson, Y. Wu, N.A. Krapinidis, D.I. Schuster, C.J. Welch, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 6548; b) B. Gross, V. Schurig, I. Lamparth, A. Herzog, F. Djojo, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1997**, 1117.

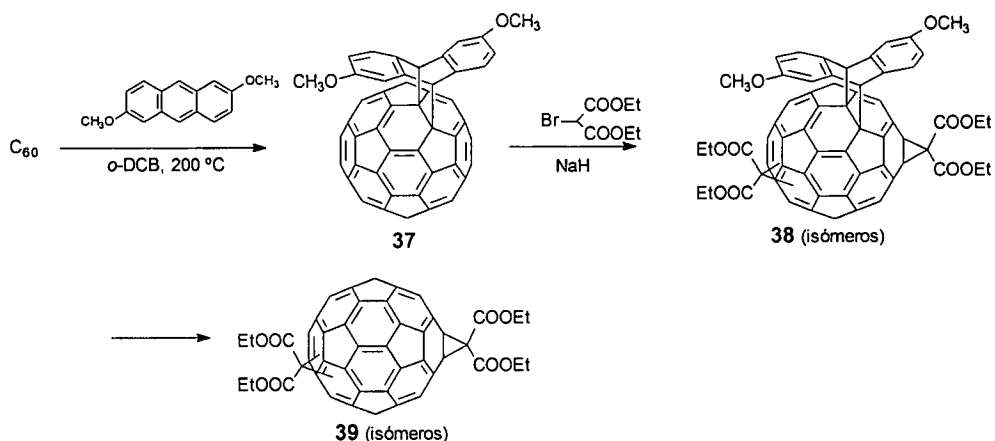
109. Q. Lu, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 4764.

110. L. Pasimeni, A. Hirsch, I. Lamparth, A. Herzog, M. Maggini, M. Prato, C. Corvaja, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12896.

111. L. Pasimeni, A. Hirsch, I. Lamparth, M. Maggini, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12902.

espectros de dicroísmo circular (DC) calculados y experimentales aporta información adicional para la asignación estructural de los distintos derivados.¹¹²

Con el desarrollo de la química de poliadición al [60]fullereno, la formación regioespecífica de poliaductos covalentes se ha convertido en una de las líneas de investigación más importantes dentro de la química del C₆₀. En este sentido, la reacción de Bingel, junto con la cicloadición Diels-Alder reversible, se ha empleado en un intento de controlar la regioselectividad en la formación de bisaductos de C₆₀.^{64c,113} En una primera aproximación, Wilson y col.¹⁰⁹ han estudiado el efecto que produce, como grupo de bloqueo estérico en la superficie del [60]fullereno, sobre la regioselectividad en la formación de bisaductos la presencia de 2,6-dimetoxiantraceno (Esquema 15).



Esquema 15

La regioselectividad en la formación de un bisaducto de malonato de dietilo en el C₆₀, se ve modificada por la presencia de este grupo de bloqueo que, una vez llevada a cabo la reacción de bisadición, se elimina fácilmente mediante calefacción.¹¹³

En un intento por desarrollar una aproximación más racional para la producción de un regioisómero deseado en reacciones de funcionalización múltiple del [60]fullereno, Diederich y col.^{101b,c,114} han aplicado el concepto de

112. F. Djojo, A. Hirsch, S. Grimme, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3027.

113. S.R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 5707.

114. a) L. Isaacs, R.F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2339; b) L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1466; c) F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Chem. Commun.*, **1996**, 797; d) R.F. Haldimann, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **1997**, 237; e) F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R.F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordassi-Denti, W.

“funcionalización remota dirigida” para la formación regioespecífica de poliaductos de C_{60} (Figura 12).

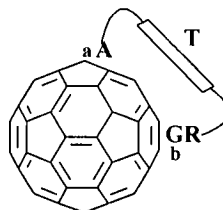
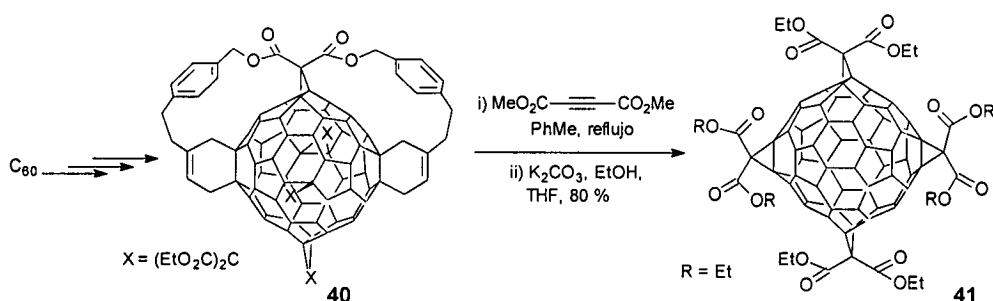


Figura 12. Funcionalización remota dirigida. (A = punto de anclaje; T = unión; GR = grupo reactivo).

La elección de la unión (T) entre el punto de anclaje (A) y el grupo reactivo (GR) es crítica para el anclaje regioespecífico. Su forma y tamaño deben ser elegidos para favorecer el ataque en el enlace deseado **b**, sobre las otras posibles posiciones reactivas (enlaces [6,6]), situadas en el mismo hemisferio más cerca del enlace **a**.

De esta forma, se han sintetizado desde bis- a hexaaductos de manera regioespecífica.¹¹⁴ Incluso, combinando este método con el utilizado previamente por Rubin y col.¹¹⁵ para la solubilización reversible de fullerenos, se ha sintetizado el primer tetraaducto con simetría D_{2h} (Esquema 16).^{114c,e}



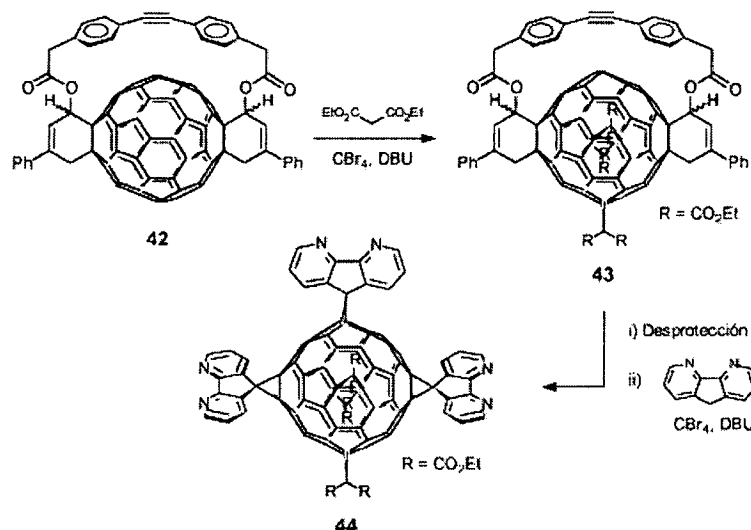
Esquema 16. Síntesis del tetraaducto de simetría D_{2h} **41**, mediante la técnica de solubilización de Rubin.

Qian y Rubin han demostrado que la adición reversible de grupos voluminosos sirve como plantilla para activar los dobles enlaces ecuatoriales del C_{60} , aumentando la regioselectividad en la formación de hexaaductos con un esquema de sustitución octaédrico. A partir del organofullereno disustituido **42**, por

Thiel, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 343; f) G. Rapenne, J. Crassous, A. Collet, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **1999**, 1121.

115. Y.-Z. An, G.A. Ellis, A.L. Viado, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 6353.

adiciones sucesivas, han obtenido un derivado de fullereno hexasustituido con dos grupos diferentes (Esquema 17).¹¹⁶



Esquema 17. Síntesis del derivado hexasustituido de geometría octaédrica **44**, a partir del organofullereno protegido **42**.

Posteriormente, partiendo también del derivado **42**, que presenta una extrema selectividad hacia la adición secuencial en sus posiciones ecuatoriales, han sintetizado y caracterizado 7 regioisómeros resultantes de la adición selectiva de tres grupos diferentes: malonato de etilo, malonato de metilo y 4,5-diazafluoreno.¹¹⁷

Más recientemente, estudios acerca de la longitud del espaciador entre el punto de anclaje (A) y el grupo reactivo (GR) (Figura 12), han dado lugar a la síntesis de bisaductos de regioquímica *cis*-2, con elevada regioselectividad.¹¹⁸ En función de la naturaleza de los sustituyentes en las cadenas de los malonatos, se han sintetizado derivados con comportamiento de cristal líquido^{118c} (también observado en

116. W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 2356.

117. W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 3133.

118. a) J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, B. Heinrich, D. Guillon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 5747; b) J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 2747; c) N. Tirelli, F. Cardullo, T. Habicher, U.W. Suter, F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 193; d) T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schönberger, *Chem. Commun.*, **1999**, 2103; e) N. Armaroli, C. Boudon, D. Felder, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Marconi, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, V. Vicinelli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 3730; f) J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 269; g) D. Felder, J.-L. Gallani, D. Guillon, B. Heinrich, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 201.

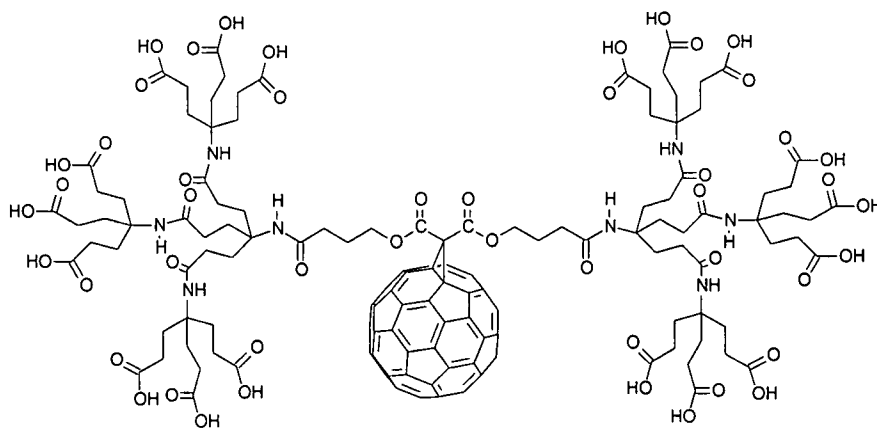
hexaaductos),^{118d} con propiedades anfífilas, que les permiten formar películas de Langmuir estables en una interfase aire-agua,^{118a} e incluso dendrímeros.^{118e-g}

Las características de la reacción de Bingel y el desarrollo en el control de la poliadición, han permitido la introducción de la molécula de C₆₀ en la química de los dendrímeros. La utilización del fullereno como núcleo de un dendrímero, se basa en los siguientes puntos: i) su forma esférica, que permite llegar a sistemas globulares incluso con una pequeña generación de dendrones; ii) la posibilidad de diferentes grados de adición, desde mono- hasta hexaaductos; iii) la existencia de regioisómeros con el mismo grado de adición; iv) la posibilidad de inducir quiralidad a la molécula, según el modo de adición, independientemente de la naturaleza de los adendos; y v) la posibilidad de introducir combinaciones de distintos dendrones, o incluso de dendrones y otro tipo de aductos de diferentes funcionalidades, mediante una estereoquímica controlada.

Hirsch y *col.* han descrito la síntesis y caracterización de distintos tipos de dendrímeros basados en el C₆₀. En algunos casos el núcleo del dendrímero es un fullereno mono-¹¹⁹ o difuncionalizado, pero, en general, es un fullereno hexasustituido.^{64f,120} En estos casos, la variación de la naturaleza de los grupos funcionales y de las cadenas que forman los dendrones, permite la obtención de productos con propiedades muy diferentes. Como ejemplo representativo, el organofullereno **45** (Figura 13) presenta, junto con el compuesto **32b** (Esquema 14), presenta una de las mayores solubilidades en agua conocidas hasta el momento (254 mg/mL).¹¹⁹ Otro ejemplo de interés lo constituyen los lipofullerenos,^{120e,d} lípidos artificiales que dan lugar a la formación de vesículas y membranas.

119. M. Brettreich, A. Hirsch, *Tetrahedron Lett*, **1998**, 2731.

120. a) M. Hetzer, H.C. Schuamenn, S. Bayerl, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 1962; b) M. Hetzer, T. Gutberlet, M. Brown, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, T.M. Bayerl, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 637; c) A. Herzog, A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 171; d) M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 1845; e) F. Djojo, E. Ravanelli, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1051.



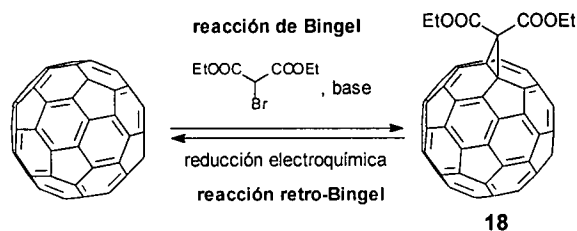
45

Figura 13

1.1.3.2.2.- Reacción de retro-Bingel.

La mayoría de los metanofullerenos son estables bajo las condiciones de voltamperometría cíclica (VC). Tan solo ha sido publicada una excepción por Haddon, Wudl y *col.*,⁷² el monoanión del 1,2-metano[60]fullereno-61,61-dinitrilo, que revierte a C₆₀ en esas condiciones. También se ha observado que los bis(metano)fullerenos con adición *cis*-2 presentan una segunda onda de reducción químicamente irreversible.^{114e}

Recientemente, Echegoyen, Diederich y *col.*¹²¹ descubrieron que la electrolisis a potencial controlado (EPC) del 1,2-metano[60]fullereno-61,61-dicarboxilato de dietilo **18**, conduce a la eliminación del anillo ciclopropánico y a la consecuente recuperación del C₆₀. Esta conversión se ha denominado reacción retro-Bingel (Esquema 18).



Esquema 18. Reacción Bingel y retro-Bingel.

121. R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1919.

El mismo grupo de investigación, en publicaciones posteriores,¹²² demuestra cómo esta reacción no sólo puede ser utilizada para revertir la reacción Bingel, sino que, si la EPC no es tan exhaustiva, da lugar a la migración de los anillos de ciclopropano por la superficie del C₆₀. Este espectacular reordenamiento fue observado para los seis regioisómeros del bismalonato **39** (Figura 14).

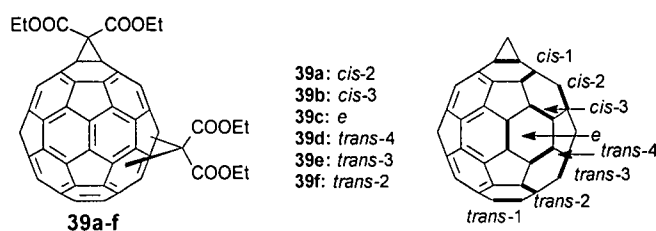


Figura 14. Representación de los bisaductos **39a-f** que fueron sometidos a EPC al primer y segundo potencial de reducción.

Los estudios mostraron que, cuando se somete el bisaducto **39a** (*cis*-2) a EPC hasta su estado monoaniónico (-1,2 V vs Ag) durante 30 min., desaparece, convirtiéndose en una mezcla de bisaductos en la que el **39c** (*e*) es el mayoritario (*e*, 57%; *trans*-3, 31%; *trans*-4, 8%; *cis*-3, 4%). Cuando los isómeros **39b-f** se someten al mismo proceso no se observa ninguna isomerización. Este resultado condujo al estudio del comportamiento de los seis regioisómeros mediante EPC al segundo potencial de reducción (-1,55 V vs Ag). Se obtuvieron dos fracciones: una, el resultado de la eliminación de uno de los malonatos por reacción retro-Bingel y otra, los productos de la reorganización de los ciclopropanos. La migración de los grupos no se produce de manera arbitraria, sino que existe una formación preferente de los isómeros *e* y *trans*, comportamiento que podría ser consecuencia de su inherente estabilidad en comparación con el resto.

Cuando los trisaductos (tris[di(etoxicarbonil)metano][60]fullereno) se someten a EPC, se produce una competencia entre la reacción retro-Bingel y la isomerización, por lo que se obtiene siempre una mezcla de mono-, bis- y trisaductos. Uno de ellos, el de estructura [*trans*-4, *trans*-4, *trans*-4], no había sido, hasta ahora, aislado.¹²³

Esta reacción representa una alternativa a los procesos convencionales de síntesis de trisaductos,^{114f} ya que éstos se obtienen como producto principal cuando

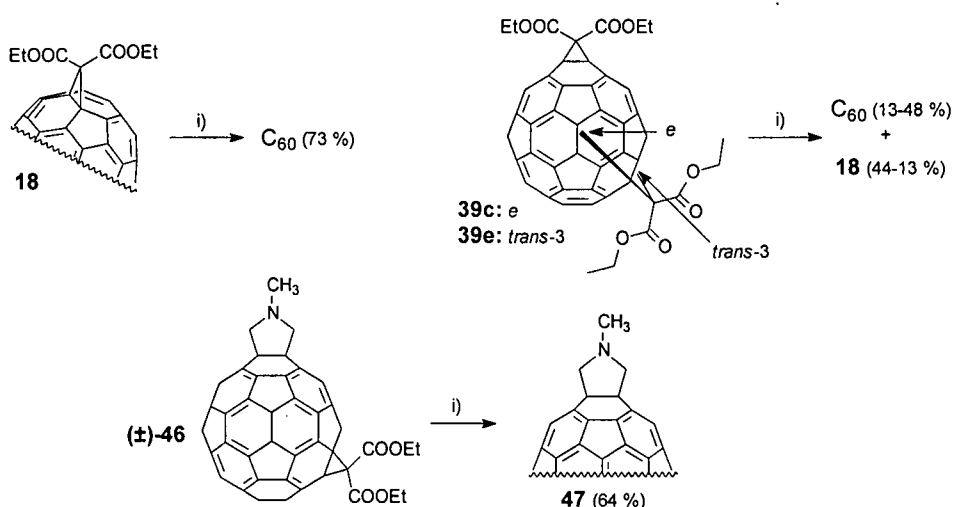
122. R. Kessinger, M. Gómez-López, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8545.

123. L.E. Echegoyen, F.D. Djojo, A. Hirsch, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4994.

se aplica a tetra-, penta- y hexaaductos de C_{60} .¹²⁴ Los isómeros que aparecen en mayor proporción son el [*trans*-4, *trans*-2, *e*], y el [*trans*-3, *trans*-4, *e*].

El reciente descubrimiento por Diederich, Echegoyen y *col.*¹²⁵ de que la reacción retro-Bingel se produce también en condiciones químicas, abre la posibilidad del uso de malonatos tipo Bingel como grupos protectores y directores reversibles en la futura síntesis de multi-aductos de fullereno, que no serían accesibles de otra manera. La reacción retro-Bingel se produce de forma química, en presencia de magnesio amalgamado con mercurio en THF, con rendimientos de moderados a altos.

Un resultado importante ha sido la comprobación de la estabilidad de grupos tan utilizados como las pirrolidinas en esas condiciones (Esquema 19).



Esquema 19. Reactivos y condiciones: i) Mg/Hg, THF, Ar, 80 °C, 3d.

Recientemente, Martín, Echegoyen y *col.*, han demostrado que la reacción retro-Bingel no es específica de los aductos de tipo Bingel, observándose tanto química como electroquímicamente para otros derivados ciclopropanicos.¹²⁶ El estudio se ha realizado sobre distintos derivados de C_{60} espiroanelados; entre ellos, algunos sufren la reacción retro-Bingel (48) mientras que otros se mantienen

124. N.S. Fender, B. Nuber, D.I. Schuster, S.R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1924.

125. a) N.N.P. Moonen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **2000**, 335; b) R. Kessinger, N.S. Fender, L.E. Echegoyen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2184.

126. M.W.J. Beulen, L. Echegoyen, J.A. Rivera, M.A. Herranz, A. Martín-Domenech, N. Martín, *Chem. Commun.*, **2000**, 917.

estables (**49**) (Figura 15). Con estos resultados se amplía la posibilidad del uso de distintos compuestos orgánicos como grupos protectores en las reacciones de funcionalización de fullerenos.

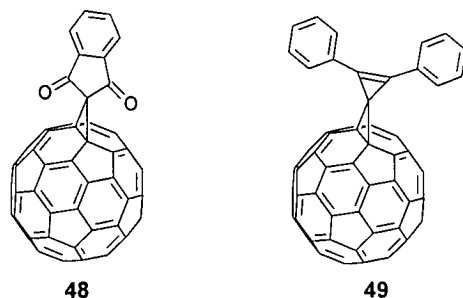


Figura 15

1.1.3.2.3.- Díadas C_{60} -dador mediante reacción de Bingel.

La reacción de Bingel también ha sido utilizada para la preparación de díadas y tríadas en las que el C_{60} actúa como subunidad electroaceptora.⁵⁰ Así, Constable y Diederich¹²⁷ han preparado una nueva serie de ligandos en los que el C_{60} se halla unido covalentemente a 2,2':6'2''-terpiridinas (tpy) (**50**), que pueden usarse como precursores para la síntesis de díadas y tríadas de rutenio (II) **51** (Figura 16). Los complejos **51** muestran, en su espectro electrónico, una banda de absorción de transferencia de carga (TC) a 480 nm y, en su voltamperograma cíclico, un proceso Ru^{II}/Ru^{III} a +1,800 V (vs Fc/Fc⁺) junto con las ondas de reducción del fullereno. La introducción del sustituyente dimetilamino para formar la tríada **51** (X = NMe₂) produce un desplazamiento de la señal del proceso redox Ru^{II}/Ru^{III} (0,500 V), pero ningún efecto significativo en los potenciales de reducción de la subunidad de C_{60} . En el compuesto **51** no se observa transferencia de carga desde la amina al fragmento de fullereno en el estado fundamental.

127. D. Armspach, E.C. Constable, F. Diederich, C.E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **1996**, 2009.

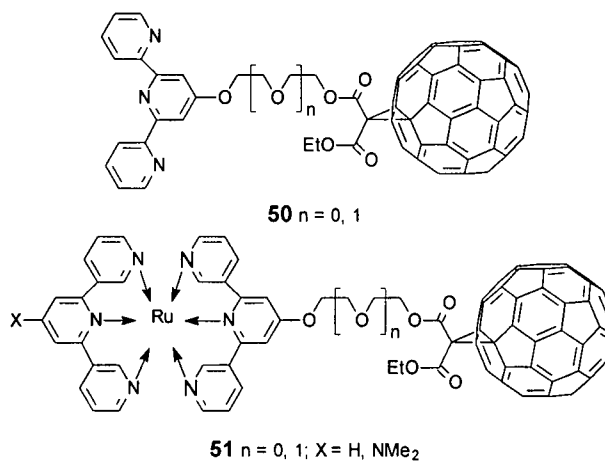


Figura 16

Otro ejemplo de díadas obtenidas mediante esta reacción, es el publicado en 1998 por Deschenaux y *col.*¹²⁸ En este caso, los autores utilizan como molécula dadora el ferroceno. El organofullereno sintetizado presenta comportamiento de cristal líquido (Figura 17).

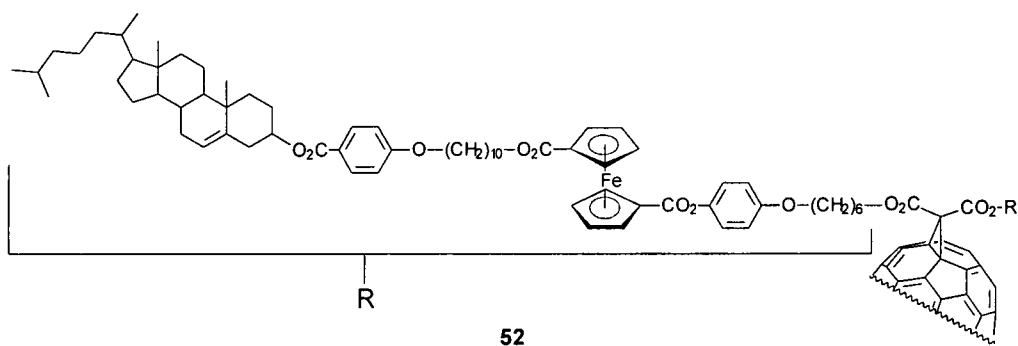


Figura 17

128. R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.*, **1998**, 537.

1.1.3.2.4.- *Transferencia electrónica fotoinducida (TEF) en díadas.*

La mayoría de las díadas C₆₀-dador sintetizadas mediante reacción de Bingel portan porfirinas como subunidad dadora. Las díadas C₆₀-porfirina presentan un elevado tiempo de vida media del estado con separación de cargas, el cual se ha utilizado con éxito en la generación de fotocorriente, por lo que estos sistemas son de gran interés en la preparación de materiales fotoactivos.^{52a}

Tanto los estudios fotofísicos como la modelización molecular indican que, en díadas flexibles de tetrafenilporfirina (TTP) y C₆₀, las dos mitades se disponen muy próximas debido a las interacciones π-π de empaquetamiento, lo que facilita las interacciones a través del espacio, como demuestra la desactivación de la fluorescencia, ¹TTP*, y la generación de estados excitados del fullereno (por transferencia de energía) o pares iónicos TTP⁺-C₆₀⁻. Estos estados pueden tener una vida relativamente larga debido a la baja energía de reorganización y a la gran energía necesaria para la recombinación de carga.

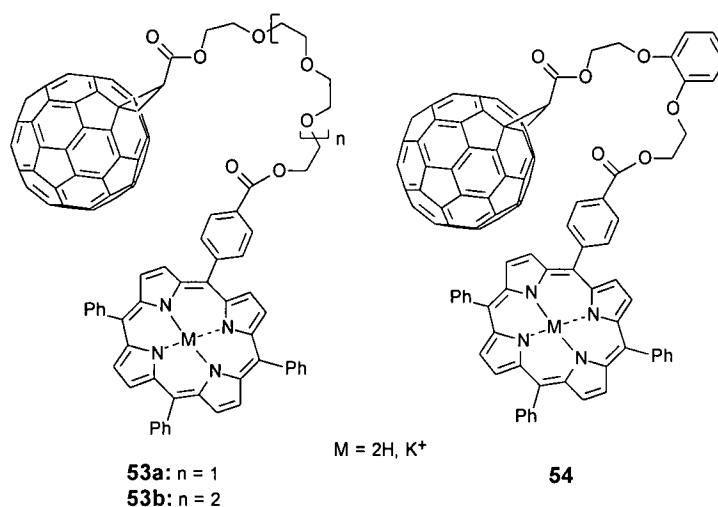


Figura 18

La naturaleza del espaciador ha sido hábilmente explotada en la construcción de díadas C₆₀-porfirina de estructura flexible, en las que las interacciones *intramoleculares* aumentan como resultado de la complejación con cationes metálicos.^{52b} Es interesante la aparición de interacción electrónica en el estado fundamental, a pesar de la flexibilidad del espaciador. Estas interacciones fueron observadas en los espectros electrónicos de las díadas **53a,b**, y **54** y en sus derivados metalados (Figura 18), en los que se produce un desplazamiento batocrómico de las señales de 6 a 10 nm con respecto a la porfirina sustituida con un ester metílico que se usa como referencia. La estructura de la cadena que une la porfirina al fullereno, similar a un éter corona, permite la complejación con

cationes, de tal forma que se produce un equilibrio dinámico entre los estados complejados y no complejados. De acuerdo con los resultados teóricos y experimentales, la subunidad dadora y la aceptora se encuentran muy próximas en el estado complejado, lo que conlleva un aumento en las interacciones *intramoleculares*. En el espectro de fluorescencia se observa una eficiente desactivación del estado excitado singlete (S_1) de la porfirina. La eficiencia cuántica ϕ_Δ para la formación de 1O_2 fue medida (0,10-0,21) para la díada **53a** usando un detector ultrasensible de IR cercano.

En contraste con estas díadas (**53**, **54**), la díada **55** (Figura 19), publicada más recientemente,¹²⁹ no sufre reorganización conformacional en presencia de diferentes cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , $t-BuN^+$). Este hecho sugiere que la mayor flexibilidad del espaciador poliéter, comparado con los espaciadores en **53** y **54**, inhibe la complejación tipo éter corona con metales. El valor del rendimiento cuántico observado para la formación del 1O_2 ($\phi_\Delta = 0,40 \pm 0,04$), resulta ser uno de los mayores valores observados dentro de las díadas C_{60} -porfirina.

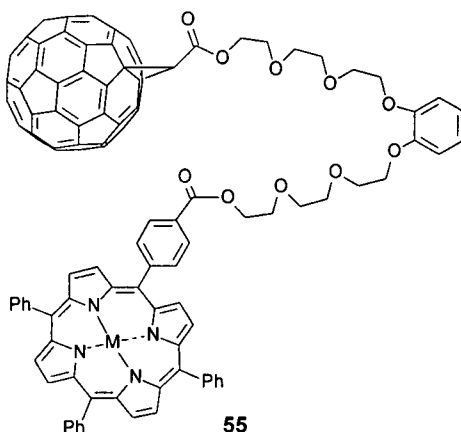


Figura 19

Estos resultados representan un procedimiento alternativo al uso de otros sistemas, tales como rotaxanos y catenanos, en la búsqueda de interacciones electrónicas basadas en C_{60} . El primer ejemplo de un derivado de C_{60} que contenía un catenano fue publicado en 1997 por Diederich y Stoddard (**56**, Figura 20).¹³⁰

129. I.G. Safonov, P.S. Baran, D.I. Schuster, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 8133.

130. P.R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J.-F. Nierengarten, J.A. Preece, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1448.

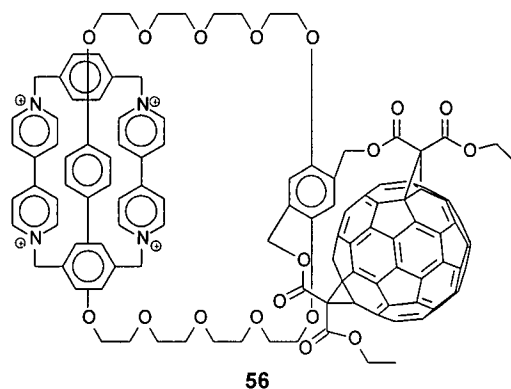


Figura 20

Cuando la porfirina se encuentra sustituida en dos de sus cadenas laterales por sendos grupos malonato, el acoplamiento por macrociclación Bingel conduce a una díada molecular de tipo ciclofano (Figura 21).¹³¹ Esta estrategia de funcionalización remota tiene por objeto fijar la distancia y la orientación de los dos componentes de la díada.

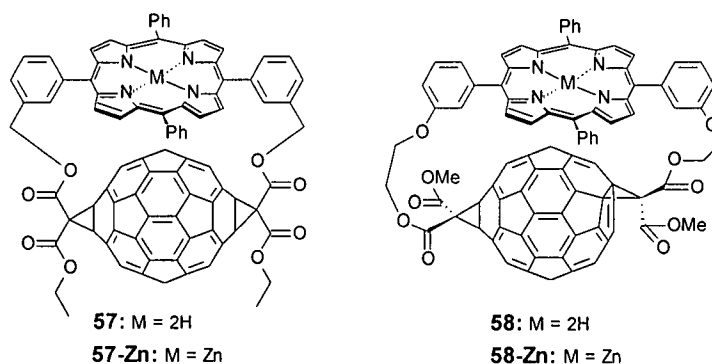


Figura 21

La proximidad espacial entre el fullereno y la porfirina en el macrociclo en las díadas **57** (*trans*-1) y **57-Zn**^{131a,c} causa una fuerte disminución de la fluorescencia de la porfirina en CH₂Cl₂, en comparación con los datos del dador aislado. La intensidad de la emisión se reduce en un factor de 1500 para el compuesto **57** y de 4500 cuando éste se encuentra complejoado con Zn. Mediante técnicas

131. a) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, *81*, 1835; b) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Roder, *Chem. Commun.*, **1998**, 1981; c) N. Armaroli, G. Marconi, L. Echegoyen, J.-P. Bourgeois, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1629.

electroquímicas no han podido medirse interacciones en el estado fundamental. En cuanto a la díada **58**,^{131b} la fluorescencia de la porfirina ZnTPP ($\phi = 0,04$) es fuertemente desactivada ($\phi = 1,26 \times 10^{-4}$), incluso en disolventes no polares (tolueno). Para esta díada, se estima un tiempo de vida del par radical de cargas separadas de 8,5 ps. En ella, Guldi, Hirsch y Prato¹³² encuentran la primera evidencia experimental de transferencia electrónica en compuestos basados en C₆₀ dentro de la “región invertida” de Marcus.

Dentro de esta línea de aproximación espacial, Schuster y col.¹³³ han sintetizado un nuevo tipo de díada (**59**), en forma de “paracaídas”, en la que los dos sistemas π están obligados a disponerse de forma paralela (Figura 22). Los espectros de UV-Vis indican que no existe una interacción apreciable entre los dos sistemas en el estado fundamental.

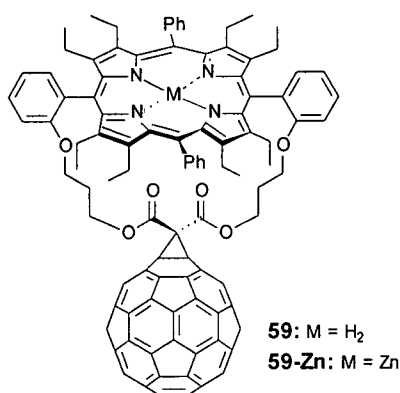


Figura 22

Los estudios fotodinámicos de la díada **59**¹³⁴ revelan que la fluorescencia de $^1P^*$ (P = porfirina) se encuentra casi totalmente desactivada, ya que, mediante una rápida transferencia electrónica, decae para dar un par radical de cargas separadas ($P^{+\cdot}-C_{60}^{\cdot-}$). En disolventes polares, este par sufre de nuevo una transferencia electrónica, regenerándose el estado fundamental por recombinación de cargas. Por el contrario, en disolventes apolares como el tolueno, el par radical da lugar a un estado C₆₀ triplete y este es el que, por transferencia electrónica, genera de nuevo el estado fundamental (Esquema 20). El tiempo de vida del par radical de cargas separadas para la díada **59** es mayor en tolueno (3,5 ns) que en disolventes más polares como THF (0,314 ns) y PhCN (0,155 ns). Este hecho es una evidencia clara de que la transferencia electrónica ocurre en la región “invertida” de Marcus,

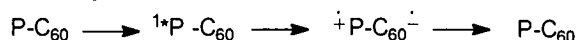
132. D.M. Guldi, C. Luo, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 373.

133. P. Cheng, S.R. Wilson, D.I. Schuster, *Chem. Commun.*, **1999**, 89.

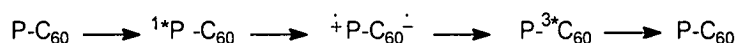
134. D.I. Schuster, P. Cheng, S.R. Wilson, V. Prokhorenko, M. Katterle, A.R. Holzwarth, S.E. Braslavsky, G. Klichm, R.M. Williams, C. Lou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11599.

debido al fuerte efecto de la polaridad del disolvente sobre la diferencia de energía entre el par radical y el estado fundamental.^{40a}

Disolventes polares



Disolvente apolares (tolueno)



Esquema 20. *Procesos de desactivación de los estados fotoinducidos en la díada 59.*

Otra arquitectura molecular en la que, debido a sus propiedades fotoquímicas, se han empleado las porfirinas, ha sido la polifuncionalización del C₆₀ en forma de dendrímeros en los que, junto con largas cadenas, se ha incluido una porfirina adicional como dendrón.¹³⁵ En estos derivados, el comportamiento de la porfirina puede variar en función de la naturaleza de los otros restos orgánicos y de la regioquímica de la adición.

Un ejemplo muy reciente de díadas en las que la subunidad dadora no es una porfirina, es el publicado por Hirsch, Guldi, Nickel y col.¹³⁶ (Figura 23). En la díada 60, el grupo dador de electrones es una *o*-fenilendiamina.

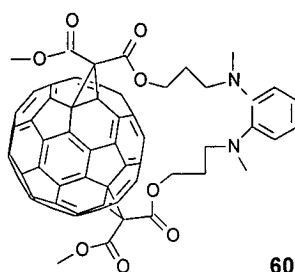


Figura 23

Los espectros UV y de RMN son los característicos de un aducto ecuatorial. En su voltamperometría cíclica aparecen cuatro ondas de reducción reversibles correspondientes a la subunidad de fullereno, lo que sugiere que no existe acoplamiento electrónico en el estado fundamental. Las medidas fotofísicas revelan

135. a) E. Dietel, A. Hirsch, J. Zhou, A. Rieker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 1357; b) X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2362.

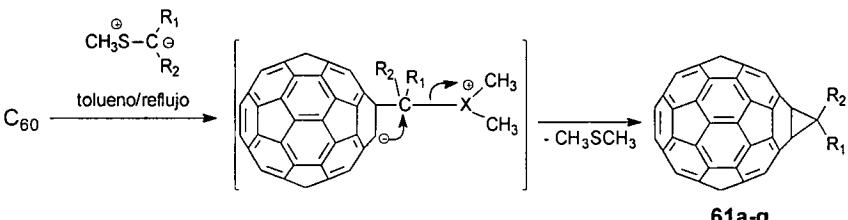
136. M. Diekers, A. Hirsch, C. Luo, D.M. Guldi, K. Bauer, U. Nickel, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2741.

una fuerte desactivación de la fluorescencia, con una gran dependencia de la polaridad del disolvente (tolueno, $\epsilon = 2,39$; DMF, $\epsilon = 36,7$). Esta influencia del disolvente indica la existencia de un mecanismo *via* transferencia electrónica de la rápida desactivación del fullereno excitado singlete. Por otro lado, los disolventes polares ralentizan el proceso de recombinación de carga estabilizando el par radical, lo que indica que el retorno al estado fundamental transcurre dentro de la región “normal” de la parábola de Marcus.

1.1.3.3.- Reacción de C_{60} con iluros de fosfonio o sulfonio.

Un mecanismo de adición/eliminación, similar al de la reacción de Bingel, se produce al tratar el C_{60} con iluros de fosfonio^{137a} o sulfonio.^{137b-d} En la Tabla 2, junto con el mecanismo de esta reacción para el caso de iluros de sulfonio, se encuentran recogidos algunos ejemplos.

Tabla 2. Compuestos sintetizados por adición de iluros de sulfonio a C_{60} .



Compuesto	R ₁	R ₂	Rto. (%)
61a	H	COOEt	58
61b	H	COO'Bu	56
61c	H	CH=CHCOOEt	32
61d	H	C(O)NEt ₂	41
61e	H	C(O)C ₆ H ₅	50
61f	H	C(O)C ₆ H ₄ -P-OMe	42
61g	H	C(O)(CH ₃) ₂ CH ₂ C(O)Et	40-60

137. a) H.J. Bestmann, D. Hadawi, T. Röder, T. Moll, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 9017; b) Y. Wang, J. Cao, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 6843; c) B. Ma, C.E. Bunker, R. Guduru, X.-F. Zhang, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 5626; d) J. Li, T. Yoshizawa, M. Ikuta, M. Ozawa, K. Nakahara, T. Hasegawa, K. Kitazawa, M. Hayashi, K. Kinbara, M. Nohara, K. Saigo, *Chem. Lett.*, **1997**, 1037.

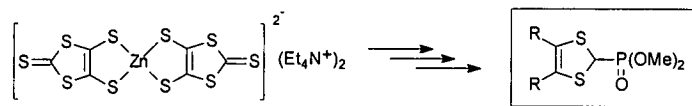
Este método de ciclopropanación del [60]fullereno ha sido considerablemente menos utilizado que la reacción de Bingel debido a las mayores limitaciones sintéticas de los compuestos de partida.

En lo que sigue, nos centraremos en los resultados obtenidos en el uso de la reacción de Bingel para la preparación de díadas y tríadas de C_{60} con un magnífico dador de electrones como es el tetratíafulvaleno TTF y sus derivados π -extendidos que, como veremos, presentan propiedades claramente diferenciadas con respecto a los fragmentos dadores presentados hasta ahora.

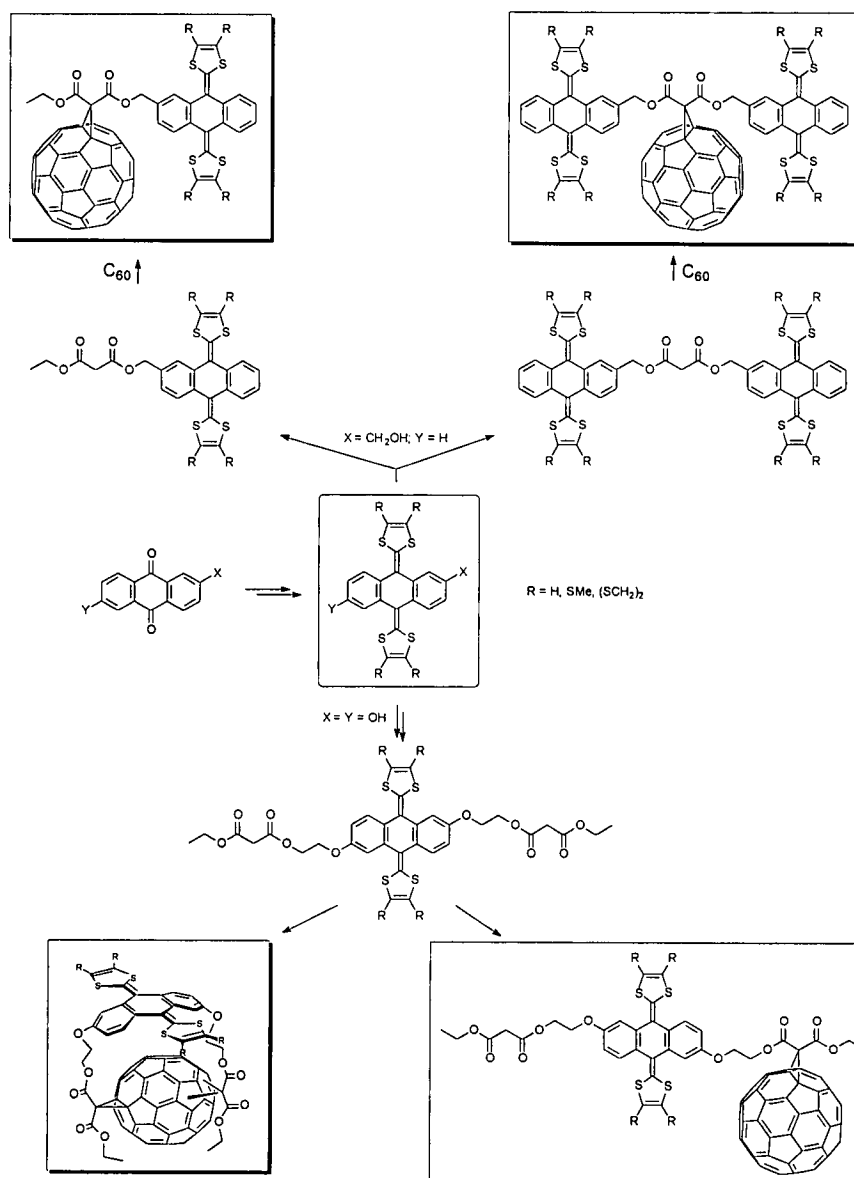
1.2. Exposición y Discusión de Resultados

Resumen Gráfico

Síntesis de fosfonatos de 1,3-ditioil



Síntesis de díadas y tríadas C₆₀-exTTF mediante reacción de Bingel.



Como ha quedado claro, tanto en la Introducción como en los Antecedentes de este Capítulo, uno de los temas que actualmente suscita más interés en la química del C₆₀ es la síntesis de díadas D-σ-A, en las que el fullereno actúa como fragmento aceptor.

Moléculas tales como porfirinas, ferroceno, derivados de anilina, etc., son capaces de generar, en determinadas condiciones, procesos de transferencia electrónica. Aunque no hemos visto ningún ejemplo en la literatura de díadas formadas por TTF o alguno de sus derivados y C₆₀ sintetizadas mediante reacción de Bingel, parece lógico pensar que la unión del [60]fullereno con este potente dador podría originar materiales bicromofóricos útiles para el diseño de nuevos dispositivos electrónicos.

Una alternativa interesante al TTF la constituyen sus derivados π-extendidos, en los que las dos unidades de 1,3-ditiol se encuentran separadas por una estructura *p*-quinónica. Éstos, a diferencia del tetratriafulvaleno y de sus otros derivados (vinílogos, politetratriafulvalenos, tetratriafulvalenos sustituidos...), forman especies dicación planas y aromáticas, que estabilizan notablemente el par radical de cargas separadas en los procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

Hasta ahora, nuestro grupo de investigación ha sintetizado diversos sistemas dador-aceptor, basados en TTFs π-extendidos (Figura 24), con diferentes uniones al C₆₀ y distintos espaciadores.^{50,60c,84,138}

138. a) M.A. Herranz, N. Martín, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 2005; b) Compuestos **67a-c**: resultados sin publicar.

Los estudios electroquímicos y fotofísicos de algunos de ellos, con tiempos de vida media de nanosegundos para el par radical de cargas separadas, sugieren que estas moléculas pueden ser muy útiles en el desarrollo de sistemas fotosintéticos artificiales.

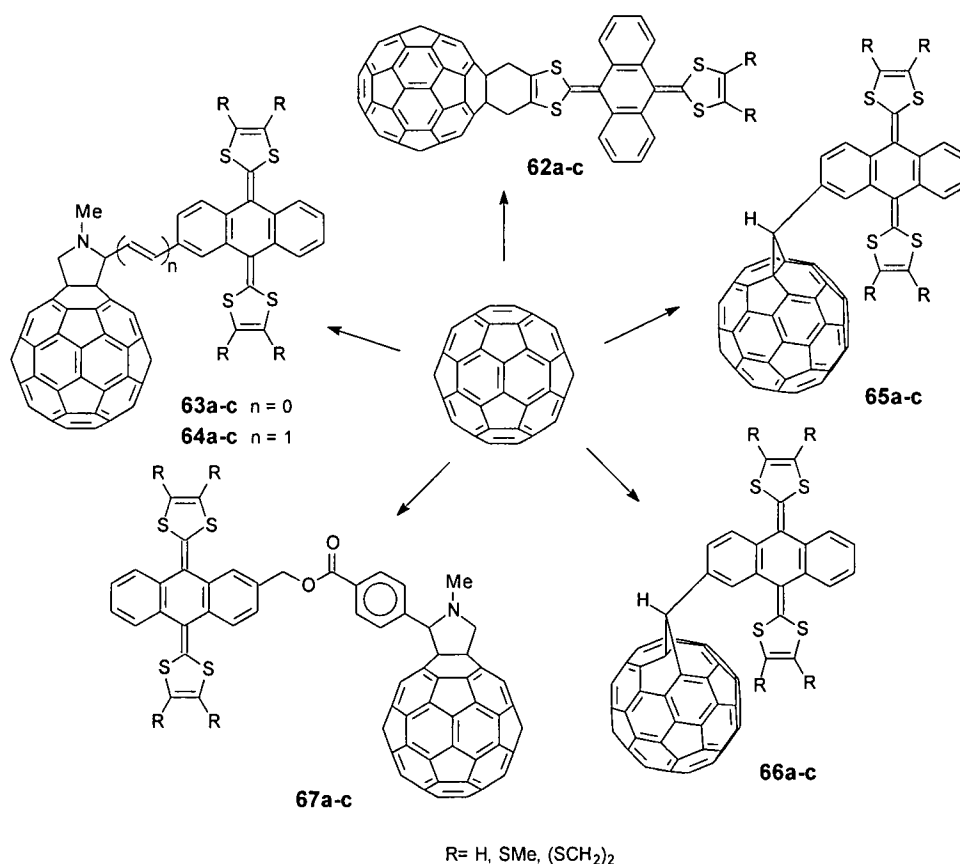


Figura 24. Ejemplos representativos de díadas C_{60} -exTTF sintetizados en nuestro grupo de investigación

En este apartado, nos centraremos en la exposición de los resultados obtenidos en la preparación de nuevos sistemas C_{60} -exTTF en los que ambos cromóforos redox se han unido covalentemente mediante una reacción de ciclopropanación de Bingel. Como es sabido, la naturaleza del espaciador juega un papel decisivo en las propiedades fotofísicas de las díadas D-s-A.

1.2.1.- SÍNTESIS DE DÍADAS (D-A) Y TRÍADAS (D-A-D) BASADAS EN C₆₀, CONTENIENDO TTFs π -EXTENDIDOS.

1.2.1.1.- Fosfonatos de 1,3-ditiol.

El método más eficaz para obtener sistemas π -extendidos derivados de TTF consiste en la reacción de Wittig-Horner entre derivados carbonílicos y fosfonatos de 1,3-ditiol, en presencia de una base fuerte. La síntesis se desarrolla a partir de tritioarbonatos, que se obtienen de distinta forma según los sustituyentes presentes en el anillo de 1,3-ditiol.

La preparación estos fosfonatos consta de dos etapas:

- i) Síntesis de las correspondientes tionas.
- ii) Transformación de éstas en fosfonatos de 1,3-ditiol.

i) Síntesis de tionas.

Para el estudio de los distintos fosfonatos de 1,3-ditiol (**75a-c**) se han utilizado tres tionas diferentes (**71a-c**).

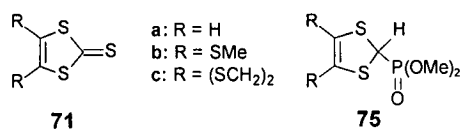


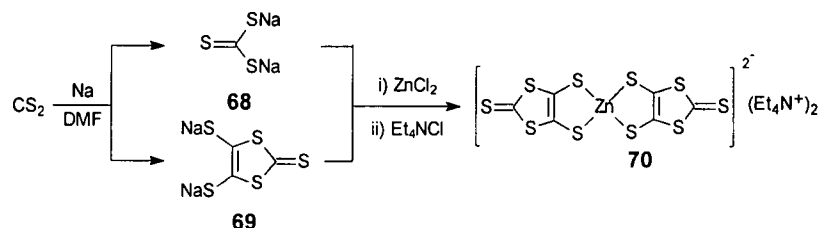
Figura 25. Tionas y fosfonatos utilizados.

La tiona **71a**, en la que R=H, está disponible comercialmente, por lo que no es necesaria su síntesis.

Las dos tionas restantes, **71b** y **71c**, se obtienen por idéntica vía de síntesis a partir de la sal disódica de 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato (DMIT, **69**). Esta molécula ha sido muy utilizada en la química de nuevos heterociclos con átomos de calcógenos, especialmente en la síntesis de nuevos materiales conductores.¹³⁹ La preparación de DMIT puede llevarse a cabo de diversas formas, pero la más conveniente es la reducción de disulfuro de carbono por metales alcalinos en DMF (Esquema 21). Mediante este procedimiento, además del producto deseado Na₂DMIT (**69**), se forma, en cantidades equimoleculares, tritioarbonato de sodio (**68**) como subproducto de reacción, que ha de ser separado de la sal disódica **69** para reacciones posteriores. La separación de los dos aniones se logra eficazmente mediante el aislamiento del DMIT como la sal de tetraetilamonio de su quelato de

139. N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis*, **1995**, 215.

zinc, $\text{TEA}_2[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]$ (**70**).¹⁴⁰ El tritioarbonato no forma compuestos de coordinación con zinc, por lo que sólo precipita de la mezcla de reacción el complejo de DMIT **70** (Esquema 21).

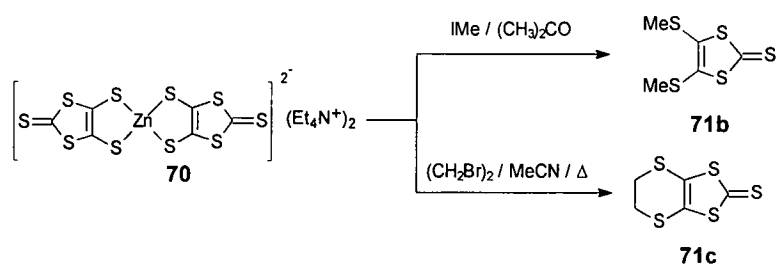


Esquema 21

Una vez obtenido este complejo, las tionas se preparan por reacción directa de éste con el derivado halogenado correspondiente,¹⁴⁰ tal y como se indica en el Esquema 22.

El complejo $\text{TEA}_2[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]$ (**70**) se alquila fácilmente a temperatura ambiente con haluros de alquilo muy reactivos, y a elevadas temperaturas con ioduros y bromuros de alquilo menos reactivos. Normalmente, estas reacciones se llevan a cabo utilizando acetonitrilo, acetona o THF como disolvente. El grupo tiona no se alquila bajo estas condiciones, incluso después de un reflujo prolongado.

Aunque ambas tionas (**71b** y **71c**) se obtienen siguiendo el mismo procedimiento experimental, **71c**, debido a la menor reactividad del derivado dibromado utilizado, requiere el uso adicional de calefacción.

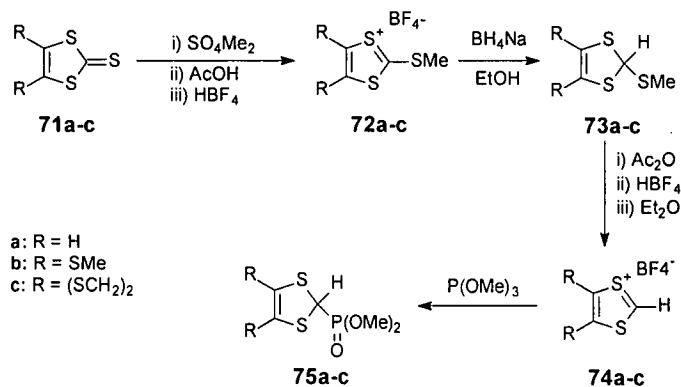


Esquema 22

140. G.Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorous & Sulfur*, 1979 7, 49.

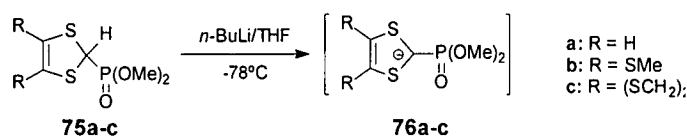
ii) Obtención de fosfonatos de 1,3-ditio.

Como muestra el Esquema 23, la obtención de estos compuestos (**75a-c**) requiere una secuencia sintética de cuatro pasos, que implican, sucesivamente: metilación en el átomo de azufre, reducción, tratamiento con ácido tetrafluorbórico (HBF₄) y, finalmente, reacción con fosfito de trimetilo [P(OMe)₃].¹⁴¹



Esquema 23

El tratamiento posterior de los fosfonatos de 1,3-ditio con una base fuerte, generalmente *n*-butillitio (*n*-BuLi), conduce a intermedios aniónicos que, debido a su antiaromaticidad (poseen ocho electrones π), son muy reactivos (**76a-c**). Por ello, su reacción posterior con compuestos carbonílicos es rápida y transcurre, en general, con altos rendimientos.^{141,142}



Esquema 24

141. M.R. Bryce, A.J. Moore, *Synthesis*, **1991**, 26.

142. M.R. Bryce, A.J. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1991**, 157.

1.2.1.2.- Síntesis de dadores π -extendidos a partir de 2-hidroximetilantraquinona.

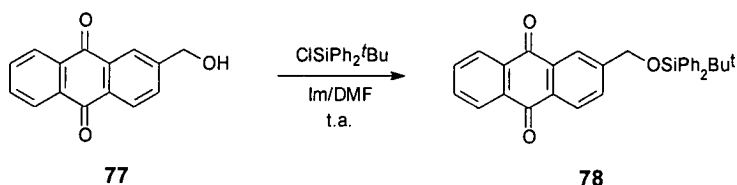
1.2.1.2.1.- Síntesis de 2-(tercbutildifenilsiloximetil)antraquinona.

La reacción de Bingel requiere la existencia de un grupo metileno, cuyos hidrógenos, al estar entre dos grupos carbonilo, posean carácter ácido. Como hemos visto en los antecedentes de éste capítulo, una manera muy rápida y eficaz de obtener un derivado malónico es la reacción de esterificación entre un alcohol y un cloruro de ácido.

Como derivado alcohólico hemos elegido la 2-hidroximetilantraquinona (**77**) que, por condensación con los fosfonatos de 1,3-ditiol, previamente sintetizados (**75a-c**), nos conduce a un TTF π -extendido con una buena capacidad dadora de electrones y con excelentes propiedades fotofísicas.

El intermedio aniónico **76a-c** se protona rápidamente si en el medio de reacción existen moléculas que cedan protones con facilidad. Por ello, antes de hacerlo reaccionar con 2-hidroximetilantraquinona, debemos proteger el grupo hidroxilo.

La protección del grupo hidroxilo con cloruro de tercbutildifenilsililo en DMF, usando imidazol como catalizador,¹⁴³ a temperatura ambiente y en atmósfera de argón, transcurre con un rendimiento del 89% (Esquema 25).



Esquema 25

Su purificación se realiza mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando la mezcla de hexano/cloruro de metileno (2/1) como eluyente. Posteriormente se recristaliza de etanol.

La estructura de **78** fue confirmada mediante las técnicas espectroscópicas habituales. En cuanto a su espectro infrarrojo (IR), se observa la ausencia de bandas correspondientes a los grupos OH, lo que indica la protección total de la quinona.

Los datos obtenidos por UV-Vis, ¹H y ¹³C-RMN, EM y análisis elemental confirman la estructura propuesta.

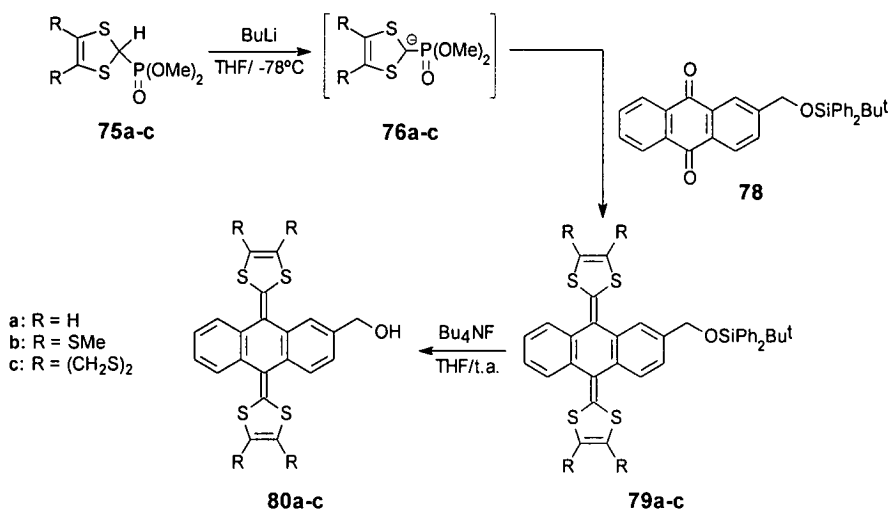
143. a) G.J. Marshallsay, M.R. Bryce, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6847; b) G.J. Marshallsay, T.K. Hansen, A.J. Moore, M.R. Bryce, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 926.

1.2.1.2.2.- Síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-dihidroantraceno

La síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-antraceno (**80a-c**), se llevó a cabo mediante procedimientos previamente descritos en la literatura.^{60c,82,144}

La reacción de Wittig-Horner entre los fosfonatos de 1,3-ditioil (**75a-c**) y la 2-hidroximetilantraquinona protegida (**78**), conduce a los derivados de 9,10-bis(1,3-ditioil) protegidos **79a-c** (Esquema 26).

Estas reacciones se ensayaron con distintas relaciones estequiométricas del compuesto dicarbonílico y del correspondiente fosfonato, encontrándose la relación 1:4 (respectivamente) como la más adecuada en todos los casos, ya que el exceso de fosfonato favorece la formación del producto dicondensado frente al monocondensado. Todos los derivados se han obtenido con rendimientos elevados (85-95%) debido a la elevada reactividad del intermedio aniónico **76a-c**.



Esquema 26

La purificación de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía de columna sobre sílica gel, utilizando la mezcla hexano/cloruro de metileno (3/1) como eluyente. En todos los casos se obtuvo un sólido de color amarillo que se caracterizó por las técnicas espectroscópicas habituales.

La ausencia de bandas en la zona carbonílica en sus espectros IRTF y ¹³C-RMN confirma la desaparición total del producto de partida, así como del producto

144. a) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *Chem. Lett.*, **1992**, 419; b) Y. Yamashita, S. Tanaka, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5517.

monocondensado. En los espectros de RMN de protón se observan las señales de los hidrógenos presentes en los anillos de 1,3-ditioal. Los desplazamientos de estos protones son: $\delta = 6,77$ (m, 4H) para R=H, $\delta = 2,39$ (m, 12H) para R=SMe y 3,29 (s, 8H) cuando R=(CH₂S)₂. También podemos ver en estos espectros cómo se desdobra el singlete correspondiente al grupo metileno unido al esqueleto de antraceno. Este desdoblamiento podría deberse a que, debido a la presencia del grupo 1,3-ditioal que acabamos de condensar, y el grupo protector, que en este caso es muy voluminoso, el giro del carbono alifático queda parcialmente impedido, por lo que los protones dejan de ser isocronos. En cuanto a sus espectros UV-Vis, vemos como aparece la banda entre 400-460 nm, característica de este tipo de dadores (Figura 26).^{60c,82}

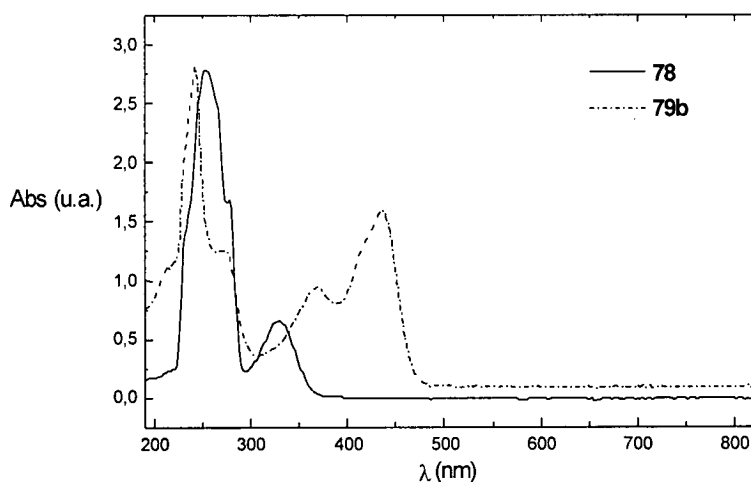


Figura 26. Espectros UV-Vis de los compuestos 78 y 79b.

La desprotección con fluoruro de tetrabutilamonio en THF, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón,¹⁴³ conduce a los dadores π -extendidos **80a-c** con rendimientos elevados (89-93%).

Debido a la diferencia de solubilidad entre los derivados **79a-c** y **80a-c**, la purificación se lleva a cabo muy fácilmente por cromatografía de columna en sílica gel, eluyendo primero el compuesto protegido con una mezcla hexano/cloruro de metileno (1/1) y extrayendo, después, el dador más polar con cloruro de metileno.

La caracterización de **80a-c** se ha realizado en base a las medidas espectroscópicas habituales. Como característica de estas estructuras puede señalarse una banda ancha entre 3000 y 3500 cm⁻¹ en sus espectros infrarrojos, correspondiéndose con la vibración de tensión del enlace -OH. En cuanto a la resonancia magnética nuclear de protón, cuando se utiliza como disolvente CDCl₃ se observan, además de las señales aromáticas, las señales de los hidrógenos de los anillos de 1,3-ditioal, y la del grupo metileno unido al anillo aromático, que aparece

como un doblete con $J = 5,4-5,7$ Hz debido a su acoplamiento con el protón del grupo hidroxilo. En cambio, cuando utilizamos DMSO, puede observarse muy claramente el grupo hidroxilo, que se presenta como un triplete a $\delta = 5,29$ con una constante de acoplamiento de 5,6 Hz (Figura 27).

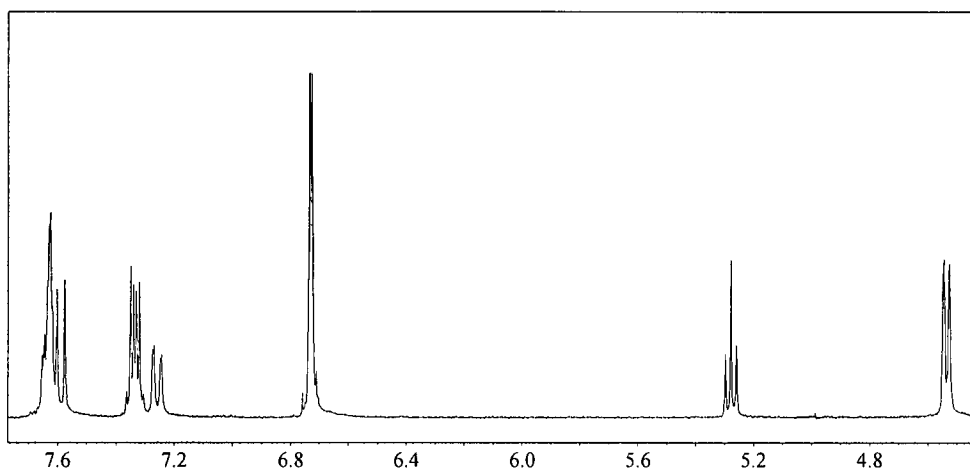
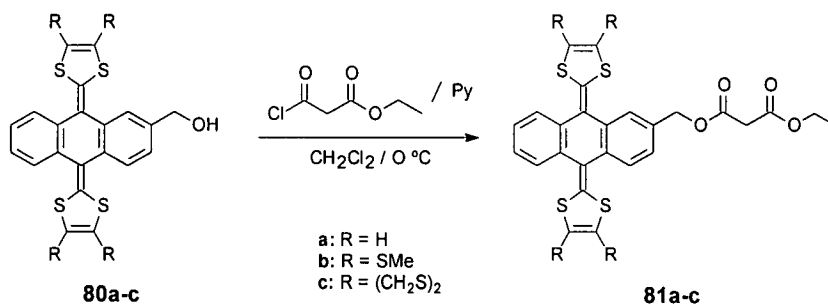


Figura 27. Espectro de ^1H -RMN en DMSO de **80a**.

Los datos de ^{13}C -RMN, EM y análisis elemental, confirman la estructura propuesta.

1.2.1.2.3.- Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-2-(2,6-dioxa-3,5-dioxooctanil)-9,10-dihidroantraceno.

Los compuestos **81a-c** se obtienen por reacción de los dadores **80a-c** con una cantidad equimolecular de cloruro del ácido etoxicarbonilacético, en cloruro de metileno, a $0\text{ }^\circ\text{C}$, bajo atmósfera inerte y utilizando piridina como catalizador (Esquema 27).^{64f,102}



Esquema 27

La esterificación transcurre rápidamente y sin la aparición de subproductos, ya que sólo puede formarse el malonato deseado con una única subunidad dadora. Como consecuencia, el rendimiento en la obtención de **81a,b** es prácticamente cuantitativo (~ 97%); en el caso de **81c** el rendimiento es, aunque elevado, un poco menor (77%), debido a la menor solubilidad del precursor **80c** en el medio de reacción.

Como en los casos anteriores, la purificación de los productos se lleva a cabo mediante cromatografía de columna utilizando mezclas de cloruro de metileno/hexano como eluyente. En todos los casos se obtiene un sólido de color amarillo, cuya caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas espectroscópicas.

Mientras que en el espectro UV-Vis no se aprecia un gran cambio con respecto al de la molécula precursora, en el espectro IRTF vemos como desaparece la banda correspondiente al grupo hidroxilo y aparece, alrededor de 1730 cm^{-1} , la de los grupos éster, siendo en los tres compuestos la banda característica del espectro. También en el espectro de RMN de ^{13}C , a $\delta \sim 166$ se observan las señales de los grupos carbonilos, así como las señales de los carbonos del resto malonato: el grupo metileno a $\delta \sim 41,6$ y el etoxilo a $\delta \sim 61,5$ y 14 .

En el espectro de resonancia de protón, además de las señales correspondientes al anillo de 1,3-ditioal ($\delta = 6,29, 2,40$ y $3,29$ para $R = \text{H, SMe}$ y $(\text{CH}_2\text{S})_2$, respectivamente) aparecen: un cuadruplete a $\delta \sim 4,2$, que integra para dos protones, y un triplete a $\delta = 1,25$, que integra para tres protones, que corresponden al grupo etoxilo, ambos con una constante de acoplamiento de $J \sim 7,1$ Hz, y un singlete a $3,45$ ppm, característico de los hidrógenos ácidos del grupo metileno (Figura 28).

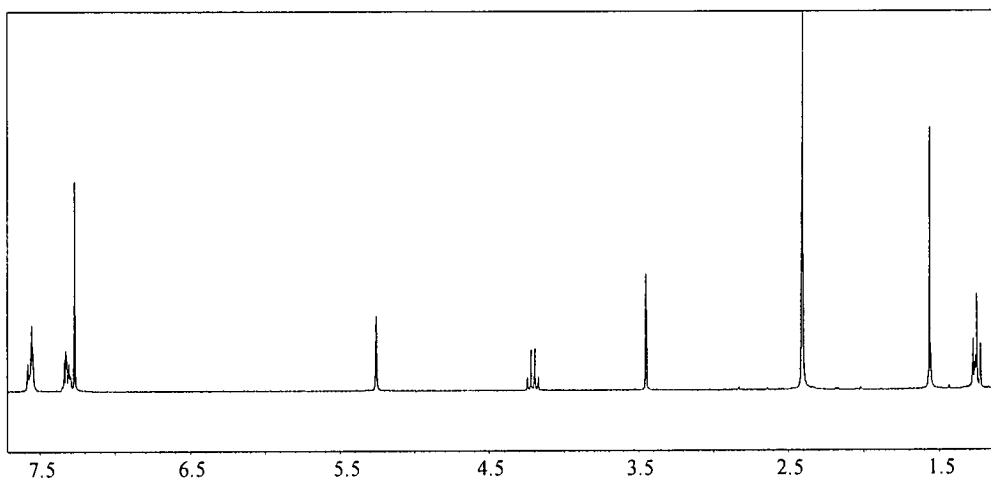


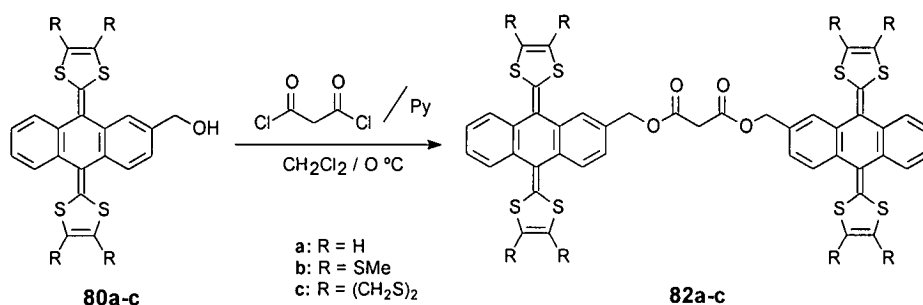
Figura 28. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **81b**.

En cuanto a sus espectros de masas, en todos ellos aparece el pico molecular (para **81a** y **81c** con una intensidad del 100%) y se observa la pérdida del grupo etoxilo así como la del malonato de etilo.

1.2.1.2.4.- Síntesis de malonatos de dif[9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetilo].

Con el fin de sintetizar dímeros D-D que, por posterior reacción de Bingel con C_{60} dieran lugar a tríadas del tipo D-A-D, realizamos la bis-esterificación entre el dicloruro del ácido malónico y los compuestos con capacidad dadora de electrones **80a-c**.^{64f,102}

Aunque las condiciones de reacción son las mismas que las del apartado anterior, debido a la posible aparición de productos de monoesterificación no deseados, debemos de poner un exceso del alcohol de 2,5/1 con respecto al cloruro de ácido.



Esquema 28

Aun así, se observa un descenso importante en el rendimiento, que es moderado (57%) para R = H y SMe y bajo (35%) para R = (CH₂S)₂. El descenso es más acusado en **82c**, ya que, al ser **80c** menos soluble en cloruro de metileno, la reacción transcurre más lentamente, favoreciéndose la formación del producto monocondensado y la descomposición del cloruro de ácido.

A diferencia de **81a-c**, los únicos cambios en la caracterización estructural de **82a-c** respecto a **80a-c** son: el desplazamiento a menor campo de las señales de los grupos CH₂-O, tanto en los espectros de RMN de ¹H como de ¹³C, y la aparición de la señal correspondiente al grupo metileno a $\delta = 3,54$ en el espectro de protón y a $\delta \sim 41$ en el de carbono.

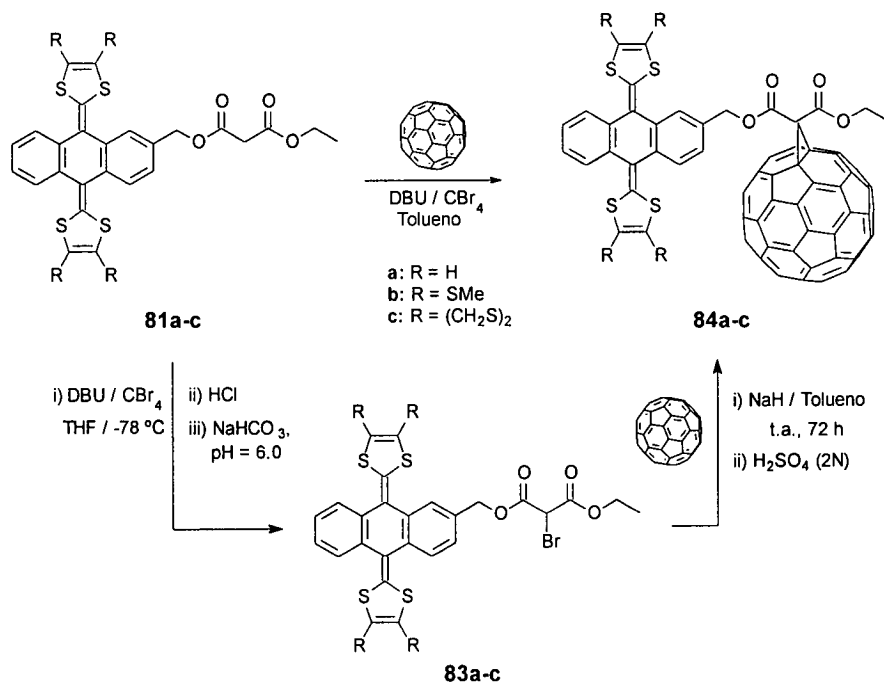
1.2.1.3.- Síntesis de sistemas electroactivos derivados de C₆₀ y TTF π -extendidos.

1.2.1.3.1.- Síntesis de díadas.

Para sintetizar las díadas a partir de los dadores **81a-c** se pueden seguir dos rutas diferentes.

En un principio, partiendo de **81a**, por reacción con tetrabromuro de carbono y DBU en THF, se obtuvo el derivado halogenado **83a**.^{64f} Una vez aislado éste, por tratamiento con NaH en tolueno a temperatura ambiente, se formó el organofullereno **84a** (Esquema 29). El problema de esta primera ruta sintética es que, no sólo se forma con bajo rendimiento **84a** (11%), sino que, el bromomalonato se obtiene ya en pequeñas cantidades (40%), con lo que el rendimiento global es bajo.

Mejores condiciones de reacción son las que nos permiten obtener las díadas **84a-c** por reacción directa de los dadores **81a-c** con C₆₀, tetrabromuro de carbono y DBU en tolueno (Esquema 29).¹⁰² En este caso no es necesaria ni atmósfera inerte ni someter a la reacción a condiciones tan agresivas.



Esquema 29

La reacción es muy rápida (1,5-2h) y pronto aparecen productos de bisadición. Los tres organofullerenos (**84a-c**) se purifican mediante cromatografía de columna sobre sílica gel. Primero se separa el C₆₀ que no ha reaccionado (10-37%) utilizando ciclohexano como eluyente, y luego, con mezcla tolueno/cloroformo

(1/1), se separa el monoadducto como un sólido verdoso. Posteriormente se somete a tres centrifugaciones sucesivas en hexano, metanol y éter.

Por tratarse de una reacción de formación de organofullerenos, los rendimientos obtenidos de esta forma pueden considerarse razonables (18-27%).

En los espectros de IRTF, además de las bandas que ya observábamos en los compuestos **81a-c**, aparece a $\sim 526 \text{ cm}^{-1}$ una banda estrecha y muy intensa, característica del [60]fullereno, correspondiente a la vibración de deformación fuera del plano de los enlaces C-C (Figura 29).

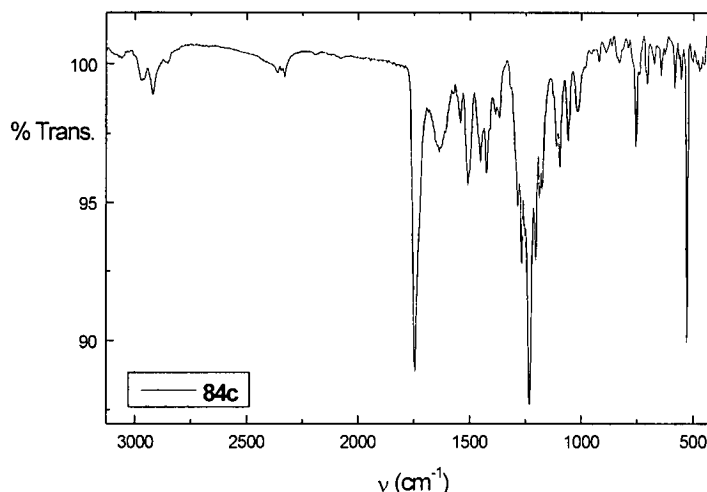


Figura 29. Espectro de IRTF de la diada **84c**.

En la Tabla 3 se muestran los datos de ^1H -RMN de estos derivados. La aparición de los protones de los grupos metileno como un sistema AB nos indica que, de nuevo, al introducir un grupo muy voluminoso (C_{60}) se impide parcialmente el giro y los protones pasan a ser anisocronos. Por otro lado, se constata la total desaparición de los protones ácidos del malonato, cuyo carbono ha pasado a ser el puente metilénico del organofullereno (Figura 30A).

Se han realizado los espectros de ^{13}C -RMN de los compuestos **84a-c**. Los tres derivados muestran los carbonos cuaternarios sp^3 del C_{60} a $\delta \sim 77,2$ y $71,2$ lo que confirma la formación del enlace [6,6]-cerrado propia de este tipo de reacción (Figura 30B).

En los espectros UV-Vis, la banda a $\sim 430 \text{ nm}$, típica de dihidrofullerenos, se aprecia como un pequeño hombro, ya que queda prácticamente oculta por la banda de absorción característica de este tipo de dadores.^{60c,82}

Los espectros de masas (APCI positivo) presentan, en cada caso, el pico correspondiente al ion molecular (**84a**: m/z 1244; **84b**: m/z 1428; **84c**: m/z 1424).

Tabla 3. Datos de ^1H -RMN para los cicloaductos **84a-c**.

Comp	CH ₂	CH ₃	exTTF
84a	5,62 (1H, AB, $J=10,98$ Hz, ArCH ₂) 5,54 (1H, AB, $J=10,98$ Hz, ArCH ₂) 4,51 (2H, q, $J=7,08$ Hz, OCH ₂)	1,41 (3H, t, $J=7,08$ Hz, CH ₃)	7,60-7,39 (7H, m, ArH) 6,31-6,28 (4H, m, CH=)
84b	5,66 (1H, AB, $J=11,47$ Hz, ArCH ₂) 5,55 (1H, AB, $J=11,47$ Hz, ArCH ₂) 4,53 (2H, q, $J=7,08$ Hz, OCH ₂)	1,42 (3H, t, $J=7,08$ Hz, CH ₃)	7,48-7,20 (7H, m, ArH) 2,40 (12H, s, CH ₃ S)
84c	5,59 (1H, AB, $J=11,73$ Hz, ArCH ₂) 5,53 (1H, AB, $J=11,73$ Hz, ArCH ₂) 4,51 (2H, q, $J=7,14$ Hz, OCH ₂)	1,43 (3H, t, $J=7,14$ Hz, CH ₃)	7,51-7,27 (7H, m, ArH) 3,32-3,29 (8H, m, CH ₂ S)

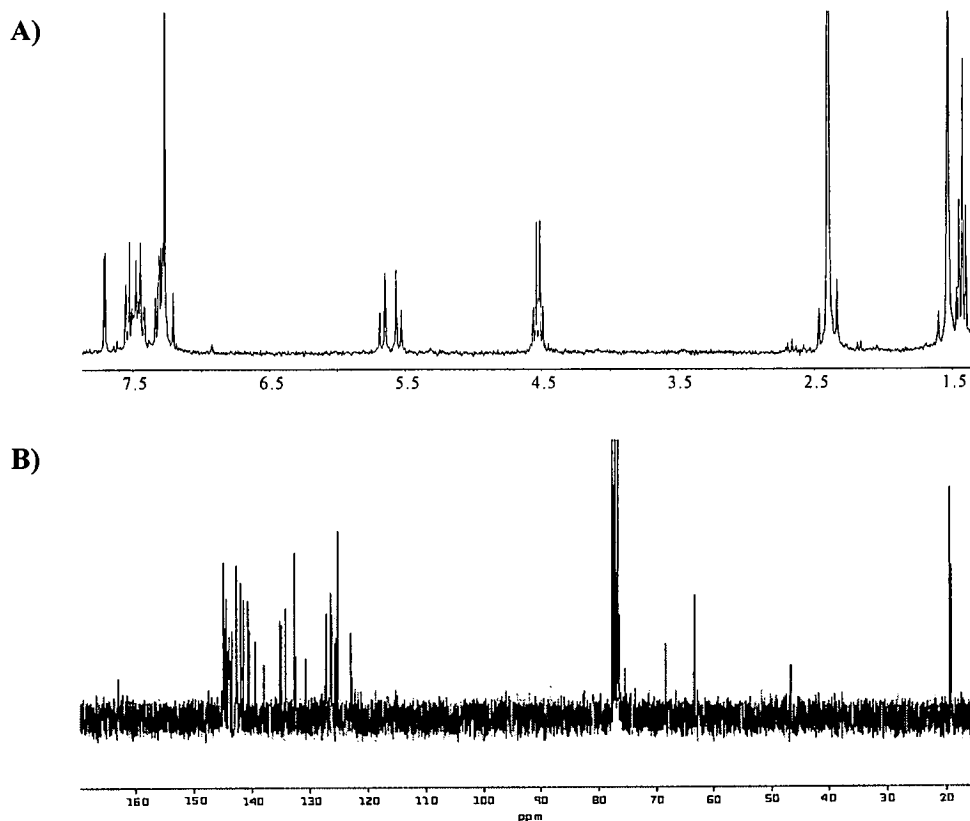
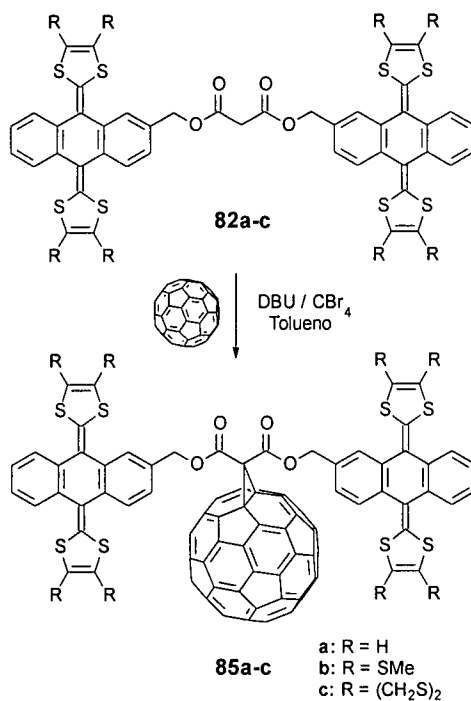


Figura 30: A) Espectro de ^1H -RMN del compuesto **84b**; B) Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **84c**

1.2.1.3.2.- Síntesis de tríadas.

Por reacción de Bingel entre los dímeros **82a-c** y el C_{60} , en las mismas condiciones que en el apartado anterior, se obtuvieron las tríadas D-A-D **85a-c** (Esquema 30).¹⁰²



Esquema 30

En este caso la reacción transcurre más lentamente y es necesario un período de 5 a 6 h para la aparición de productos de bisadición.

La purificación se lleva a cabo de la misma forma que para las díadas **84a-c** e, igualmente, los productos obtenidos son sólidos verdosos.

También en ellos se observa la aparición de la banda a $\sim 526\text{ cm}^{-1}$ característica de organofullerenos. Los espectros de masas (FAB+ con matriz NPOE para **85a,b** y APCI+ para **85c**) muestran, además del pico correspondiente al ion molecular (m/z : 1607, 1976 y 1968, respectivamente), el del C_{60} (m/z : 760).

Al igual que en los derivados anteriores, la banda típica de los TTFs π -extendidos enmascara la que debería encontrarse alrededor de 430 cm^{-1} en los dihidrofullerenos (Figura 31).

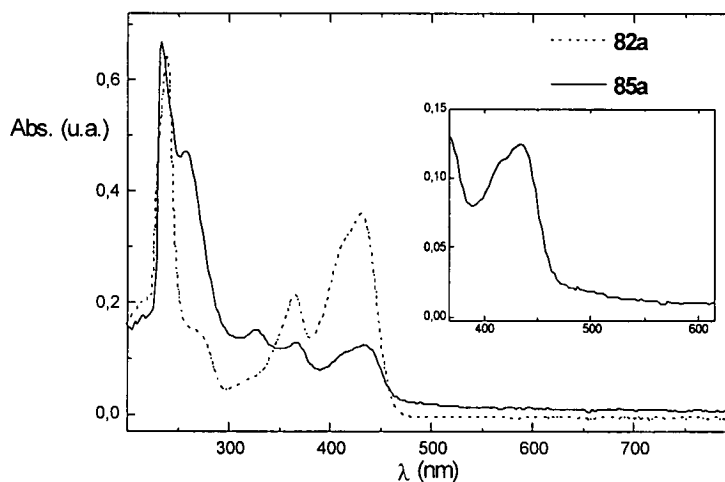


Figura 31. Espectros UV-Vis de los compuestos 82a y 85a.

El estudio de resonancia magnética nuclear de protón es similar al visto para las díadas **84a-c**. También en las tríadas **85a-c** los protones correspondientes a los grupos $-\text{CH}_2\text{O}-$ son anisocronos. Para el compuesto **85a** ($\text{R} = \text{H}$), aparecen como un singlete muy ancho que comienza a desdoblarse. Cuando $\text{R} = (\text{CH}_2\text{S})_2$ (**85c**), los cuatro protones aparecen como un único sistema AB ($J = 11,0 \text{ Hz}$) en el que uno de los dobletes no llega a diferenciarse claramente debido a la insolubilidad de la muestra. Al realizar el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del compuesto **85b**, mucho más soluble que los anteriores, vemos que estos dos grupos $\text{CH}_2\text{O}-$ aparecen, cuando utilizamos CDCl_3 como disolvente, como dos sistemas AB perfectamente definidos (Figura 32, A).

Para conocer la temperatura a la que puede decirse que ambos grupos tienen idéntico entorno ($T_c =$ temperatura de coalescencia) hemos realizado un estudio de sus ^1H -RMN en función de la temperatura. Para ello utilizamos tolueno deuterado como disolvente, por si era necesario elevar ésta por encima de $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Al registrar el espectro en $\text{C}_6\text{D}_5\text{-CD}_3$, ya a temperatura ambiente dos de los dobletes del sistema AB coalescen (Figura 32, B). Al seguir aumentando la temperatura podemos observar cómo muy rápidamente, a $29 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 32, C), los otros dos dobletes también coalescen en uno, dando lugar al sistema AB que veíamos en los otros compuestos. El que la temperatura de coalescencia sea tan baja justifica el que no observemos el mismo comportamiento en los demás compuestos de la serie, que ya han coalescido a temperatura ambiente.

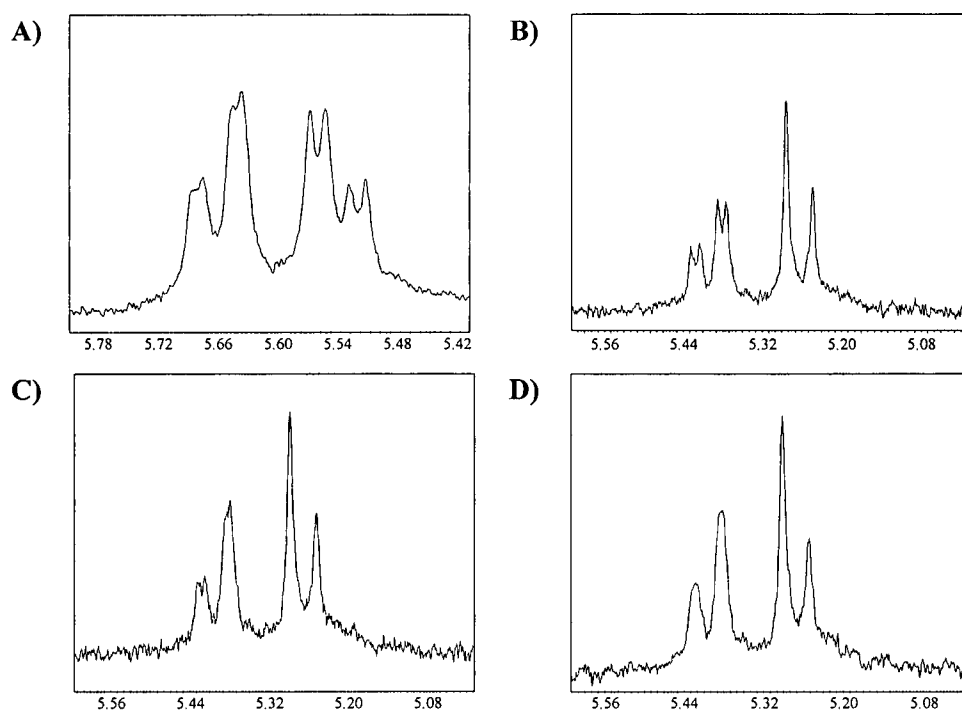


Figura 32. Espectros de ^1H -RMN del compuesto **85b**: **A)** en CDCl_3 a t.a.; **B)** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{-CD}_3$ a t.a.; **C)** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{-CD}_3$ a 26 °C y **D)** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{-CD}_3$ a 29 °C (Tc).

La aparición de estos dos grupos CH_2 - como dos sistemas AB a desplazamientos diferentes se debe a la existencia de dos isómeros rotacionales (por giro de la cadena espaciadora que une a la subunidad dadora con el C_{60}) para cada una de las estructuras posibles que veremos posteriormente en los cálculos teóricos moleculares.

La existencia de 27 señales correspondientes al C_{60} en la zona de los carbonos sp^2 en el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **85a** (Figura 33), y de 33 en el de **85b**, nos indica que ambos poseen simetría C_5 . El enlace [6,6]-cerrado queda confirmado por la aparición de las señales de los carbonos sp^3 a 77,1 y 71,2 ppm. Debido a su elevada insolubilidad no se ha podido registrar el espectro del compuesto **85c**.

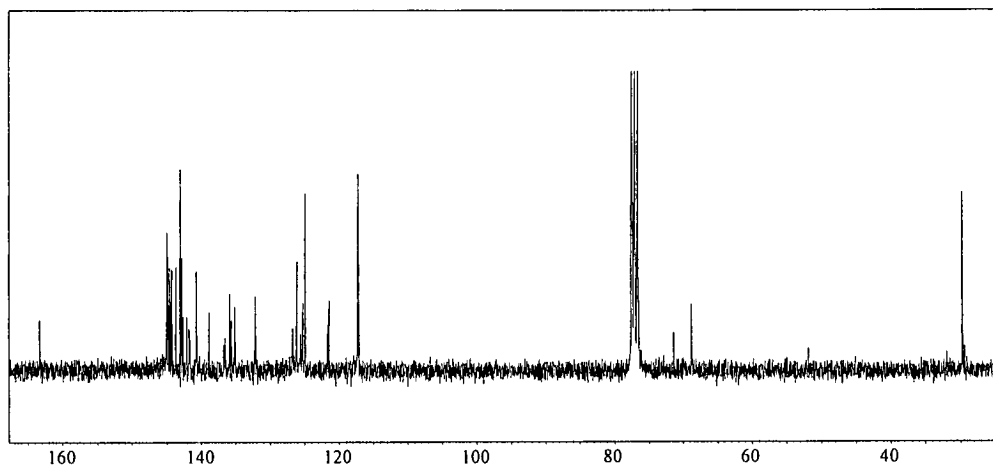
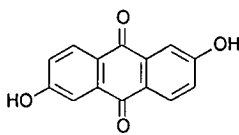


Figura 33. Espectro de ¹³C-RMN de la tríada 85a.

1.2.2.- SÍNTESIS DE DÍADAS (D-A) BASADAS EN C₆₀, DERIVADAS DEL ÁCIDO ANTRAFLÁVICO.

En el apartado 1.2.1. hemos llegado a la síntesis de nuevas díadas y tríadas basadas en C₆₀. Utilizando como molécula precursora la 2-hidroximetilantraquinona, únicamente teníamos la posibilidad de una estequiometría dador:C₆₀ (1:1) para las díadas y 2:1 para las tríadas. Si utilizamos ahora una molécula con dos grupos funcionales alcohol, alteraremos las posibles estequiometrías, pudiendo obtener díadas 1:1, como antes, y tríadas A-D-A.

En esta parte del presente Capítulo veremos la síntesis de díadas basadas en C₆₀, que como subunidad dadora portan un derivado del ácido antraflávico (Figura 33). La formación de tríadas, que en este caso serían dímeros de fullereno, se abordará en el Capítulo 3 de la Memoria.



86

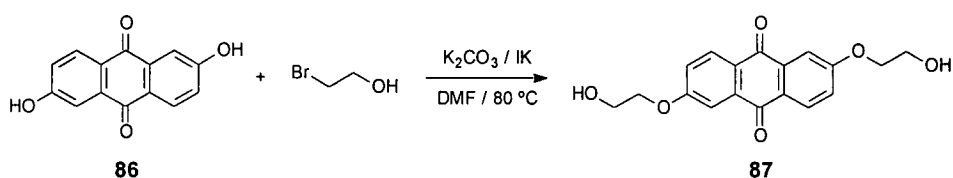
Figura 33. Estructura del ácido antraflávico (86).

1.2.2.1.- Síntesis de dadores π -extendidos derivados del ácido antrafláxico.

1.2.2.1.1.- Síntesis de 2,6-bis(2-hidroxietoxi)antraquinona y posterior protección.

El partir de un alcohol bifuncionalizado nos permite introducir dos subunidades de malonato, lo que significa la creación simultánea de dos futuros puntos de anclaje al C_{60} . De esta manera, podemos llegar a la síntesis de tres productos diferentes: dos díadas, en las que una única molécula dadora se une a un único C_{60} ; y una tríada en la que dos moléculas de C_{60} se unen a ambos grupos metileno.

Centrándonos en las díadas, éstas pueden ser de dos tipos. El primero, en el que una molécula de C_{60} se une a través de un enlace [6,6]-cerrado, con uno de los grupos malonato formando un puente metileno. El segundo tipo sería una díada tipo ciclofano, como las descritas por Diederich y *col.*¹³¹ para porfirinas bifuncionalizadas. En función de la longitud y la flexibilidad de las cadenas laterales, la bisadición al C_{60} puede tener lugar en enlaces diferentes de éste. En un intento de estudiar estas diferencias con un TTF π -extendido como dador, hemos llevado a cabo dos síntesis paralelas: una partiendo del mismo ácido antrafláxico (parcialmente descrita en la literatura);^{143a} y otra en la que, previamente, hemos alargado el nexo de unión entre el ácido y el malonato, mediante una eterificación con 2-bromoetanol (Esquema 31).¹⁴⁵



Esquema 31

La eterificación se lleva a cabo mediante calefacción en DMF anhidra bajo atmósfera inerte. Se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en capa fina, añadiendo bromoetanol (3 eq/2 eq de ácido antrafláxico), carbonato potásico (2 eq) y ioduro potásico (cantidades catalíticas) cada 24h, en la misma cantidad que la inicial, hasta la total desaparición del producto de partida y de monoeterificación.

El producto **87** se purifica mediante recristalización de etanol, obteniéndose un sólido amarillento.

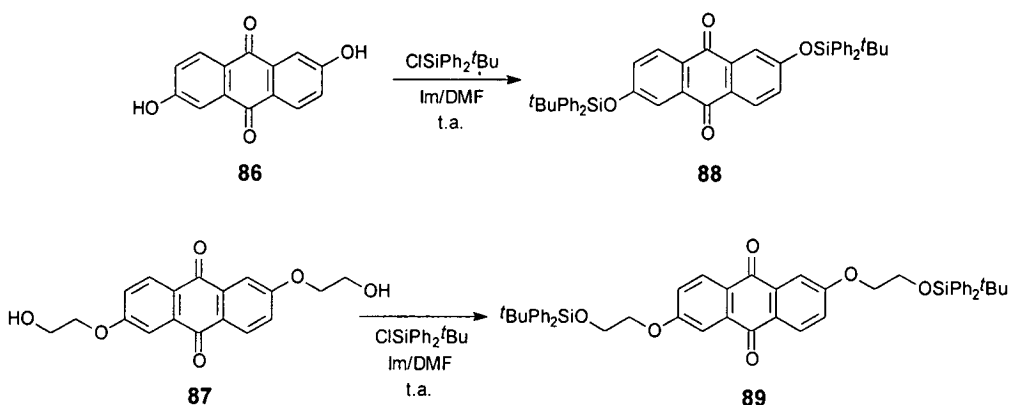
La estructura del derivado **87** se confirmó por las técnicas espectroscópicas habituales. Las medidas de resonancia magnética se realizaron en DMSO. En la de protón, al ser una molécula con un centro de simetría, el resto aromático aparece

145. H. Imahori, M. Hasegawa, S. Tanaguchi, M. Aoki, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1998**, 721.

como dos dobletes a $\delta = 8,09$ y $7,54$ ($J = 8,6$ y $2,7$ Hz, respectivamente) que integran cada uno para dos protones (H_4 y H_1) y un doblete de dobletes a $7,63$ ppm ($2H$, dd, $J_1 = 8,6$ Hz, $J_2 = 2,7$ Hz, H_3). Uno de los grupos CH_2O aparece como un triplete a $\delta = 4,18$ ($J = 4,8$ Hz) y el otro como un doblete de tripletes, debido al acoplamiento con el H del grupo hidroxilo, que se ve como un triplete a $4,97$ ppm con $J = 5,2$ Hz. En el espectro de RMN de ^{13}C aparecen siete señales en la zona de los carbonos sp^2 correspondientes al esqueleto aromático y dos señales a $70,8$ y $59,7$ ppm de los grupos CH_2 .

El espectro de masas muestra el pico del ion molecular M^+ (m/z : 328) y los correspondientes a la pérdida de un grupo $-CH_2OH$ (m/z : 297) y uno (m/z : 284) o dos grupos etoxilo (m/z : 240).

También ahora, para poder llevar a cabo una reacción de Wittig-Horner y obtener derivados del ácido antraflávido sustituido con unidades de 1,3-ditiol, debemos proteger los grupos hidroxilo de **86**^{143a} y **87** (Esquema 32).



Esquema 32

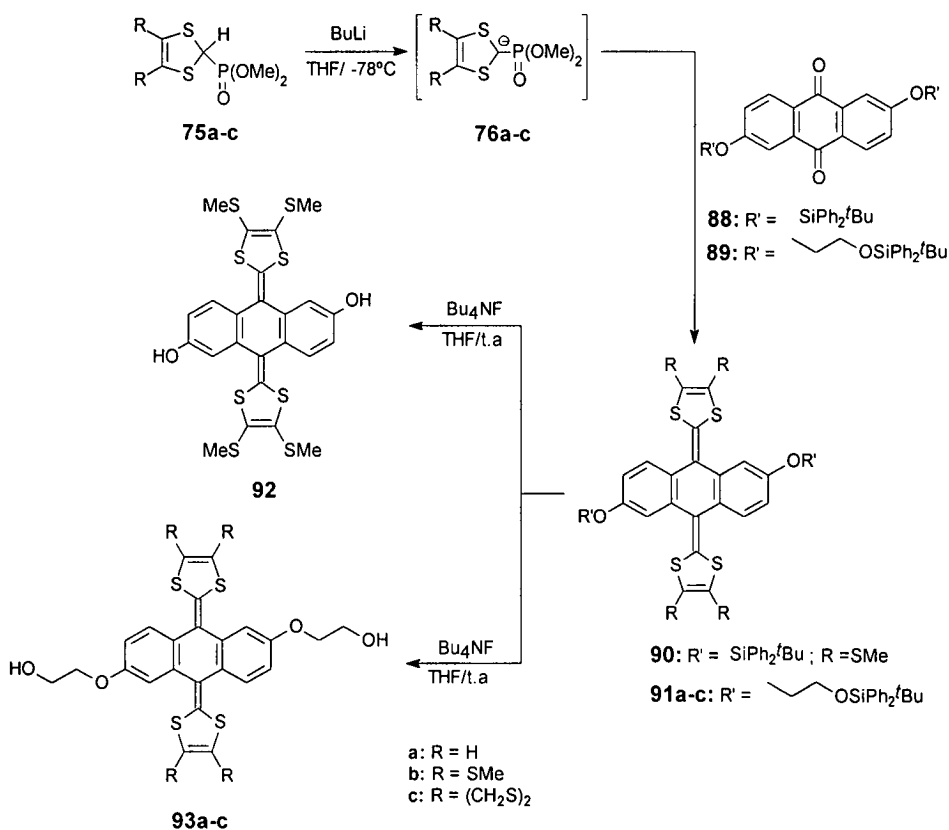
El rendimiento de la reacción, después de la purificación del producto mediante cromatografía en columna de sílica gel, usando la mezcla $AcOEt$ /hexano (4/1) como eluyente, y la posterior recrystalización de etanol, es del 65%.

En el espectro de IRTF del derivado **89** se observa la desaparición de la banda ancha entre 3500 y 3000 cm^{-1} de los grupos hidroxilo. En el espectro de 1H -RMN, parte de las señales del resto aromático de antraflávido quedan ocultas por dos multipletes correspondientes al grupo protector; los grupos CH_2 siguen apareciendo como dos tripletes con efecto tejado ($J = 4,8$ Hz) y se ve un singlete a $\delta = 1,08$, que integra para los 18H de los seis grupos metilo.

Los datos de los espectros de ^{13}C -RMN, UV-Vis, MS y el análisis elemental confirman las estructuras propuestas.

1.2.2.1.2.- Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantracenos 2,6-disustituidos.

Se hicieron reaccionar los tres fosfonatos (75a-c) con los derivados del ácido antraflávido **88** y **89**, obteniéndose los dadores protegidos **90** y **91a-c** (Esquema 33).



Esquema 33

Se llegó a la relación 1:6 (dador:fosfonato) como la más adecuada, especialmente en la reacción con el derivado **88**, debido al elevado impedimento que, en este caso, supone el grupo protector. Todos los derivados protegidos se han obtenido con rendimientos elevados (75-85%) por la elevada reactividad del intermedio aniónico **76a-c**.

Una vez purificados los derivados **90** y **91a-c** mediante cromatografía de columna usando mezcla cloruro de metileno/hexano como eluyente, se desprotegen por tratamiento con fluoruro de tetrabutilamonio en THF.

La purificación de los productos **92** y **93a-c** es muy sencilla debido a la diferencia de solubilidad entre los derivados protegidos y los dioles. El producto **92** precipita directamente en el medio de reacción, se filtra y se lava con cloruro de metileno. En cuanto a los productos **93a-c**, se purifican mediante un percolado. Con cloruro de metileno como eluyente se elimina el producto de partida que no ha reaccionado y luego, con acetato de etilo, se eluye el diol correspondiente.

En el espectro UV-Vis de los dadores, tanto protegidos como desprotegidos, puede verse la banda característica de los derivados π -extendidos de TTF (Figura 34).

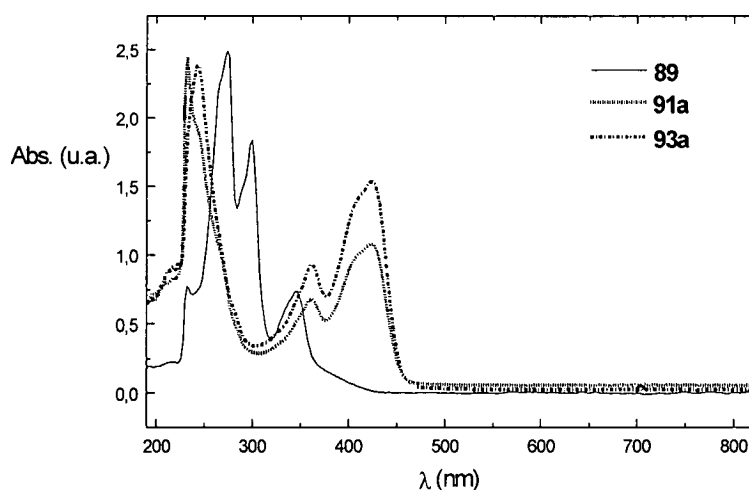


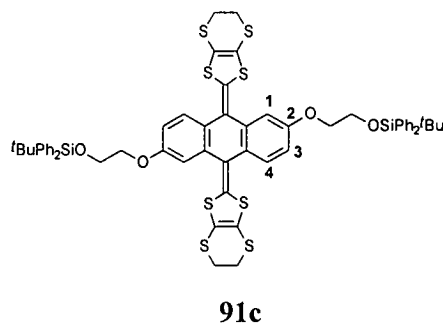
Figura 34. Espectro UV-Vis de los compuestos **89**, **91a** y **93a**.

En los espectros IRTF de los productos protegidos (**90**, **91a-c**), resultantes de la reacción de Wittig-Horner, desaparece la banda a 1664 cm^{-1} de los grupos carbonilo, y en el de los dadores ya desprotegidos (**92**, **93a-c**) aparece la banda típica de alcoholes, entre 3500 y 3000 cm^{-1} .

En los espectros de resonancia magnética de protón se observan, al igual que en el caso de los compuestos **79a-c** y **80a-c**, las señales correspondientes a los protones presentes en las unidades de 1,3-ditiol (Tabla 4). Así, en los espectros de los compuestos **91a** y **93a**, los protones vinílicos se ven como sendos singletes a $\delta = 6,28$ y $6,39$; los protones de los grupos metilto de los dadores **90**, **91b**, **92** y **93b**, aparecen también como singletes, dos que integran cada uno para seis protones en el caso de **90** y **91b** ($2,34$, $2,27$ y $2,41$, $2,36$ ppm, respectivamente) y uno en los dadores desprotegidos que integra para doce protones ($\sim 2,39$ ppm). En cuanto a **91c** y **93c**, los protones del grupo etilenditio aparecen como un singlete que integra ocho protones a $\delta = 3,25$ y $3,30$, respectivamente. Tanto en **91a-c** como en **93a-b**, pueden verse los protones de los grupos CH_2O , como dos tripletes con efecto tejado.

Tabla 4. ^1H -RMN del compuesto **91c**.

Protones	δ (ppm)	Mult.	J (Hz)
Ph	7,78-7,75 (8H)	m	—
Ph+2H ₄	7,48-7,42 (14H)	m	—
H ₁	7,08 (2H)	d	2,4
H ₃	6,84 (2H)	dd	8,5 y 2,4
CH ₂ O	4,21 (4H)	t	4,6
CH ₂ S	4,08 (4H)	t	4,6
CH ₂ S	3,25 (8H)	s	—
CH ₃	1,14 (18H)	s	—



En todos los espectros de masas (FAB+) aparece el pico correspondiente al ion molecular, confirmando la estructura propuesta.

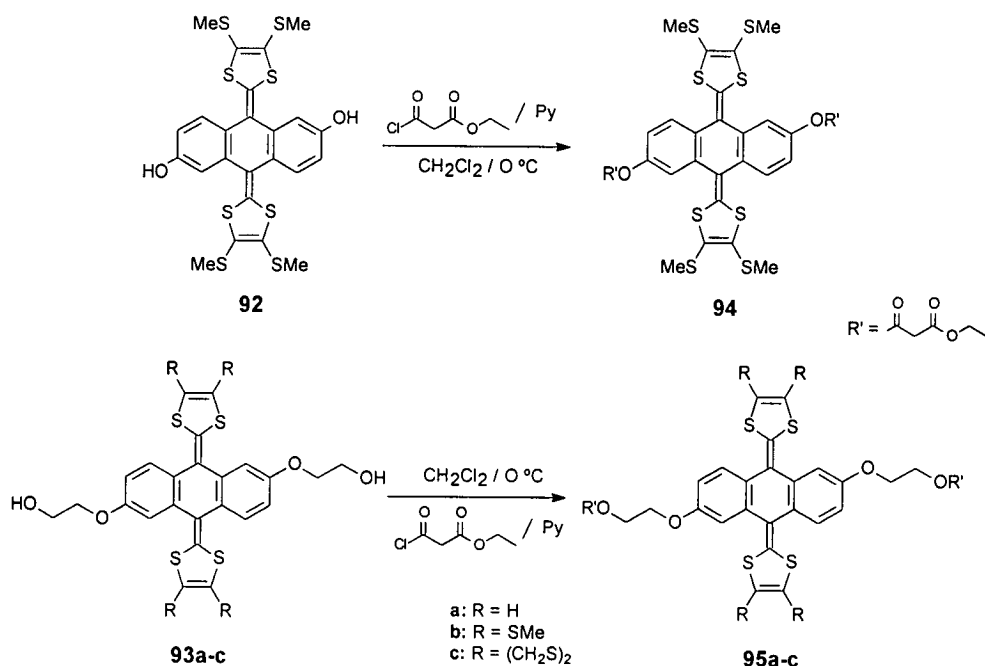
La caracterización se ha completado con los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C . Todas las medidas se han realizado en CDCl_3 , a excepción de la del compuesto **93c** que, debido a su insolubilidad en este disolvente, se ha llevado a cabo en DMSO.

1.2.2.1.3.- Reacción de alcoholes derivados de TTF π -extendidos con cloruro del ácido etoxicarbonilacético.

La posterior reacción de los alcoholes **92** y **93a-c** con un exceso (1 mmol:3 mmol) de cloruro del ácido etoxicarbonilacético, conduce a la formación de los bismalonatos **94** y **95a-c** (Esquema 34).^{64f,102} Debido a la baja solubilidad de los alcoholes en el medio de reacción (CH_2Cl_2 , 0 °C) y a la posibilidad de formación de productos de monoesterificación, los rendimientos, a diferencia de lo que ocurría en la síntesis de los derivados **81a-c**, son algo más moderados (60-70%).

La purificación de los productos se realiza mediante cromatografía de columna, utilizando la mezcla hexano/acetato de etilo (2/1) como eluyente. En todos los casos se obtiene un sólido de color amarillo, bastante soluble en los disolventes habituales (CH_2Cl_2 , acetato de etilo, tolueno, THF...).

La estructura de los compuestos se vio confirmada por su estudio analítico y espectroscópico. La espectroscopía de masas de cada producto muestra el pico correspondiente al ion molecular, a excepción de la de **94**, en la que aparece M^+Na . En los espectros IRTF se observa la desaparición de la banda de vibración de tensión de los alcoholes y la aparición de la correspondiente a los ésteres.



Esquema 34

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , son muy similares a los obtenidos para los compuestos **92** y **93a-c**. El grupo etoxilo aparece como un cuadruplete ($\delta = 4,29$ para **94** y a $4,20$ para **95a-c**), que se superpone sobre uno de los dos tripletes con efecto tejado de los grupos CH_2O , y un triplete del grupo metilo ($\delta = 1,35$ y $\delta \sim 1,26$, respectivamente). En cuanto al grupo CH_2 que va a dar lugar al puente metileno por reacción de Bingel, se ve en todos los casos como un singlete que integra para cuatro protones (a $3,65$ ppm para **94** y a $\sim 3,45$ para **95a-c**) (Figura 35).

La caracterización espectroscópica se completó con el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 35). En general, estos espectros se componen de dos señales alrededor de 166 ppm (en el caso de **94** a 166 y 164 ppm) correspondientes, cada una de ellas, a dos grupos carbonilo; nueve señales en la zona de los carbonos sp^2 , siete del esqueleto aromático y dos de los anillos de 1,3-ditio (el carbono cuaternario no llega a apreciarse); y el grupo de señales de los carbonos alifáticos. Dentro de estas últimas se observan tres señales a desplazamientos entre 66 y 61 ppm de los grupos CH_2O (en el espectro de **94** únicamente vemos una, ya que sólo tenemos un grupo de este tipo), una a $\delta \sim 41$ del carbono que está entre los dos ésteres, la del metilo a 14 ppm y, según el caso, la de los grupos metililo (**94**, $\delta = 19,1$ y $19,0$; **95b**, $\delta = 19,0$ y $18,9$) y etilenditio (**95c**, $\delta = 29,56$ y $29,55$).

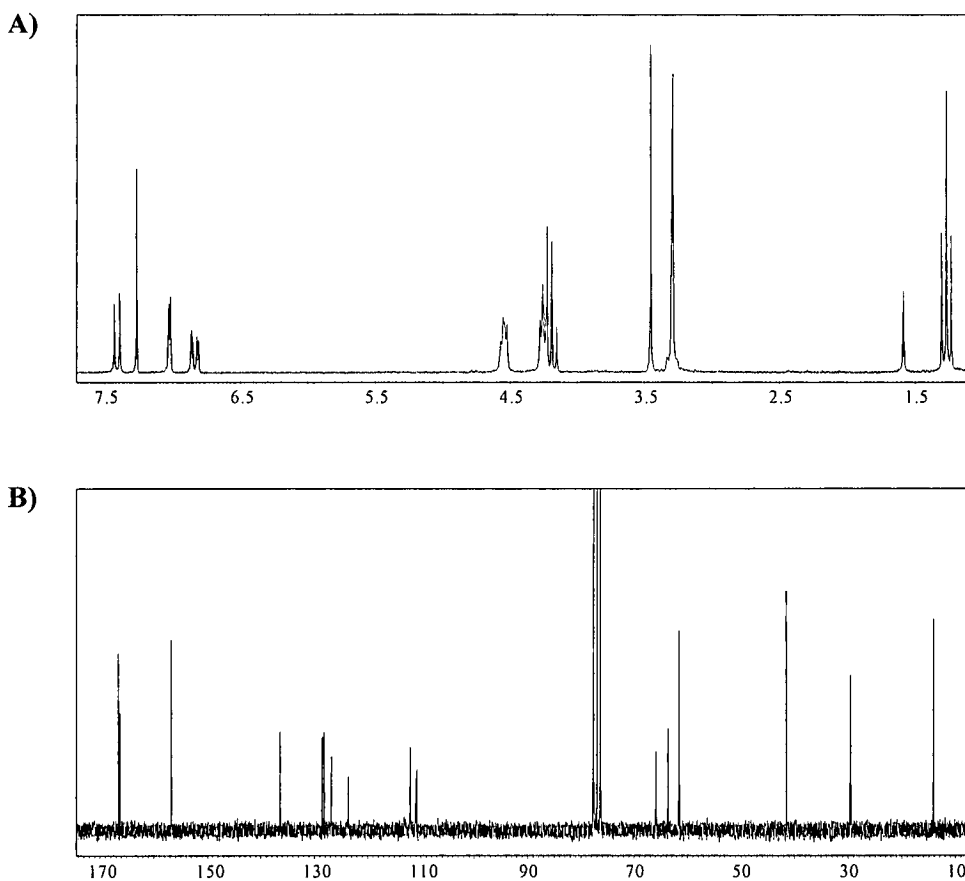


Figura 35. Espectros de RMN del compuesto 95c: A) $^1\text{H-RMN}$; B) $^{13}\text{C-RMN}$.

1.2.2.2.- Síntesis de díadas electroactivas.

La síntesis de las díadas **96a-c** y **97a-c** se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la literatura por Diederich y *col.*,¹³¹ para la formación de sistemas fotoactivos C₆₀-porfirina.

La estrategia sintética (Esquema 35) consiste en el tratamiento de los bismalonatos **94** y **95a-c** con C₆₀ (en proporción molar 2/1), DBU y CBr₄, en tolueno. Inicialmente la reacción se intentó a temperatura ambiente. Sin embargo, la reacción evoluciona tan rápidamente que no es posible detenerla en la formación de monoadductos. Así pues, los siguientes intentos se desarrollaron a 0 °C y en *o*-DCB para facilitar la disolución del fullereno. De todos modos, la reacción se sigue por cromatografía en capa fina y en un tiempo muy corto, de 15 a 30 min., se observa la formación de productos de bisadición.

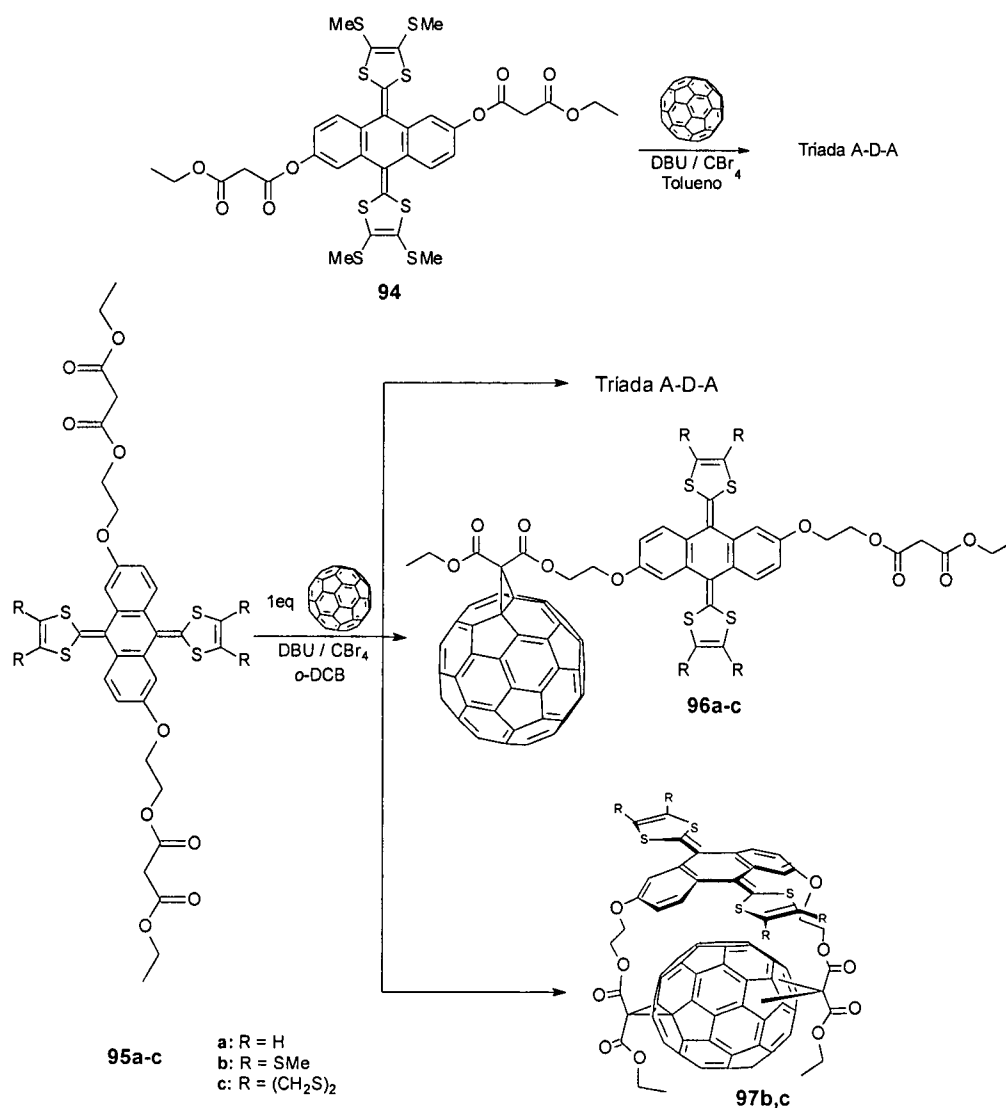
Utilizando la estequiometría anteriormente indicada se obtienen tres productos derivados de C₆₀ de color verdoso.

En el primero de ellos, del que hablaremos más detenidamente en el Capítulo 3 de esta Memoria, dos unidades de [60]fullereno se unen, mediante reacción de Bingel, a sendos grupos malonato, dando lugar a una tríada A-D-A. Este sistema se obtiene como producto secundario, con un rendimiento menor del 1% para los derivados **95a-c** y, curiosamente, como producto principal (sin formación de díadas) en la reacción de **94** con C₆₀.

En general, los productos que se obtienen con mayor rendimiento en esta reacción son las díadas **96a-c**, en las que una única molécula de fullereno se une formando un derivado ciclopropanico, y **97a-c**, resultante de una doble adición sobre la misma molécula de C₆₀.

La purificación de los productos se lleva a cabo vertiendo directamente el crudo de reacción sobre una columna en sílica gel. Primero se separa el C₆₀ sin reaccionar con ciclohexano y luego, con mezcla tolueno/acetato de etilo (50/1) se eluyen los productos de reacción. Por las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales los nuevos organofullerenos pueden caracterizarse completamente. Cuando se utilizan técnicas más sensibles, como puede ser la voltamperometría cíclica (véase el apartado de propiedades electroquímicas), se observa la presencia de impurezas de los otros productos de reacción. Esto se debe a que los tres productos obtenidos tienen naturalezas muy similares y, por tanto, presentan valores de R_f muy parecidos. Una dificultad añadida es que estos derivados son extraordinariamente inestables en disolución y en presencia de luz, por lo que manipularlos varias veces en columna implica su total descomposición. En un intento de impedir que esto ocurra se ha probado, sin éxito, la purificación en sílica gel neutra o en alúmina básica.

Ante la imposibilidad de una mayor purificación sin el uso de HPLC, se ha realizado la caracterización espectroscópica de estos productos tal y como se han obtenido, tras su purificación mediante columna cromatográfica y posterior centrifugación en hexano, metanol y éter.



Esquema 35

La formación de díadas por monoación de C₆₀ se produce en mayor proporción que las díadas resultantes de la bisación al C₆₀. Los derivados **96b,c** se obtienen con un rendimiento del 12-13%, mientras que **97b,c** se aíslan con un 6 y 8%, respectivamente.

Cuando R = H, la diferencia es mucho más acusada, ya que **96a** se produce en un 22% y **97a** aproximadamente en un 2%, aunque no llega a aislarse porque descompone muy rápidamente. Hemos intentado obtener este último producto partiendo de **96a** y someténdolo, de nuevo, a condiciones de reacción de Bingel,

pero, aunque por cromatografía en capa fina se observa su presencia, descompone antes de poder aislarlo del crudo de reacción.

La diferencia de rendimientos entre los derivados **96** y **97** se debe a que, aunque se aumente la dilución, antes de formarse **97** en mayor proporción, la reacción da lugar a los dímeros de C_{60} , de los que hablaremos en el último Capítulo de esta Memoria.

i) Díadas obtenidas por monoadicción al C_{60} (96a-c).

El orden de elución de los productos a través de la columna cromatográfica es: en primer lugar, las trazas de dímero, después, el derivado que sufre dos adiciones nucleófilas a una misma molécula de C_{60} y, por último, la díada resultante de la monoadicción al C_{60} . El aspecto físico y el R_f de los tres compuestos son muy similares.

La aparición de una banda a $\sim 525\text{ cm}^{-1}$ nos indica que los productos obtenidos son organofullerenos, sin aportarnos información acerca de ante cual de ellos nos encontramos.

El espectro UV-Vis es muy similar al encontrado para los organofullerenos **84a-c** y **85a-c**, con las bandas típicas de los dadores derivados de TTF π -extendido, ya vistas en estos productos.

La identificación de las díadas correspondientes se realizó en función de los datos obtenidos por resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas.

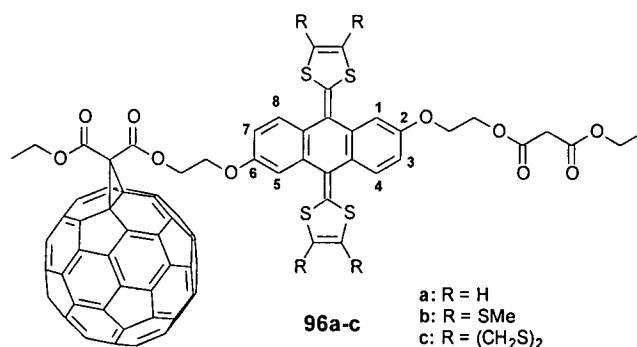


Figura 36

La combinación de los resultados de RMN de ^1H y ^{13}C de la tercera mancha extraída de la columna nos llevó a asociarla con los derivados **96a-c** (Figura 36), estructura que se vio confirmada por la presencia de los picos correspondientes al ion molecular (m/z : 1632, **96b**) o al $M^+ + \text{Na}$ (m/z : 1470, **96a**; m/z : 1651, **96c**).

Al unirse una molécula de C_{60} , el sistema pierde el centro de simetría que poseían los bismalonatos **95a-c**, por lo que los hidrógenos y carbonos ya no son equivalentes, sus señales se desdoblán y los espectros dejan de ser tan simples como los de sus precursores.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, los hidrógenos del esqueleto de antraflávico ya no aparecen como un sistema formado por dos dobletes y un doblete de dobletes (Figura 37). Tomando como ejemplo el compuesto **96b**, vemos cómo ahora, los protones H_4 y H_8 se presentan como dos dobletes, con la misma constante de acoplamiento ($J_1 = 8,5$ Hz), a desplazamientos muy similares (7,38 y 7,37 ppm); H_1 y H_5 aparecen también como dos dobletes que se superponen con $J_2 = 2,3$ Hz; y, por último H_3 y H_7 dan lugar a dos dobletes de dobletes (dd) que, debido a la proximidad de sus desplazamientos no se definen bien, apreciándose tan sólo un sistema dd con las señales muy ensanchadas.

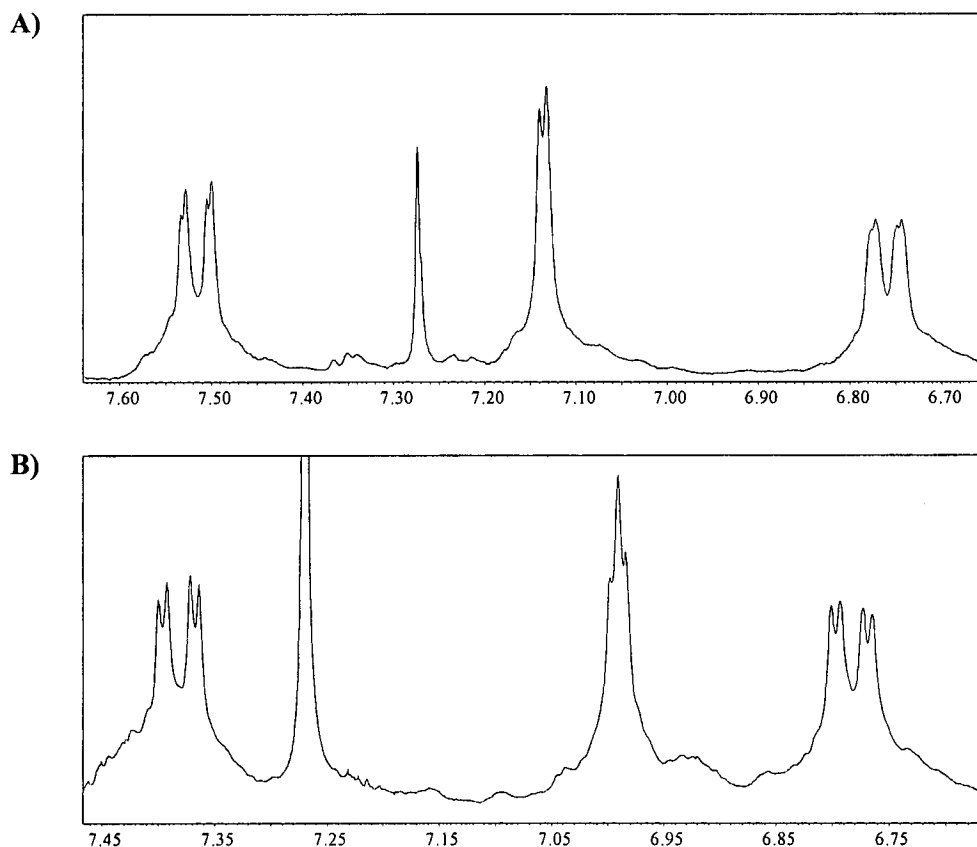


Figura 37. A) Espectro de RMN de 1H del compuesto **96a**; B) Espectro de RMN de 1H del compuesto **96b**.

Una señal que no deja lugar a dudas acerca de la estructura real del compuesto es el multiplete a $\delta = 3,45$, que integra únicamente para dos protones, y corresponde a los hidrógenos del malonato que no han sufrido adición nucleófila.

En cuanto al espectro de ^{13}C -RMN, mientras que con **95a-c** sólo se veían dos señales a ~ 166 y 163 ppm, cada una de dos grupos carbonilo, para **96b** se ven cuatro, dos a cada uno de esos desplazamientos. También C_2 y C_2' se ven como dos señales independientes a $156,5$ y $156,4$ ppm. Lo mismo sucede con los picos correspondientes a los grupos CH_2O (Figura 38).

Como ocurría en el protón, la señal inequívoca de que la estructura del compuesto es la propuesta, es la existencia de dos señales diferentes para cada uno de los carbonos situados entre los grupos ésteres. A la vez que se mantiene una a $41,2$ ppm (típica de este carbono cuando conserva sus dos hidrógenos), aparece una nueva a $51,8$ ppm, que se corresponde con el carbono cuaternario resultante del puente metilénico.

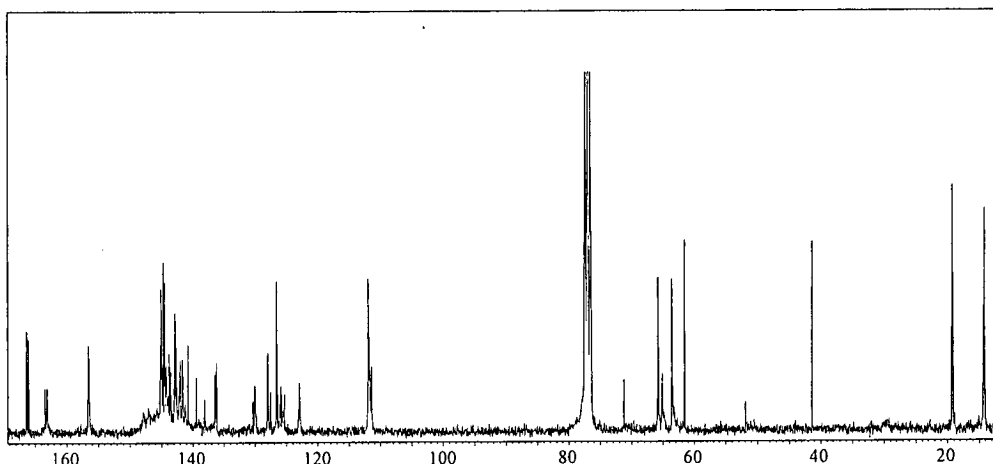


Figura 38. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **96b**.

En la zona de los carbonos sp^2 aparecen 62 señales de las que, si restamos 14 del esqueleto antraflávic y 4 de las unidades de 1,3-ditiol (no suelen observarse los carbonos cuaternarios), 24 son del fullereno, lo que indica una simetría C_5 .

Para completar este estudio espectroscópico podemos destacar las señales a $77,2$ y $71,2$, características del enlace [6,6]-cerrado al que conducen las reacciones de Bingel.

ii) Díadas obtenidas por bis-adición al C₆₀ (97a,b).

Como hemos indicado anteriormente, sólo se han podido aislar los derivados **97b,c** debido a la elevada inestabilidad de **97a**.

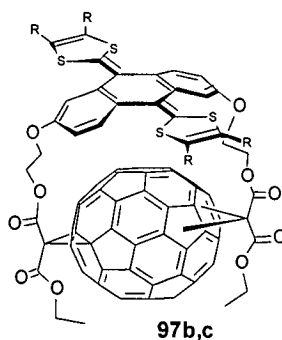


Figura 39

Esta estructura de tipo ciclofano (Figura 39), es la al segundo producto que eluye de la columna, obteniéndose con menor rendimiento en todos los casos.

Los espectros UV-Vis e IRTF revelan que ambos compuestos (**97b,c**) son organofullerenos, con las bandas características de estos derivados (Figura 40). Es interesante destacar la menor intensidad de la señal a $\sim 526 \text{ cm}^{-1}$ que indica claramente la bis-adición a la molécula de C₆₀.

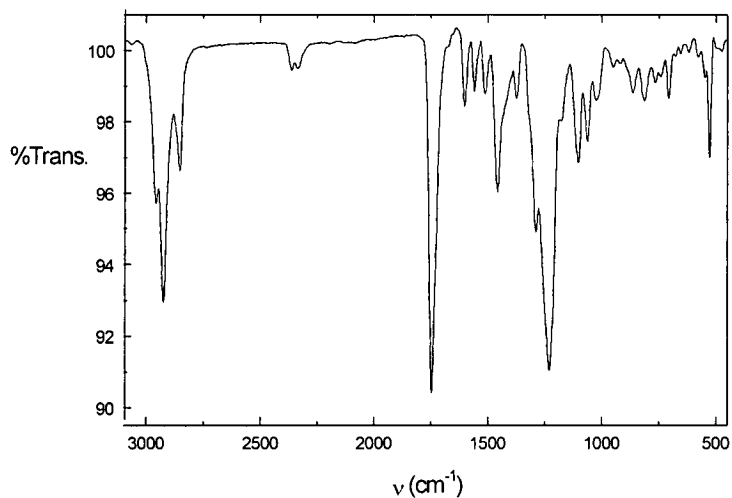


Figura 40. Espectro de IRTF del compuesto **97c**.

En cuanto a la espectroscopía de masas, para el compuesto **97b** aparece el pico correspondiente al ion molecular más oxígeno y para **97c** al ion molecular más sodio.

El problema en la caracterización de estos productos surge en la resonancia magnética nuclear. En el espectro $^1\text{H-RMN}$, las señales del esqueleto antraflávico y las de los grupos CH_2O , aparecen como multipletes. Únicamente pueden verse claramente las señales correspondientes a los protones metilíto (**97b**), etilenditio (**97c**) y las de los grupos metilo. Lo que sí es claro es que la señal de los protones del carbono situado entre los grupos éster desaparece por completo. Es decir, se han producido dos adiciones nucleófilas al C_{60} .

Este dato, junto con los obtenidos previamente por UV-Vis, IRTF y espectroscopía de masas, permite concluir que la estructura propuesta es correcta.

El hecho de que los datos de resonancia magnética no sean concluyentes, puede deberse a dos factores:

- i) La segunda adición al C_{60} puede haber ocurrido en distintos enlaces (*trans-1*, *trans-2*, *trans-3*, *e...*), dando lugar a diferentes regioisómeros que presentan el mismo comportamiento electroquímico, pero que no presentan los mismos desplazamientos en $^1\text{H-RMN}$.
- ii) Por otro lado, al estar el fullereno doblemente sustituido, los carbonos cabeza de puente pasan a tener cuatro sustituyentes diferentes, es decir, son quirales. Al tener dos carbonos quirales en la molécula, existen distintos diastereómeros, imposibles de separar sin HPLC.

Ambos factores justifican los datos encontrados en los espectros de $^1\text{H-RMN}$ registrados para ambos organofullerenos **97b,c**.

1.2.3.- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

1.2.3.1. Estudio electroquímico de las díadas (84a-c) y tríadas (85a-c) derivadas de C₆₀ y TTF π -extendido.

La molécula de [60]fullereno presenta un LUMO triplemente degenerado, por lo que, en principio, puede aceptar hasta seis electrones en disolución. En consecuencia, el C₆₀ muestra una notable capacidad aceptora de electrones. Por otra parte, la presencia de un fragmento dador como es el TTF π -extendido, puede modificar los potenciales de reducción del C₆₀.

Los potenciales de reducción y oxidación de estas moléculas se obtuvieron mediante medidas de voltamperometría cíclica, llevadas a cabo a temperatura ambiente. El estudio se realizó empleando tolueno/acetonitrilo 4/1 como disolvente, ya que presenta una amplia ventana de potenciales, y perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte.

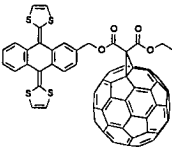
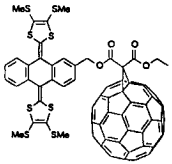
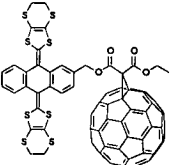
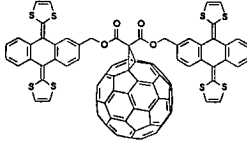
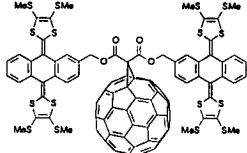
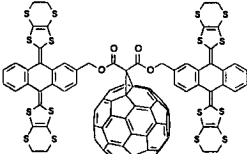
En la Tabla 5 se recogen los potenciales de reducción y oxidación obtenidos para las moléculas **84a-c** y **85a-c**, previamente sintetizadas.

De los valores de potencial de reducción obtenidos resulta evidente que la sustitución en el C₆₀ altera significativamente las propiedadesceptoras de la unidad de [60]fullereno.

Las voltamperometrías cíclicas de estos compuestos muestran tres o cuatro ondas de reducción cuasirreversibles a valores muy próximos a los del fullereno medido en las mismas condiciones experimentales (Figura 41). Estas ondas corresponden a la reducción de la unidad de C₆₀ a los respectivos aniones y se encuentran desplazadas catódicamente respecto a las del propio [60]fullereno; es decir, estos aductos presentan una tendencia ligeramente menor que el C₆₀ a aceptar electrones. Este desplazamiento del potencial a valores más negativos se debe a la saturación de un doble enlace producida por la sustitución en el esqueleto del C₆₀, que conduce a un aumento de la energía del LUMO del organofullereno.^{18,146}

146. J. Chlistunoff, D. Cliffe, A.J. Bard, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers"; Cap. 7, vol. 1, H.S. Nalwa (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., 1997.

Tabla 5. Potenciales redox de las díadas **84a-c** y **85a-c**.^a

Compuesto	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^4_{red}	E^1_{ox}
 <p>84a</p>	-0,63	-0,99	-1,58	—	0,55
 <p>84b</p>	-0,65	-1,03	-1,55	-1,72	0,66
 <p>84c</p>	-0,63	-1,02	-1,52	-1,70	0,67
 <p>85a</p>	-0,62	-0,98	-1,50	—	0,45
 <p>85b</p>	-0,64	-1,04	-1,54	-1,69	0,67
 <p>85c</p>	-0,67	-1,00	-1,53	-1,74	0,63
C₆₀	-0,60	-1,07	-1,64	-1,93	—

^a V vs SCE; electrodo de trabajo: GCE; 0,1 mmol/dm³ Bu₄N⁺ClO₄⁻; Tol/MeCN (4/1); 200 mV/s.

En estos sistemas (**84a-c** y **85a-c**) aparece, además, otra onda cuasirreversible alrededor de -1,70 V, situada entre la tercera y la cuarta onda de reducción del C₆₀ y que podría asignarse a la reducción del resto malonato (Figura 41). En **84a** y **85a** no se observa claramente esta onda porque queda parcialmente oculta por la tercera reducción del fullereno.

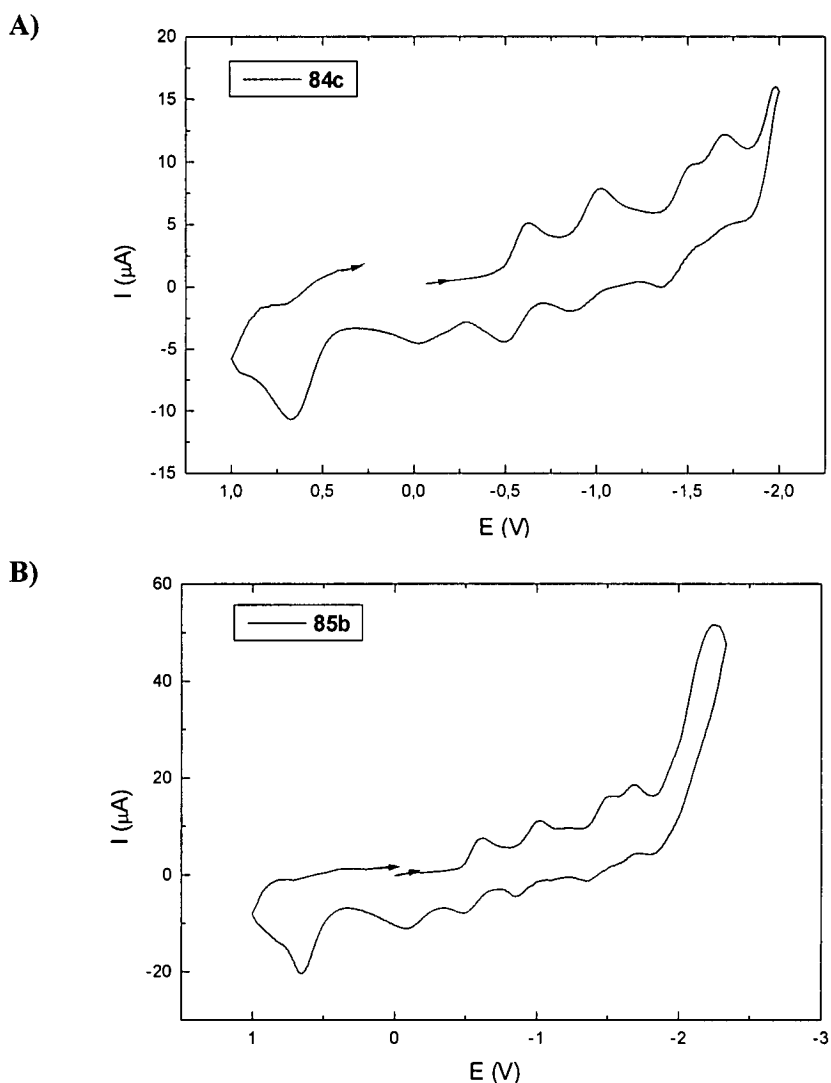


Figura 41. A) Voltamperograma del compuesto **84c**; B) Voltamperograma del compuesto **85b**.

Respecto a la zona de oxidación, todos los compuestos presentan un comportamiento análogo al descrito para otros sistemas π -extendidos derivados de TTF. Es decir, aparece una única onda de oxidación electroquímicamente

irreversible correspondiente a la formación del dicatión y en la que, por tanto, están involucrados dos electrones.

En cuanto a la sustitución en los anillos de 1,3-ditioi, se observa una disminución de la capacidad dadora de electrones al sustituir el H por los grupos SMe o $(\text{CH}_2\text{S})_2$. Este comportamiento electroquímico es típico de este tipo de derivados de TTF.^{82,142,144}

Tanto en los compuestos que tienen una subunidad dadora como en los que tienen dos, se observa una única onda de oxidación, lo que parece indicar que ambas unidades dadoras se comportan de forma aislada.

Como conclusión, puede afirmarse que desde el punto de vista electroquímico, las díadas **84a-c** y las tríadas **85a-c** presentan un comportamiento análogo, sin que la presencia de una segunda unidad de TTF π -extendido afecte de manera significativa a la otra unidad dadora o al propio C_{60} .

1.2.3.2. Estudio electroquímico de las díadas **96** y **97**.

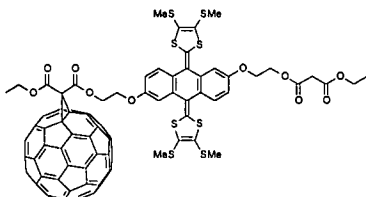
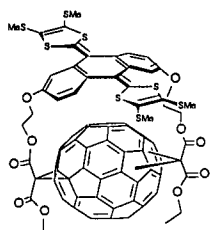
El estudio electroquímico de los derivados del ácido antraflávic **96** y **97** se ha llevado a cabo mediante medidas de voltamperometría cíclica a temperatura ambiente, empleando tolueno/acetronitrilo 4/1 como disolvente y perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte.

El estudio se comenzó con las díadas **96b** y **97b** y los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 6, junto con los potenciales de reducción del C_{60} medido en las mismas condiciones experimentales. Los compuestos **96a,c** y **97c**, mostraron un comportamiento similar al observado para **96b** y **97b**.

Los potenciales de reducción del compuesto **96b** encontramos unos resultados sorprendentes. Aparecen dos ondas por cada potencial de reducción del C_{60} . Se observa también que, en cada caso, la segunda onda se encuentra muy desplazada catódicamente con respecto al valor de referencia.

Cuando realizamos la VC del compuesto **97b** observamos la aparición de tres únicas ondas de reducción correspondientes al fragmento aceptor. En este caso, a diferencia de lo que ocurría en **84a-c** y **85a-c**, los valores sí se encuentran bastante desplazados a valores más negativos que los del propio C_{60} . La peor capacidad aceptora de electrones que presenta esta díada se debe a que, ahora, la bisadición implica la saturación de dos dobles enlaces y, por tanto, una mayor pérdida de conjugación y un valor más alto de la energía del LUMO que en los derivados anteriores.

Tabla 6. Potenciales redox de las diadas **96b** y **97b**.^a

Compuesto	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^1_{ox}
 <p>96b</p>	-0,65	-1,08	-1,57	0,55
	-0,79*	-1,22*	-1,70*	
 <p>97b</p>	-0,78	-1,23	-1,80	0,55
C₆₀	-0,60	-1,07	-1,64	—

^a V vs SCE; electrodo de trabajo: GCE; 0,1 mmol/dm³ Bu₄N⁺ClO₄⁻; Tol/MeCN (4/1); 100 mV/s; * Señales de **97b**.

Al comparar los valores obtenidos para **96b** y **97b**, comprobamos que las tres ondas adicionales en **96b**, coinciden con los valores de las de **97b** (Figura 42). Las impurezas que se apreciaban en la caracterización espectroscópica y que entonces no interferían para la caracterización de los productos, al utilizar una técnica más sensible como es la voltamperometría cíclica, permiten su detección inequívoca.

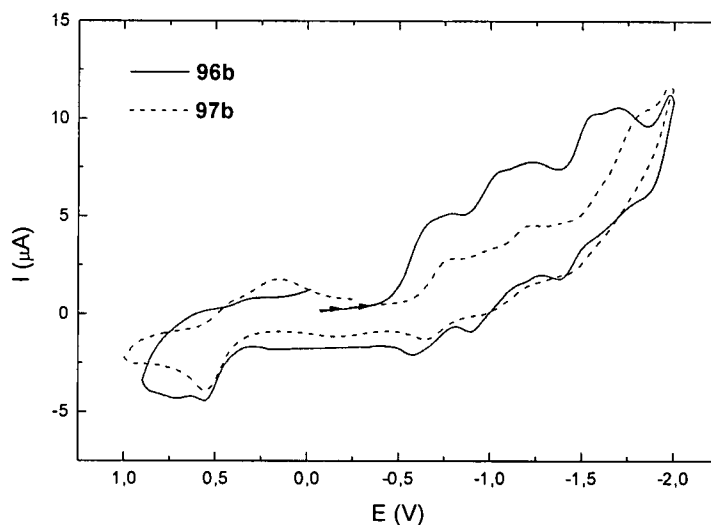


Figura 42. Voltamperogramas de los compuestos **96b** (línea continua) y **97b** (línea discontinua).

En cuanto a la zona de oxidación, estos productos muestran un comportamiento análogo al descrito para los organofullerenos electroactivos C_{60} -exTTF (**84** y **85**). Aparece una única onda de oxidación, que implica dos electrones y que corresponde a la formación del dicatión de la subunidad dadora.

Por último, es preciso indicar que el aislamiento y purificación de las díadas **96** y **97** requerirá la utilización de técnicas HPLC, junto con el uso de columnas específicas para la separación de isómeros de derivados de C_{60} , las cuales se encuentran disponibles comercialmente

El estudio fotofísico de los derivados de C_{60} sintetizados y aislados en este capítulo se realizará, de forma conjunta, con los que veremos en el segundo capítulo.

1.2.4.- CÁLCULOS MOLECULARES TEÓRICOS.

1.2.4.1.- Cálculos moleculares teóricos de la díada 85a.

Aunque la estructura del compuesto **85a** no se ha podido determinar mediante difracción de rayos-X, dada la gran dificultad para obtener cristales válidos para dicho estudio, la geometría molecular se ha determinado mediante cálculos mecanocuánticos de orbitales moleculares a nivel semiempírico PM3.

a)

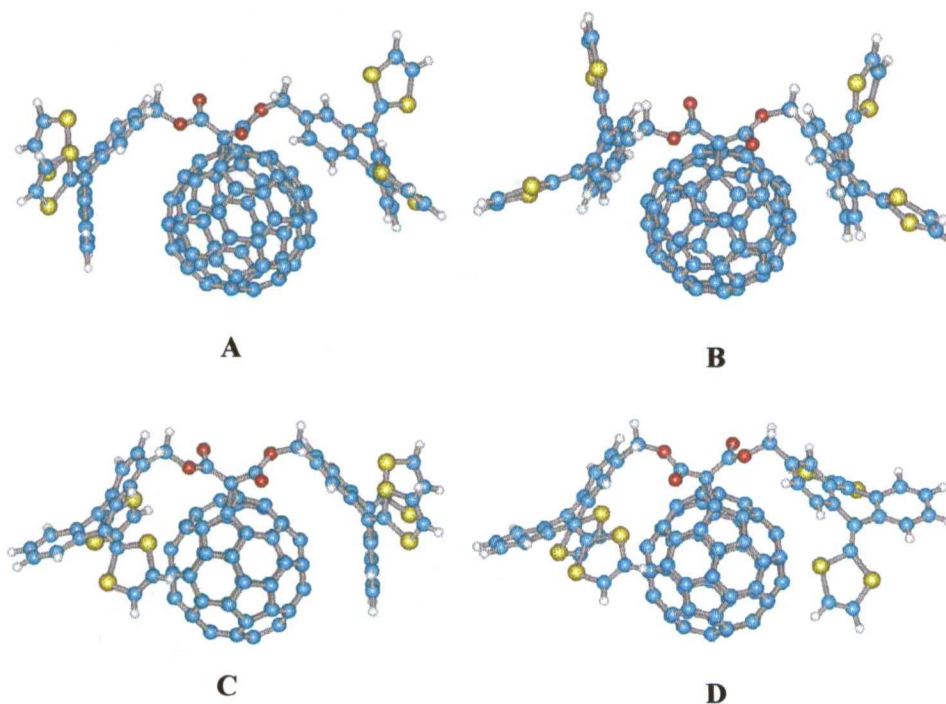


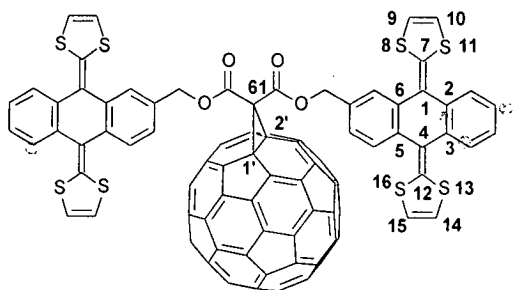
Figura 43. Geometrías posibles más probables del compuesto **85a** obtenidas mediante cálculos semiempíricos PM3.

En principio, este tipo de derivados, en función de la orientación de los anillos de 1,3-ditioi respecto al C_{60} , puede dar lugar a tres conformeros (los dos anillos hacia arriba y hacia abajo y los dos anillos alternados). Por otra parte, cabe esperar la presencia de isómeros rotacionales por giro del espaciador que une el resto orgánico al anillo ciclopropánico (Figura 43).

Los cálculos teóricos predicen como más estable la estructura **A**, en la que las dos unidades de 1,3-ditioi se encuentran orientadas hacia arriba (alejándose del fullereno) y los esqueletos de antraceno son disimétricos. Esta estructura es únicamente 0,28 Kcal/mol más estable que su conformero (**B**), pero 2,37 Kcal/mol

más estable que **D** (las dos unidades de 1,3-ditioal hacia abajo) y 3,34 Kcal/mol más que **C** (una unidad de 1,3-ditioal hacia arriba y otra hacia abajo).

La existencia de estos isómeros rotacionales y la poca diferencia en el calor de formación entre **A** y **B**, concuerda con lo que veíamos en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del compuesto **85b**, en el que aparecían dos sistemas AB, uno para cada grupo CH₂, que con un aumento de 8 °C de temperatura coalescían en un único sistema.



Distancias de enlace (Å)	Ángulos (°)
C1'-C2': 1,55	C1'-C2'-C61: 59,2
C1'-C61: 1,51	C2'-C61-C1': 61,0
C2'-C61: 1,51	C61-C1'-C2': 59,2
	C7-C2-C6-C5 (γ): 34,6
	C2-C1-C4-C5 (α): 144,3

Figura 44. Distancia y ángulos más representativos de la triada **85a**. La numeración es arbitraria.

Los datos teóricos revelan que la geometría del dador está muy distorsionada, como consecuencia de la fuerte interacción estérica existente entre los átomos de azufre de los anillos de 1,3-ditioal y los hidrógenos en posición *peri* del esqueleto hidrocarbonado. Para evitar estas interacciones, el fragmento dador adopta una geometría de tipo “mariposa”. La desviación de la planaridad de esta estructura está determinada por los ángulos α y γ . El ángulo α corresponde al ángulo formado por las “alas de mariposa” (ángulo diedro C2-C1-C4-C5); mientras que γ corresponde al ángulo existente entre las unidades del 1,3-ditioal y el plano C2-C3-C5-C6 (ángulo diedro C7-C2-C6-C5).

Los valores α y γ obtenidos teóricamente son 144,3° y 34,6°, respectivamente; estos valores coinciden con los descritos, mediante rayos-X, para sistemas dadores

análogos ($\gamma = 34,9^\circ$).^{82b,c,83} La variación existente entre el valor teórico y el experimental, medido en aquellas moléculas de las que se han podido obtener rayos-X, podría justificarse considerando que las fuerzas de empaquetamiento en el cristal tienden a planarizar la molécula.

Los cambios más importantes que se producen en la unidad de C_{60} debido a la formación del puente metileno tienen lugar en la unidad de piracileno definida alrededor del enlace [6,6] al que se une el sustituyente orgánico (Figura 44). Así, el enlace $C1'-C2'$ tiene una longitud de 1,548 Å, es decir, 0,164 Å mayor que la descrita experimentalmente para los enlaces [6,6] del C_{60} sin sustituir. El valor calculado es ligeramente menor que las distancias medidas mediante difracción de rayos-X para bis(trimetilsililbutadiinil)metanofullereno (1,574 Å)^{147a} y (3,4-dimetoxifenil)metanofullereno (1,614 Å)^{147b}. La elongación del enlace $C1'-C2'$ va acompañada de un aumento en la longitud de los cuatro enlaces [5,6] contiguos (1,498 Å), que tienen carácter sp^3-sp^2 .

Las distancias de los enlaces $C1'-C61$ y $C2'-C61$ (1,512 Å) son menores que las descritas para el bis(trimetilsililbutadiinil)metanofullereno (1,539 Å)^{147a} e iguales a las del (3,4-dimetoxifenil)metanofullereno (1,612 Å).^{147b}

Para el caso de la conformación **A** (Figura 43), en la que los anillos de 1,3-ditioi están más próximos al esqueleto de C_{60} , la distancia más próxima al fullereno es de 6,631 Å, distancia demasiado grande como para que pueda observarse una posible transferencia de carga *intramolecular*, lo que concuerda con los resultados obtenidos en los espectros electrónicos de las tríadas, en los que no aparece una banda de baja energía correspondiente a una transferencia electrónica entre el HOMO (-7,99 eV), localizado en los fragmentos dadores, y el LUMO (-2,80 eV), localizado en la subunidad de C_{60} .

1.2.4.1.- Cálculos moleculares teóricos de la díada 97a.

En las díadas **97a-c**, la bisadición al C_{60} , debido al tamaño y la estructura del fragmento dador cabe esperar que no se produzca en enlaces en posición relativa *cis* sino en *trans* (véase Figura 9 de los Antecedentes).

Las posibles estructuras *trans* obtenidas mediante cálculos mecanocuánticos de orbitales moleculares a nivel semiempírico PM3, se encuentran recogidas en la Figura 45. De ellas, la *trans*-3 (**A**) es la encontrada más estable, con una diferencia de 1,49 Kcal/mol de diferencia con respecto a la *trans*-2 (**B**).

Como en el caso anterior, vemos cómo el dador adopta una disposición tipo "mariposa", cuyos ángulos α y γ son, en este caso, $139,8^\circ$ ($C7-C2-C6-C5$) y $34,0^\circ$

147. a) H. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1628; b) J. Osterodt, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1607.

(C2-C1-C4-C5), respectivamente. Las distancias entre los átomos del fullereno C1'-C2' y C1''-C2'' en esta estructura es de 1,549 Å.

En la estructura A, la distancia mínima entre el dador y el fullereno es de 6,028 Å. Como en el caso anterior, esta distancia es demasiado grande para que se dé una transferencia de carga *intramolecular*.

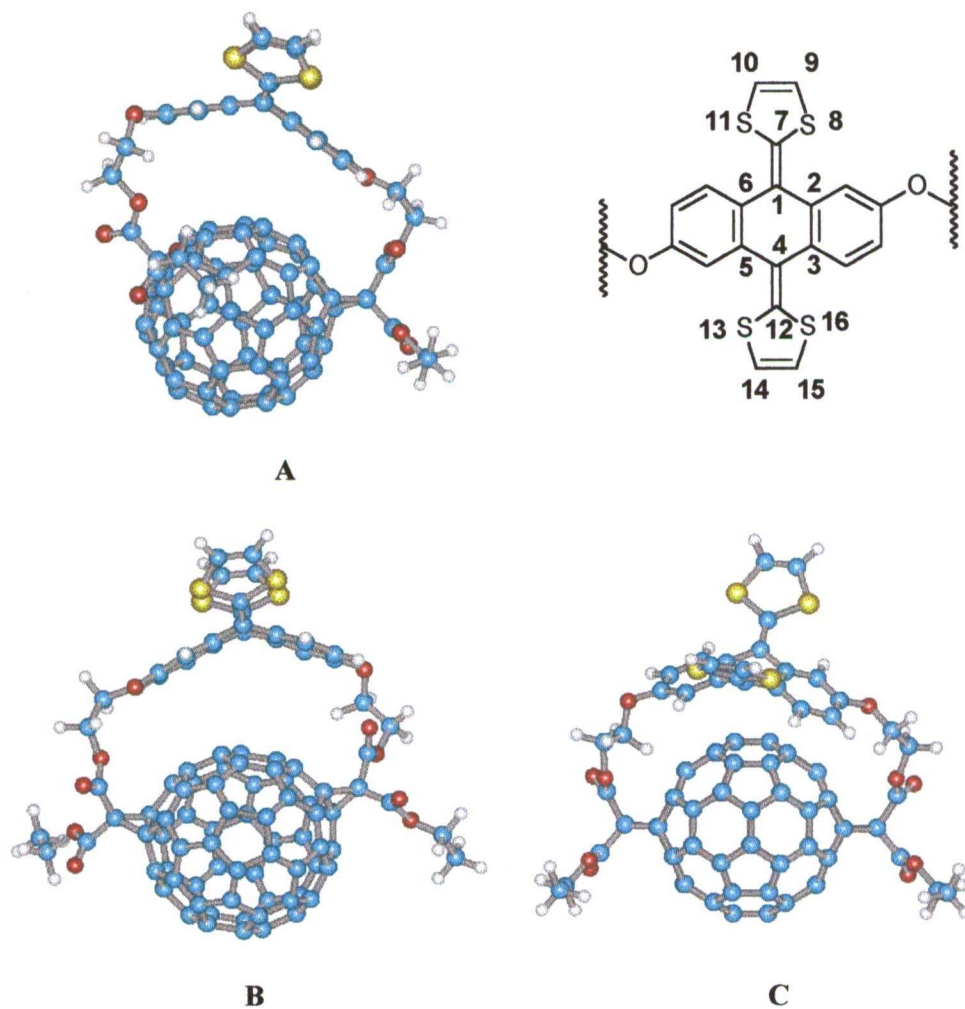


Figura 45. Geometrías más probables del compuesto 97a obtenidas mediante cálculos semiempíricos PM3. La numeración utilizada es arbitraria.

1.3. Parte Experimental

1.3.1.- TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS.

- *Cromatografía en capa fina.* La evolución de las reacciones se ha seguido mediante cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios Merck (DC-Alufolien, kieselgel 60 F₂₅₄) de 0,2 mm de espesor. Para el revelado se ha utilizado, según los casos, luz ultravioleta de 254 nm ó 366 nm.

- *Purificación de mezclas de reacción.* La purificación de las mezclas de reacción se ha llevado a cabo por cromatografía de columna sobre gel de sílice (Merck, kieselgel 60, 230-240 mesh o Scharlau 60, 230-240 mesh) utilizando la técnica de media presión.¹⁴⁸

- *Puntos de fusión.* Los puntos de fusión se han determinado en capilar en un aparato Thermolab.

- *Espectroscopía infrarroja.* Los espectros infrarrojos se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 781, en pastilla de KBr. Los espectros de IRTF se han realizado en un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR Spectrometer 5550 o en un espectrofotómetro Shimadzu 8300.

- *Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.* Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se han realizado en equipos Varian XL-300, Bruker AC-250 o Bruker Avance-300. Como referencia interna se ha utilizado tetrametilsilano. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se dan en partes por millón (ppm).

- *Espectrometría de masas.* Los espectros de masas han sido realizados en la Universidad de Zaragoza, por los Dres. J. Garín y J. Orduna, utilizando un espectrómetro VG Autospec EBE o en el servicio de espectroscopía de masas de la Universidad Complutense utilizando un equipo HP 5989A. En el primer caso, las condiciones de impacto electrónico (EI⁺) fueron: una energía de 70 eV, una corriente de 200 μ A y una temperatura de fuente de 150 °C. Las medidas de masas exactas se han obtenido con una resolución de 10,000 a 10% del valle, usando perfluoroqueroseno (PFK) como referencia. Las condiciones para FAB⁺ han sido: bombardeo con un cañón de iones Cs⁺ a 30 kV, y como matrices: alcohol 3-nitrobencílico (3-NBA) y 2-nitrofeniloctiléter (2-NPOE). En el segundo caso las condiciones de impacto electrónico han sido: una energía de 70 eV y una temperatura de 200 °C. Los espectros de MALDI-TOF se llevaron a cabo usando un espectrómetro Bruker Reflex III con un láser de nitrógeno que opera a 337 nm. Como matriz se ha empleado, en la mayoría de los casos, ditranol.

- *Microanálisis.* Los análisis elementales se han realizado en el Servicio de Microanálisis de la Universidad Complutense.

- *Voltamperometría cíclica.* Las medidas voltamperométricas se han realizado en un potencióstato-galvanostato Versastat PAR EG&G equipado con un software de

148. W.C. Still, M. Kahn, *J. Org. Chem.*, **1978**, *48*, 2923.

análisis electroquímico Mod. 250. Las medidas se efectuaron en una célula de doble pared Metrohm EA 876-20. El electrodo de trabajo ha sido, en todos los casos, un electrodo de carbono vitrificado (GCE) (Metrohm 6.0804.010); como contraelectrodo se ha empleado uno de punta de platino y como electrodo de referencia uno de calomelanos saturado (SCE) o de Ag/Ag^+ separado de la disolución de medida mediante un puente salino de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (0,1 M) en el disolvente utilizado para la medida (tolueno:acetonitrilo 4:1). Antes del registro de cada voltamperograma se hizo pasar una corriente de argón durante 20 min. Tras cada medida la superficie del electrodo de trabajo se pulió con alúmina de 0,3 μ durante un minuto.

- *Reacciones en atmósfera inerte.* En las reacciones en las que es necesaria atmósfera inerte se ha utilizado argón como tal.

- *Disolventes.* Los disolventes utilizados se han purificado y secado siguiendo los métodos habituales en cada caso.¹⁴⁹

- *Reactivos.* Los reactivos utilizados, tanto orgánicos como inorgánicos, se han obtenido de diferentes casas comerciales.

- *Método computacional.* El cálculo de la geometría molecular de los organofullerenos y la determinación de los orbitales HOMO y LUMO de los distintos derivados, se ha llevado a cabo a un nivel semiempírico PM3 (Parametric Method number 3)¹⁵⁰ usando el programa *Hyperchem 5.1*, empleando para ello la aproximación RHF. El gradiente utilizado en estos cálculos semiempíricos fue menor de 0,1.

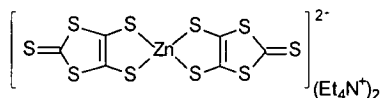
149. D.D. Perrin, I.F. Amarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: Oxford, 1980.

150. a) P.J.J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, 10, 209; b) P.J.J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, 10, 221.

1.3.2.- SÍNTESIS DE FOSFONATOS DE 1,3-DITIOLO.

1.3.2.1.- Bis(2-tioxo-1,3-ditiole-4,5-ditioolato)zincato de bistetraetilamonio (70).¹⁴⁰

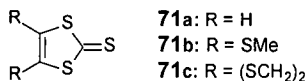
Sobre una disolución a reflujo de Na (0,5 mol) en CS₂ (100 mL) se añade, gota a gota durante treinta minutos, DMF (300 mL). A continuación, la mezcla resultante se mantiene a reflujo durante dos horas. La solución roja resultante se trata con metanol (300 mL), agua (150 mL), de nuevo metanol (250 mL) y una disolución de ZnCl₂ (0,1 mol) en NH₃ (aq.) (250 mL). Posteriormente se añade, gota a gota, una disolución de bromuro de tetraetilamonio (TEAB) en agua (125 mL), dejándose la mezcla de reacción toda la noche, tras lo que aparece un precipitado que se recoge por filtración.



Rdto.: 90%.

P.f.: 200-203 °C (Bibl.: 200-202 °C).

1.3.2.2.- Síntesis de tionas.



1,3-Ditiole-2-tiona. R = H (71a).

Este producto está disponible comercialmente (Aldrich, ref. 35,891-6).

4,5-Bis(metiltio)-1,3-ditiole-2-tiona. R = SMe (71b).¹⁴⁰

Sobre una disolución de zincato 70 (10 mmol) en acetona (50 mL) se adiciona yoduro de metilo (40 mmol) y se mantiene la reacción en reposo hasta que aparece un precipitado. Éste se recoge por filtración y se recristaliza de acetato de etilo. Se obtiene más producto por concentración de las aguas madres.

Rdto.: 80%.

Análisis elemental (C₅H₆S₅): C, 26,50 % (Calc.: 26,53); H, 2,65 % (2,67).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 2,50 (6H, s).

4,5-Etilenditio-1,3-ditio-2-tiona. R = (SCH₂)₂ (71c).¹⁴⁰

Sobre una disolución de zincato **70** (10 mmol) en acetonitrilo (50 mL) se adiciona 1,2-dibromoetano (20 mmol) y se mantiene la reacción a reflujo y con agitación durante toda la noche. Transcurrido este tiempo se filtra el precipitado formado y posteriormente se recristaliza de AcOEt. Se obtiene más producto por concentración de las aguas madres.

Rdto.: 84%.

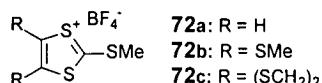
IR (KBr): 2960; 2925; 1480; 1410; 1390; 1290; 1260; 1180; 1135; 1065; 1050; 1025; 930; 880 cm⁻¹.

Análisis elemental (C₅H₄S₅): C, 26,72 % (Calc.: 26,76); H, 1,77 % (1,79).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 3,41 (4H, s).

1.3.2.3.- Obtención de tetrafluorboratos de 2-metiltio-1,3-ditio.

Una suspensión de la tiona correspondiente (**71a-c**) (4,9 mmol) en sulfato de dimetilo (5 mL) se calienta a 95-100 °C durante treinta minutos. La mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se añade ácido acético glacial (1 mL). Después de agitar durante diez minutos se añade ácido tetrafluorbórico-éter dietílico (4,9 mmol) y se continúa la agitación durante otros diez minutos. Se añade éter dietílico (75 mL), precipitando un sólido que se recoge por filtración y se lava abundantemente con éter dietílico. El producto se purifica por recristalización en CH₂Cl₂.



Tetrafluorborato de 2-metiltio-1,3-ditio. R = H (72a).

Rdto.: 93%.

P.f.: 115-117 °C.

¹H-RMN (DMSO-d₆, 300 MHz), δ: 3,17 (3H, s); 8,73 (2H, s).

Tetrafluorborato de 2,4,5-tris(metiltio)-1,3-ditio. R = SMe (72b).

Rdto.: 94%.

P.f.: 120-123 °C.

¹H-RMN (DMSO-d₆, 300 MHz), δ: 2,68 (6H, s); 3,21 (3H, s).

Tetrafluorborato de 4,5-etilenditio-2-metiltio-1,3-ditioi. $R = (SCH_2)_2$ (72c).

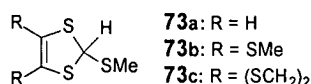
Rdto.: 92%.

P.f.: 124-126 °C.

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz), δ : 3,24 (3H, s); 3,66 (4H, s).

1.3.2.4.- Obtención de 2-metiltio-1,3-ditioles.

A una disolución del tetrafluorborato correspondiente (**72a-c**) (4,44 mmol) en etanol absoluto (30 mL) y bajo atmósfera inerte, se añade NaBH_4 (4,5 mmol) en pequeñas porciones, manteniendo la disolución resultante con agitación vigorosa, a 0 °C. Acabada la adición, se agita la mezcla durante dos horas a temperatura ambiente. El disolvente es eliminado a presión reducida, lavándose el residuo con agua (30 mL) y extrayendo con CH_2Cl_2 (3 x 30 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y la eliminación del disolvente, a presión reducida, conduce a la obtención del 2-metiltio-1,3-ditioi correspondiente en forma de aceite, con la suficiente pureza para ser utilizado en el siguiente paso de síntesis.



2-Metiltio-1,3-ditioi. $R = H$ (73a).

Rdto.: 95%.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 2,20 (3H, s); 6,07 (2H, s); 6,12 (1H, s).

2,4,5-Tris(metiltio)-1,3-ditioi. $R = SMe$ (73b).

Rdto.: 94%.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 2,41 (6H, s); 2,21 (3H, s); 5,91 (1H, s).

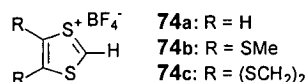
4,5-Etilenditio-2-metiltio-1,3-ditioi. $R = (SCH_2)_2$ (73c).

Rdto.: 95%

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 2,18 (3H, s); 3,12-3,36 (4H, m, AA'BB'); 5,84 (1H, s).

1.3.2.5.- Obtención de tetrafluorboratos de 1,3-ditiol.

A una disolución del 2-metiltio-1,3-ditiol correspondiente (**73a-c**) (4,1 mmol) en anhídrido acético (10 mL) se le añade gota a gota a 0 °C, y bajo atmósfera inerte, HBF₄ (4,5 mmol), manteniendo la disolución resultante con agitación durante quince minutos. Posteriormente, se adiciona éter dietílico anhidro (100 mL) y la disolución se agita durante treinta minutos. El sólido se recoge por filtración y se lava abundantemente con éter dietílico (3 x 40 mL). El producto se obtiene con la suficiente pureza para ser utilizado en el siguiente paso de síntesis.



Tetrafluorborato de 1,3-ditiol. R = H (74a).

Rdto.: 90%.

¹H-RMN (DMSO-d₆, 300 MHz), δ: 6,79 (1H, s); 9,37 (2H, s).

Tetrafluorborato de 4,5-bis(metiltio)-1,3-ditiol. R = SMe (74b).

Rdto.: 89%.

¹H-RMN (DMSO-d₆, 300 MHz), δ: 2,58 (6H, s); 6,75 (1H, s).

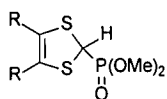
Tetrafluorborato de 4,5-etilenditio-1,3-ditiol. R = (SCH₂)₂ (74c).

Rdto.: 90%.

¹H-RMN (DMSO-d₆, 300 MHz), δ: 3,53 (4H, s); 6,73 (1H, s).

1.3.2.6.- Obtención de fosfonatos de dimetoxi-1,3-ditiol.

A una disolución del tetrafluorborato de 1,3-ditiol (**74a-c**) correspondiente (3,6 mmol) en CH₃CN anhidro (50 mL) se adiciona P(OMe)₃ destilado (3,6 mmol) y NaI (3,6 mmol) sucesivamente, manteniendo la disolución resultante con agitación vigorosa a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte durante 2 h. El disolvente se elimina a presión reducida. El residuo se lava con agua (25 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 25 mL), secándose la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro. La posterior eliminación del disolvente a presión reducida conduce a los productos deseados **75a** y **75b** como un aceite rojizo y **75c** como un sólido blanco, que se purifican por cromatografía de columna en alúmina neutra utilizando acetato de etilo como eluyente.



75a: R = H
75b: R = SMe
75c: R = (SCH₂)₂

Fosfonato de dimetoxi-1,3-ditiol. R = H (75a).

Rdto.: 95%.

IR (KBr): 1250 (P=O); 1040 (P-O-C) cm⁻¹.

Análisis elemental (C₅H₉O₃PS₂): C, 28,0 % (Calc.: 28,3); H, 4,5 % (4,3).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 3,75 (6H, d); 4,73 (1H, d); 5,98 (2H, s).

Fosfonato de dimetoxi-4,5-bis(metiltilio)-1,3-ditiol. R = SMe (75b).

Rdto.: 91%.

IR (KBr): 1240 (P=O); 1040 (P-O-C) cm⁻¹.

Análisis elemental (C₇H₁₃O₃PS₄): C, 27,59 % (Calc.: 27,63); H, 4,28 % (4,30).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 2,42 (6H, s); 3,84 (6H, d); 4,78 (1H, d).

Fosfonato de dimetoxi-4,5-etilenditio-1,3-ditiol. R = (SCH₂)₂ (75c).

Rdto.: 89%.

IR (KBr): 1235 (P=O); 1040 (P-O-C) cm⁻¹.

Análisis elemental (C₇H₁₁O₃PS₄): C, 27,92 % (Calc.: 27,80); H, 3,61 % (3,67).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 3,18-3,39 (4H, m, AA'BB'); 3,39 (6H, d); 4,83 (1H, d).

1.3.3.- SÍNTESIS DE DÍADAS (D-A) Y TRÍADAS (D-A-D).

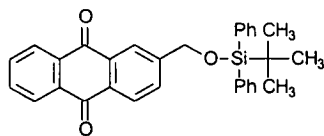
1.3.3.1.- Síntesis de dadores π-extendidos a partir de 2-hidroximetilantraquinona.

1.3.3.1.1.- Síntesis de 2-(tercbutildifenilsililoximetil)antraquinona (78).

A una disolución de 2-hidroximetilantraquinona (77) (1,00 g, 4,20 mmol) en 50 mL de DMF anhidra se añade, en atmósfera de argón, tercbutilclorodifenilsilano (1,32 g, 1,25 mL, 5,03 mmol) seguido de imidazol (1,43 g, 21 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añaden 75 mL de agua y se extrae con acetato de etilo (3 x 100 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y el aceite resultante se purifica mediante



cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando hexano/cloruro de metileno 2/1 como eluyente. Se obtienen 1,78 g de un sólido oleoso amarillento.



Rdto.: 89 %.

P.F.: 118 -121 °C.

Análisis elemental (C₃₁H₂₈O₃Si): C, 78,04% (Calc.: 78,12); H, 6,01% (5,92).

IR (KBr): 2940; 2869; 1680 (C=O); 1600 (C=O); 1475; 1435; 1395; 1375; 1365; 1330; 1300; 1270; 1160; 1145; 1120; 1115; 1080; 1000; 935; 850; 830 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 8,33-8,25 (4H, m, ArH); 7,83-7,79 (3H, m, ArH); 7,73-7,70 (4H, m, ArH); 7,47-7,38 (6H, m, ArH); 4,92 (2H, s, CH₂); 1,16 (9H, s, CH₃).

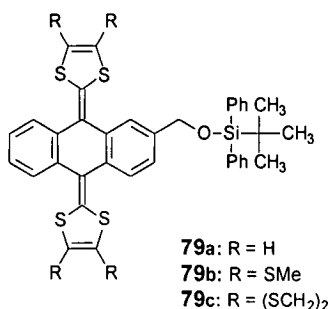
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ: 183,1 (C=O); 182,9 (C=O); 147,9; 135,4; 134,7; 134,0; 133,9; 133,4; 133,3; 132,8; 132,2; 131,2; 129,8; 129,5; 127,7; 127,6; 127,4; 127,0; 124,2; 64,8 (CH₂O); 26,7 (2CH₃); 26,4 (CH₃); 19,2 (-C-).

E.M. *m/z* (%): 477 (M⁺, 5); 419 (M⁺-¹Bu, 7); 341 (M⁺-¹BuPh, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 330 (4,19); 278 (4,60); 254 (4,82); 232 (hombro, 4,52) nm.

1.3.3.1.2.- Síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-(tercbutildifenilsililoximetil)-9,10-dihidroantraceno (79a-c).

A una disolución a -78 °C del fosfonato de 1,3-ditioil correspondiente (75a-c) (1 mmol) en THF anhidro se le añade, gota a gota, *n*-butillitio (*n*-BuLi) 1,6 M (1,1 mmol), observándose un inmediato cambio de color en la disolución como consecuencia de la formación del carbanión. La mezcla resultante se mantiene a -78 °C y bajo atmósfera de argón durante 30 min. Una vez transcurrido este tiempo, se inyecta una suspensión de 2-(tercbutildifenilsililoximetil)antraquinona (78) en THF anhidro (119 mg, 0,25 mmol). Transcurrida una hora se retira el baño para que la reacción alcance gradualmente la temperatura ambiente y se mantiene agitando toda la noche. Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se lava con agua (75 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico. El producto resultante se purifica por cromatografía de columna sobre sílica gel, utilizándose como disolvente una mezcla hexano/cloruro de metileno 2/1. El producto en todos los casos se obtiene como un sólido amarillo.



9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-2-(tercbutildifenilsilioximetil)-9,10-dihidroantraceno (79a).

Rdto: 93 %.

P.F.: 117-119 °C (desc).

Análisis elemental (C₃₇H₃₂S₄OSi): C, 68,39 % (Calc. 68,48); H, 5,10 % (4,97).

IR (KBr): 3020; 3960; 3940; 2870; 1550; 1520; 1460; 1440; 1385; 1370; 1270; 1225; 1160; 1120; 945; 765 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ: 7,72-7,64 (7H, m, ArH); 7,44-7,22 (10H, m, ArH); 6,30-6,27 (4H, m, CH=); 4,84 (1H, AB, J = 13,3 Hz, CH₂); 4,81 (1H, AB, J = 13,3 Hz, CH₂); 1,12 (9H, s, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 138,9; 136,9; 135,6; 135,3; 135,0; 134,0; 133,4; 129,7; 125,9; 124,9; 124,8; 123,4; 122,4; 122,2; 117,3; 117,2; 117,1; 117,0; 65,4 (CH₂); 26,9 (3CH₃); 19,3 (-C-).

E.M. m/z (%): 648 (M⁺, 100); 393 (M⁺-^tBuPh₂SiO, 37).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 430 (4,86); 410 (hombro, 4,81); 364 (4,68); 270 (hombro, 4,58); 242 (4,95) nm.

9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-2-(tercbutildifenilsilioximetil)-9,10-dihidroantraceno (79b).

Rdto.: 80 %.

P.F.: 112-115 °C (desc).

Análisis elemental (C₄₁H₄₀S₈OSi): C, 59,29 % (Calc.: 59,09); H, 5,23 % (4,84); S, 30,15 % (30,78).

IR (KBr): 2960; 2930; 2860; 1540; 1500; 1470; 1450; 1430; 1380; 1315; 1280; 1215; 1190; 1155; 1115; 1090; 1000; 970; 900; 830; 800 cm⁻¹.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7,66-7,26 (17H, m, ArH); 4,86 (1H, AB, $J = 15,3$ Hz, CH_2); 4,81 (1H, AB, $J = 15,3$ Hz, CH_2); 2,41 (3H, s, CH_3S); 2,40 (6H, s, CH_3S); 2,33 (3H, s, CH_3S); 1,15 (9H, s, CH_3).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 139,3; 135,6; 134,7; 134,6; 133,3; 133,2; 131,0; 130,4; 129,7; 127,8; 127,7; 126,3; 125,8; 125,7 (2); 125,6; 125,4; 125,3; 125,2; 123,7; 123,6; 122,7; 65,2 (CH_2); 26,9 (3 CH_3); 19,3 (CH_3S); 19,0 (-C-).

E.M. m/z (%): 832 (M^+ , 100); 786 ($\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$, 7).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 436 (4,56); 416 (hombro, 4,46); 368 (4,32); 274 (4,45); 242 (4,82) nm.

9,10-bis(1,3-ditio-4,5-etilenditio-2-iliden)-2-(tercbutildifenilsililoximetil)-9,10-dihidroantraceno (79c).

Rdto.: 90 %.

P.F.: 136-139 °C (desc).

Análisis elemental ($\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{S}_8\text{OSi}$): C, 59,24 % (Calc.: 59,38); H, 4,51 % (4,38); S, 30,30 % (30,93).

IRTF (KBr): 2926; 2854; 1508; 1458; 1425; 1284; 1111; 1086; 823; 756; 741 cm^{-1} .

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7,75-7,23 (17H, m, ArH); 4,84 (1H, AB, $J = 15,3$ Hz, CH_2O); 4,80 (1H, AB, $J = 15,3$ Hz, CH_2O); 3,29 (8H, s, CH_2S); 1,14 (9H, s, CH_3).

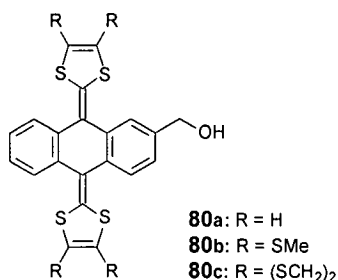
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 62 MHz), δ : 139,4; 135,6; 134,8; 134,7; 134,6; 133,4; 133,3; 129,8; 129,7; 129,1; 127,8; 127,7; 126,3; 125,6; 125,4; 124,2; 124,1; 123,8; 123,1; 111,0; 110,9; 110,8; 110,5; 65,3 (CH_2O); 29,6 (2 CH_2S); 29,5 (2 CH_2S); 26,9 (3 CH_3); 19,3 (-C-).

E.M. m/z (%): 828 (M^+ , 100).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 446 (4,38); 424 (hombro, 4,25); 386 (4,06); 276 (4,30); 244 (4,67) nm.

1.3.3.1.2.- Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-dihidroantracenos (80a-c).

A una disolución de los tercbutildifenilsilil derivados sintetizados anteriormente (**79a-c**) (0,50 mmol) en 50 mL de DMF anhidra se añade, en atmósfera de argón, fluoruro de tetrabutilamonio (0,226 g, 0,75 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añaden 75 mL de agua y se extrae con cloruro de metileno (3 x 100 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando hexano/cloruro de metileno 1/1 como eluyente. En todos los casos el producto obtenido es un sólido amarillo.



9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-dihidroantraceno (80a).

Rdto.: 97%.

P.F.: 269-270 °C (desc).

Análisis elemental (C₂₁H₁₄S₄O): C, 63,28% (Calc.: 64,43); H, 4,13% (3,44); S, 27,91 % (31,23).

IR (KBr): 3400 (-OH, ancha); 3070; 2930; 2860; 1550; 1515; 1455; 1425; 1285; 1255; 1115; 1050; 1000; 845; 810 cm⁻¹.

¹H-RMN (DMSO, 200 MHz), δ: 7,66-7,57 (4H, m, ArH); 7,36-7,23 (3H, m, ArH); 6,74-6,73 (4H, m, CH=); 5,29 (1H, t, J = 5,6 Hz, -OH); 4,54 (2H, d, J = 5,6 Hz, CH₂).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 137,3; 134,8; 129,6; 127,7; 126,0; 125,2; 124,9; 124,5; 123,6; 117,2; 65,4 (CH₂).

E.M. m/z (%): 410 (M⁺, 100); 393 (M⁺-OH, 1).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 434 (4,41); 412 (hombro, 4,35); 268 (4,17); 272 (4,01); 244 (4,67) nm.

9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-2-hidroxi-metil-9,10-dihidroantraceno (80b).

Rdto.: 90 %.

P.F.: 238-240 °C (desc).

Análisis elemental (C₂₅H₂₂S₈O): C, 50,29% (Calc.: 50,51); H, 3,80% (3,73).

IR (KBr): 3400 (-OH, ancha); 2960; 2920; 2860; 1535; 1495; 1455; 1420; 1310; 1280; 1130; 970; 900; 835; 800 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 7,59-7,55 (4H, m, ArH); 7,34-7,31 (3H, m, ArH); 4,77 (2H, d, *J* = 5,4 Hz, CH₂); 2,40-2,39 (12H, m, CH₃S).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ: 139,0; 134,9; 134,5; 134,0; 131,2; 131,0; 126,4; 126,33; 126,3; 125,7; 125,6; 125,36; 125,3; 124,8; 123,9; 123,4; 123,3; 65,1 (CH₂); 19,19 (CH₃S); 19,17 (CH₃S); 19,16 (CH₃S); 19,05 (CH₃S).

E.M. *m/z* (%): 594 (M⁺, 100); 577 (M⁺-OH, 9).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 440 (4,92); 422 (hombro, 4,84); 372 (4,68); 276 (4,81); 242 (5,15) nm.

9,10-bis(1,3-ditio-4,5-etilenditio-2-iliden)-2-hidroxi-metil-9,10-dihidroantraceno (80c).

Rdto.: 90 %.

P.F.: 182-184 °C (desc).

Análisis elemental (C₂₅H₁₈S₈O): C, 51,13 % (Calc.: 50,86); H, 3,83 % (3,08).

IRTF (KBr): 3400 (-OH, ancha); 2924; 2852; 2743; 1541; 1508; 1500; 754 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 7,53-7,50 (4H, m, ArH); 7,34-7,31 (3H, m, ArH); 4,77 (2H, d, *J* = 5,7 Hz, CH₂); 3,31-3,30 (8H, m, CH₂S).

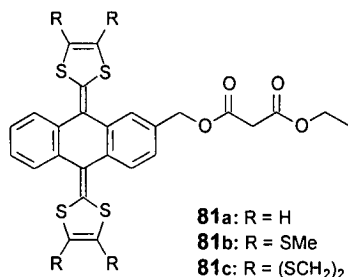
¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 139,1; 134,9; 134,6; 134,0; 130,0; 129,7; 126,4; 125,7; 125,5; 124,8; 124,0; 123,9; 123,8; 114,0; 110,9; 110,8; 65,1 (CH₂); 29,7 (CH₂S); 29,6 (2CH₂S); 29,3 (CH₂S).

E.M. *m/z* (%): 590 (M⁺, 3).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 442 (4,32); 424 (hombro, 4,27); 378 (4,07); 276 (hombro, 4,29); 236 (4,72) nm.

1.3.3.1.3.- Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-(2,6-dioxa-3,5-dioxooctanil)-9,10-dihidroantracenos (81a-c).

A una disolución del alcohol correspondiente (**80a-c**) (0,25 mmol) en 30 mL cloruro de metileno anhidro se le añade, bajo atmósfera de argón, piridina anhidra, (20 μ L, 0,25 mmol). La mezcla de reacción se enfría con un baño de hielo y se añade, gota a gota durante 10 min., cloruro del ácido etoxicarbonilacético (37,6 mg, 0,25 mmol) en disolución de cloruro de metileno (1 mL). La reacción se mantiene con agitación a 0 °C durante 2 h. Transcurrido este tiempo se deja que adquiera gradualmente la temperatura ambiente y se continúa la agitación durante la noche. Se añaden 75 mL de agua y se extrae con cloruro de metileno (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando hexano/cloruro de metileno 1/1 como eluyente. Se obtiene, en todos los casos, un sólido amarillo como producto final.



9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-(2,6-dioxa-3,5-dioxooctanil)-9,10-dihidroantraceno (81a).

Rdto.: 97 %.

P.F.: 171-173 °C.

Análisis elemental (C₂₆H₂₀S₄O₄): C, 60,45 % (Calc.: 59,54); H, 4,64 % (3,85); S 23,46 % (24,41).

IRTF (KBr): 1979; 2949; 2924; 2861; 1730; 1549; 1516; 1456; 1273; 1163; 1032; 754; 642 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ : 7,68-7,67 (4H, m, ArH); 7,31-7,25 (3H, m, ArH); 6,29 (4H, s, CH=); 5,24 (2H, s, ArCH₂O); 4,25 (2H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂); 3,45 (2H, s, CH₂); 1,25 (3H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ : 166,3 (C=O); 166,2 (C=O); 136,3; 136,1; 135,7; 134,5; 135,3; 135,2; 132,8; 126,0; 125,8; 125,1; 125,0; 124,9; 124,8; 121,7; 121,6; 117,2; 117,1; 66,9 (CH₂O); 61,5 (CH₂O); 41,5 (CH₂); 13,9 (CH₃).

E.M. *m/z* (%): 524 (M⁺, 100); 480 (M⁺-OEt, 8); 452 (M⁺-CO₂Et, 6); 410 (M⁺-COCH₂CO₂Et, 59); 394 (M⁺-CO₂CH₂CO₂Et, 56).

UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 432 (4,40); 414 (hombro, 4,33); 366 (4,18); 272 (4,08); 240 (4,70) nm.

9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-2-(2,6-dioxa-3,5-dioxooctanil)-9,10-dihidroantraceno (81b).

Rdto.: 97 %.

P.F.: 162-164 °C.

Análisis elemental (C₃₀H₂₈S₈O₄): C, 51,66 % (Calc.: 50,85); H, 4,23 % (3,99); S 35,51 % (36,13).

IRTF (KBr): 2910; 2847; 1734; 1587; 1499; 1408; 1284; 1063; 760 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ : 7,60-7,50 (4H, m, ArH); 7,33-7,28 (3H, m, ArH); 5,25 (2H, s, ArCH₂O); 4,21 (2H, q, $J = 7,2$ Hz, OCH₂); 3,45 (2H, s, CH₂); 2,40 (12H, s, CH₃S); 1,25 (3H, t, $J = 7,2$ Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ : 166,36 (C=O); 166,35 (C=O); 134,9; 134,5; 134,9; 133,3; 132,0; 126,3; 126,1; 125,6; 125,3; 125,1; 123,1; 66,9 (CH₂O); 61,6 (CH₂O); 41,6 (CH₂); 19,0 (4CH₃S); 14,0 (CH₃).

E.M. m/z (%): 708 (M⁺, 100); 663 (M⁺-OEt, 12); 577 (M⁺-O₂CCH₂CO₂Et, 9); 530 (M⁺-O₂CCH₂CO₂Et-MeS, 30); 515 (M⁺-O₂CCH₂CO₂Et-MeS-Me, 11).

UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 438 (4,43); 420 (hombro, 4,34); 370 (4,19); 274 (4,34); 242 (4,68) nm.

9,10-bis(1,3-ditio-4,5-etilenditio-2-iliden)-2-(2,6-dioxa-3,5-dioxooctanil)-9,10-dihidroantraceno (81c).

Rdto.: 77 %.

P.F.: 128-131 °C.

Análisis elemental (C₃₀H₂₄S₈O₄): C, 52,01 % (Calc.: 51,14); H, 3,86 % (3,44); S 35,88 % (36,33).

IRTF (KBr): 2769; 1741; 1732; 1506; 1506; 1145; 1412; 1406; 1368; 1330; 1287; 1265; 1141; 1027; 759 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ : 7,40-7,46 (4H, m, ArH); 7,33-7,28 (3H, m, ArH); 5,25 (2H, s, ArCH₂O); 4,20 (2H, q, $J = 7,1$ Hz, OCH₂); 3,45 (2H, s, CH₂); 3,29 (8H, s, CH₂S); 1,25 (3H, t, $J = 7,1$ Hz, CH₃).

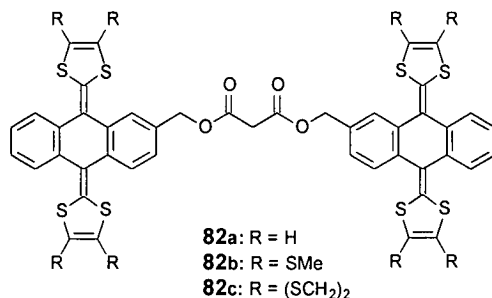
¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ : 166,4 (C=O); 166,3 (C=O); 135,0; 134,7; 134,5; 133,4; 130,4; 130,3; 126,4; 126,1; 125,7; 125,5; 125,3; 123,6; 111,0; 110,8; 66,9 (CH₂O); 61,6 (CH₂O); 41,6 (CH₂); 29,6 (SCH₂); 14,07 (CH₃).

E.M. m/z (%): 704 (M^+ , 24); 573 ($M^+ - O_2CCH_2CO_2Et$, 5).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{m\acute{a}x}$ (log ϵ): 450 (4,40); 428 (hombro, 4,28); 390 (4,07); 276 (4,32); 242 (4,68) nm.

1.3.3.1.4.- Síntesis malonatos de dif9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antraceniometilo] (82a-c).

A una disolución del alcohol correspondiente (**80a-c**) (0,5 mmol) en 30 mL cloruro de metileno anhidro se le añade, bajo atmósfera de argón, piridina anhidra, (35 μ L, 0,495 mmol). La mezcla de reacción se enfría con un baño de hielo y se añade, gota a gota, durante 10 min., dicloruro del ácido etoxicarbonilacético (24,5 μ L, 0,245 mmol) en disolución de cloruro de metileno (1 mL). La reacción se mantiene con agitación a 0 °C durante 2 h. Transcurrido este tiempo se deja que adquiera gradualmente la temperatura ambiente y se continúa la agitación durante la noche. Se añaden 75 mL de agua y se extraen con cloruro de metileno (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando hexano/cloruro de metileno 2/1 como eluyente obteniéndose, en todos los casos, un sólido amarillo como producto final.



Malonato de dif9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antraceniometilo] (82a).

Rdto.: 58%.

P.F.: 183-185 °C (desc).

Análisis elemental (C₄₅H₂₈S₈O₄): C, 61,43 % (Calc.: 60,81); H, 3,86 % (3,18); S 27,01 % (28,80).

IR (KBr): 3060; 2960; 2920; 2850; 1750; 1735; 1550; 1510; 1450; 1425; 1375; 1330; 1290; 1260; 1150; 1000; 900; 890; 835; 810 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ : 7,68-7,62 (7H, m, ArH); 7,29-7,21 (7H, m, ArH); 6,26-6,21 (8H, m, CH=); 5,23 (4H, s, CH₂O); 3,54 (2H, s, CH₂)

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 166,1 (2C=O); 135,3; 135,1; 135,2; 135,1; 132,63; 132,61; 125,9; 125,8; 125,6; 125,1; 124,8; 124,7; 124,6; 124,5; 121,5; 121,5; 121,4; 117,15; 117,12; 117,10; 117,06; 117,02; 116,98; 116,96; 116,95; 67,0 (2CH₂O); 41,6 (CH₂).

E.M. m/z (%): 888 (M^+ , 86); 830 (M^+ -S(CH)₂, 18).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 432 (4,99); 412 (hombro, 4,91); 366 (4,77); 274 (4,61); 240 (2,54) nm.

Malonato de di[9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetilo] (82b).

Rdto.: 57 %.

P.F.: 183-185 °C (desc).

Análisis elemental ($\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{S}_{16}\text{O}_4$): C, 50,92 % (Calc.: 50,64); H, 3,78 % (3,53).

IR (KBr): 2960; 2930; 2860; 1760; 1745; 1535; 1500; 1450; 1425; 1320; 1280; 1140; 980; 930; 755 cm^{-1} .

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7,53-7,26 (14H, m, ArH); 5,25 (4H, s, CH₂O); 3,53 (2H, s, CH₂); 2,40-2,37 (12H, s, CH₃S).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 166,1 (C=O); 134,9; 134,9; 134,7; 134,6; 134,4; 133,20; 131,6; 126,3; 126,0; 125,71; 125,7; 125,6; 125,3; 125,1; 125,0; 123,1; 67,0 (2CH₂O); 41,6 (CH₂); 19,0 (8CH₃S).

E.M. m/z (%): 1255 (M^+ , 52).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 444 (5,12); 376 (4,88); 278 (5,02); 246 (5,35) nm.

Malonato de di[9,10-bis(1,3-ditio-4,5-etilenditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetilo] (82c).

Rdto.: 35 %.

P.F.: 215-218 °C (desc).

IRTF (KBr): 2922; 2850; 1734; 1560; 1541; 1508; 1458; 1412; 1294; 1144; 1009; 754 cm^{-1} .

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 7,49-7,44 (8H, m, ArH); 7,31-7,24 (6H, m, ArH); 5,25 (4H, s, CH₂O); 3,54 (2H, s, CH₂); 3,28-3,26 (16H, m, CH₂S).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 62 MHz), δ : 166,0 (2C=O); 134,8; 134,4; 133,3; 130,0; 126,3; 125,6; 125,4; 125,3; 125,2; 111,0; 66,9 (2CH₂O); 41,5 (CH₂); 29,5 (8CH₂S).

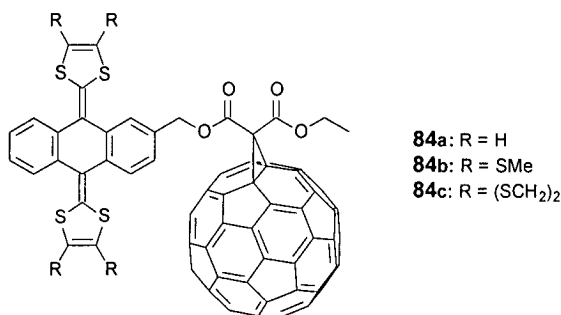
E.M. m/z (%): 1248 (M^+ , 2).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 450 (4,70); 430 (hombro, 4,59); 388 (4,38); 278 (4,61); 242 (4,96) nm.

1.3.3.2.- Síntesis de sistemas electroactivos derivados de C₆₀ y TTFs π-extendidos.

1.3.3.2.1.- Síntesis de díadas C₆₀-exTTF (84a-c).

A una disolución en tolueno de C₆₀ (72 mg, 0,10 mmol), CBr₄ (50 mg, 0,15 mmol) y el correspondiente etilmalonato (0,15 mmol) (**81a-c**) previamente sintetizado, se le añade DBU (45 μL, 0,30 mmol) y se agita a temperatura ambiente. La evolución de la reacción se va siguiendo por cromatografía en capa fina aproximadamente cada 15 min. ya que, en este caso, la reacción es muy rápida. Al cabo de 1-2 h. se observa la aparición de bisaductos, productos secundarios de la reacción. Se elimina el disolvente a vacío y se purifica la mezcla de reacción mediante cromatografía de columna separando primero con ciclohexano el C₆₀ que no ha reaccionado y posteriormente usando la mezcla tolueno/cloroformo 1/1 como eluyente. Se obtiene, en todos los casos, un sólido verdoso. La purificación del producto final se completa con sucesivas centrifugaciones utilizando hexano, metanol y finalmente éter, como disolventes.



61-[9,10-bis(1,3-dithiol-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antraceni]metoxicarbonil]-61-(etoxicarbonil)-1,2-metano[60]fullereno (84a).

Rdto.: 32 % (85 % en función del C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2922; 2853; 1637; 1545; 1511; 1450; 1425; 1265; 1230; 1174; 1094; 1057; 1019; 800; 753; 703; 644; 580; 551; 526 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 7,60-7,39 (7H, m, ArH); 6,31-6,28 (4H, m, CH=); 5,62 (1H, AB, J = 11.0 Hz, ArCH₂O); 5,54 (1H, AB, J = 11.0 Hz, ArCH₂O); 4,51 (2H, q, J = 7,1 Hz, OCH₂); 1,41 (3H, t, J = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ: 163,02 (C=O); 162,92 (C=O); 144,33; 144,23; 144,02; 143,76; 143,74; 143,50; 143,00; 142,85; 142,07; 140,88; 139,96; 138,80;

137,60; 135,22; 134,89; 134,29; 131,44; 126,27; 125,44; 125,42; 125,18; 124,50; 124,40; 124,13; 116,58; 116,41; 116,33; 77,17; 68,48 (CH₂O); 63,25 (CH₂O); 51,86 (-C-); 13,93 (CH₃).

E.M. *m/z* (%): 1244 (M⁺, 20).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 436 (hombro, 4,37); 428 (4,37); 416 (hombro, 4,34); 366 (4,37); 328 (4,63); 258 (5,12); 242 (5,10) nm.

61-[9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetoxi-carbonil]-61-(etoxicarbonil)-1,2-metano[60]fullereno (84b).

Rdto.: 27 % (73 % en función del C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2968; 2925; 2919; 2916; 1745 (CO₂); 1637; 1541; 1534; 1507; 1494; 1451; 1425; 1266; 1231; 1203; 1186; 1095; 1057; 1018; 753; 703; 669; 581; 552; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 7,48-7,20 (7H, m, ArH); 5,66 (1H, AB, *J* = 11,5 Hz, ArCH₂O); 5,55 (1H, AB, *J* = 11,5 Hz, ArCH₂O); 4,53 (2H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂); 2,40 (12H, s, CH₃S); 1,42 (3H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 75 MHz), δ: 163,10 (C=O); 163,06 (C=O); 145,04; 144,94; 144,90; 144,85; 144,67; 144,60; 144,44; 144,13; 144,03; 143,68; 143,58; 142,84; 142,77; 142,60; 142,01; 141,59; 141,46; 140,70; 140,66; 139,51; 138,05; 138,00; 135,10; 134,82; 134,26; 134,23; 132,65; 132,37; 132,31; 130,64; 127,24; 126,52; 126,44; 126,24; 126,18; 125,59; 125,55; 125,29; 123,04; 122,78; 77,21 (C_{sp3}C₆₀); 71,24 (C_{sp3}C₆₀); 68,35 (CH₂O); 63,34 (CH₂O); 51,70 (-C-); 19,16 (CH₃S); 19,12 (CH₃S); 19,07 (2CH₃S); 14,17 (CH₃).

E.M. *m/z* (%): 1427 (M⁺, 31); 720 (C₆₀, 10).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 442 (4,42); 428 (hombro, 4,38); 362 (4,45); 328 (4,63); 258 (5,14); 246 (5,12) nm.

61-[9,10-bis(1,3-ditiol-4,5-etilenditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetoxi-carbonil]-61-(etoxicarbonil)-1,2-metano[60]fullereno (84c).

Rdto.: 18 % (63 % en función del C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2970; 1919; 1745 (CO₂); 1639; 1541; 1507; 1451; 1424; 1384; 1365; 1284; 1266; 1252; 1231; 1203; 1186; 1175; 1110; 1095; 1058; 1017; 754; 704; 641; 581; 563; 552; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 7,51-7,27 (7H, m, ArH); 5,60 (1H, AB, *J* = 11,7 Hz, ArCH₂O); 5,53 (1H, AB, *J* = 11,7 Hz, ArCH₂O); 4,51 (2H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂); 3,32-3,29 (8H, m, CH₂S); 1,43 (3H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

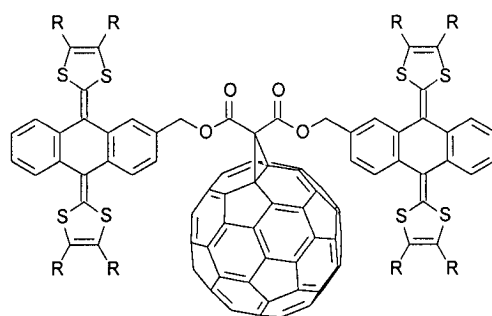
^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1, 75 MHz), δ : 162,89 (C=O); 162,77 (C=O); 145,04; 145,02; 144,94; 144,85; 144,81; 144,67; 144,64; 144,55; 144,44; 144,41; 144,35; 144,20; 144,15; 143,61; 143,52; 142,88; 142,74; 142,68; 142,64; 142,52; 141,93; 141,50; 140,60; 139,42; 138,31; 138,05; 135,13; 134,90; 134,29; 132,51; 130,98; 128,75; 127,22; 126,40; 126,15; 125,57; 125,29; 125,23; 122,75; 122,45; 111,14; 110,90; 110,83; 77,21 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{C}_{60}$); 71,25 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{C}_{60}$); 68,27 (CH_2O); 63,22 (CH_2O); 46,85 (-C-); 29,73 (CH_2S); 14,19 (CH_3).

E.M. m/z (%): 1424 (M^+).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 454 (4,27); 428 (4,17); 328 (4,55); 258 (5,06); 242 (hombro, 5,01) nm.

1.3.3.2.2.- Síntesis de tríadas (*exTTF*) $_2$ - C_{60} (**85a-c**).

A una disolución en tolueno de C_{60} (72 mg, 0,10 mmol), CBr_4 (50 mg, 0,15 mmol) y el correspondiente malonato (0,15 mmol) (**82a-c**), previamente sintetizado, se le añade DBU (45 μL , 0,30 mmol) y se agita a temperatura ambiente. La evolución de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina. Al cabo de 4-6 h., según el caso, se observa la aparición de bisaductos, productos secundarios de la reacción. Se elimina el disolvente a vacío y se purifica la mezcla de reacción mediante cromatografía de columna, separando primero con ciclohexano el C_{60} que no ha reaccionado y posteriormente usando mezcla tolueno/cloroformo 1/1 como eluyente. Se obtiene, en todos los casos, un sólido verdoso. La purificación del producto final se completa con sucesivas centrifugaciones utilizando hexano, metanol y finalmente éter, como disolventes.



85a: R = H
85b: R = SMe
85c: R = (SCH $_2$) $_2$

61-bis[9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetoxicarbonil]-1,2-metano[60]fullereno (85a).

Rdto.: 25% (60% en función del C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2918; 2848; 1745 (CO₂); 1541; 1507; 1457; 1428; 1229; 1182; 800; 756; 701; 669; 645; 577; 527 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 7,87-7,27 (14H, m, ArH); 6,31-6,19 (8H, m, CH=); 5,53 (4H, s ancho, CH₂O).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ: 163,3 (C=O); 144,95; 144,94; 144,75; 144,70; 144,49; 144,31; 144,25; 143,65; 143,03; 142,78; 142,65; 142,06; 141,70; 141,69; 140,64; 138,84; 136,70; 136,69; 136,56; 136,55; 135,81; 135,63; 135,11; 135,00; 132,13; 126,68; 126,10; 126,01; 125,57; 125,02; 125,23; 124,89; 121,61; 121,37; 117,18; 77,20 (C_{sp3}C₆₀); 71,32 (C_{sp3}C₆₀); 68,79 (CH₂O); 68,75 (CH₂O); 47,21 (C).

E.M. *m/z* (%): 1607 (M⁺, 5); 720 (C₆₀, 24).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 436 (4,37); 418 (hombro, 4,35); 368 (4,39); 328 (4,46); 256 (4,94); 234 (5,10) nm.

61-bis[9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetoxicarbonil]-1,2-metano[60]fullereno (85b).

Rdto.: 30 % (70 % en función del C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2918; 2850; 1748; 1705; 1576; 1540; 1496; 1452; 1424; 1265; 1226; 1200; 1184; 1094; 1057; 966; 890; 824; 753; 669; 642; 578; 526; 558 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 7,52-7,25 (14H, m, ArH); 5,65 (1H, AB, *J* = 12,2 Hz, CH₂O); 5,64 (1H, AB, *J* = 11,6 Hz, CH₂O); 5,54 (1H, AB, *J* = 11,6 Hz, CH₂O); 5,52 (1H, AB, *J* = 12,2 Hz, CH₂O); 2,39 (24H, m, CH₃S)

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ: 167,75 (C=O); 163,34 (C=O); 145,02; 144,96; 144,89; 144,73; 144,61; 144,52; 144,25; 143,66; 143,05; 142,65; 142,06; 142,03; 141,65; 141,51; 140,66; 138,78; 138,71; 135,15; 135,00; 134,91; 134,36; 134,34; 132,69; 132,41; 131,99; 131,91; 130,89; 130,87; 128,82; 128,77; 127,03; 126,55; 126,40; 125,70; 125,66; 125,58; 125,36; 122,97; 122,71; 77,20 (C_{sp3}C₆₀); 71,21 (C_{sp3}C₆₀); 68,63 (CH₂O); 68,12 (CH₂O); 51,70 (C); 19,22 (CH₃S); 19,20 (CH₃S).

E.M. *m/z* (%): 1976 (M⁺, 31); 720 (C₆₀, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 442 (4,56); 420 (hombro, 4,48); 370 (4,50); 328 (4,57); 258 (5,09); 242 (5,13); 234 (5,15) nm.

61-bis[9,10-bis(1,3-ditio-4,5-dietiltio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetoxi-carbonil]-1,2-metano[60]fullereno (85c).

Rdto.: 16 % (65 % en función del C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2920; 1747; 1635; 1540; 1506; 1455; 1423; 1284; 1226; 1201; 1058; 754; 668; 642; 526 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 7,44-7,27 (14H, m, ArH); 5,63 (2H, AB, *J* = 11,0 Hz, CH₂O); 5,52-5,45 (2H, m, AB, *J* = 11,0 Hz, CH₂O); 3,31-3,28 (16H, m, CH₂S).

¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 75 MHz), δ: no se ha podido registrar debido a su insolubilidad.

E.M. *m/z* (%): 1967 (M⁺).

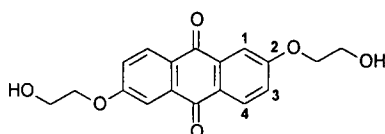
UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 452 (4,39); 428 (hombro, 4,29); 326 (4,47); 256 (hombro, 5,01); 234 (5,13) nm.

1.3.4.- SÍNTESIS DE DÍADAS (D-A) BASADAS EN C₆₀ DERIVADAS DEL ÁCIDO ANTRAFLÁVICO.

1.3.4.1.- Síntesis de dadores π-extendidos derivados del ácido antraflávico.

1.3.4.1.1.- Síntesis 2,6-bis(2-hidroxietoxi)-9,10-antraquinona (87).

A una disolución de 1 mmol (240,2 mg) de ácido antraflávico (86), en 30 mL de DMF anhidra caliente, bajo atmósfera inerte, se añade K₂CO₃ (4 mmol, 552,4 mg). Una vez echada la base, la disolución se vuelve de color granate; se añade 2-bromoetanol (6 mmol, 749,8 mg, 0,448 mL) y IK como catalizador. La disolución resultante se calienta a 80-90° C y se mantiene con agitación toda la noche. Se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en capa fina, añadiendo bromoetanol, carbonato potásico y yoduro potásico cada 24h, en la misma cantidad que la inicial, hasta la total desaparición del producto de partida y de monoeterificación. Cuando esto ocurre, se vierte la reacción sobre agua y hielo y se extrae con CHCl₃ (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ y se elimina el disolvente a vacío. Se purifica por columna cromatográfica en sílica gel, usando mezcla AcOH/MeOH 10/1 como eluyente. Puede purificarse también por recristalización en etanol.



Rdto.: 83 %.

P.F.: 214-216 °C.

Análisis elemental (C₁₈H₁₆O₆): C, 64,71 % (Calc.: 65,83); H, 5,10 % (4,91).

IRTF (KBr): 3300 (OH); 3101 (OH); 3063; 2937; 2872; 1668 (C=O); 1583; 1522; 1508; 1489; 1458; 1431; 1329; 1311; 1232; 1171; 1155; 1080; 1041; 995; 970; 914; 872; 843; 746; 711; 656; 617 cm⁻¹.

¹H-RMN (DMSO, 200 MHz), δ: 8,09 (2H, d, *J* = 8,6 Hz, ArH₄); 7,54 (2H, d, *J* = 2,7 Hz, ArH₁); 7,63 (2H, dd, *J*₁ = 8,6 Hz, *J*₂ = 2,7 Hz, ArH₃); 4,97 (2H, t, *J* = 5,4 Hz, OH); 4,18 (4H, t, *J* = 4,6 Hz, ArOCH₂); 3,76 (4H, dt, *J*₁ = 5,4 Hz, *J*₂ = 4,6 Hz, CH₂OH).

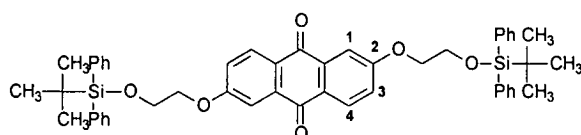
¹³C-RMN (DMSO, 75 MHz), δ: 181,51 (2C=O); 163,98 (2ArC₂O); 135,56 (2ArC₆H); 129,87 (2ArC₄H); 126,71 (2ArC₅H); 120,97 (2ArC₃H); 111,16 (2ArC₁H); 70,81 (ArOCH₂); 59,72 (CH₂OH).

E.M. m/z (%): 328 (M⁺, 95); 297 (M⁺-CH₂OH, 59)

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 468 (3,61); 362 (3,30); 292 (hombro, 3,48); 270 (3,62); 250 (3,98) nm.

1.3.4.1.2.- Síntesis de 2,6-bis(2-tercbutildifenilsilioxietoxi)-9,10-antraquinona (89).

A una disolución de 2,6-bis(2-hidroxietoxi)-9,10-antraquinona (87) (328 mg, 1 mmol) en DMF anhidra (50 mL), bajo atmósfera de argón, se le añade cloruro de difeniltercbutil sililo (627,5 mg, 2,4 mmol, 0,593 mL) seguido de imidazol (681,25 mg, 10 mmol). La disolución resultante se mantiene con agitación, a temperatura ambiente, durante 16 h. Transcurrido este tiempo se añaden 100 mL de H₂O y se extrae con AcOEt (3 x 50 mL). La fase orgánica se lava con disolución saturada de cloruro sódico (3 x 150 mL) y se seca sobre MgSO₄. Se elimina el disolvente a vacío y el crudo de reacción se purifica mediante columna cromatográfica sobre sílica gel, usando CH₂Cl₂/hexano 1/2, como eluyente.



Rdto.: 65 %.

P.F.: 118-121 °C.

Análisis elemental (C₅₀H₅₂Si₂O₆): C, 74,44 % (Calc.: 74,60); H, 6,71 % (6,32).

IRTF (KBr): 2931; 2856; 1664 (C=O); 1583; 1489; 1473; 1427; 1359; 1331; 1309; 1269; 1236; 1151; 1128; 1113; 1080; 1049; 1007; 964; 910; 891; 843 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ: 7,45 (2H, d, *J*₁ = 8,7 Hz, ArH₄); 7,80-7,70 (9H, m, ArH); 7,46-7,36 (13H, m, ArH); 7,20 (2H, dd, *J*₁ = 8,7 Hz, *J*₂ = 2,7 Hz, ArH₃); 4,28 (4H, t, *J* = 4,8, ArOCH₂); 4,06 (4H, t, *J* = 4,81 OCH₂Si); 1,08 (18H, s, CH₃).

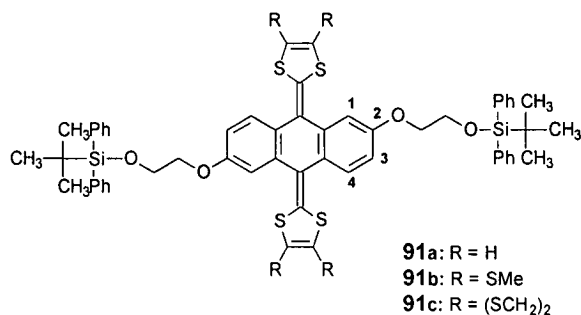
¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 182,14 (2C=O); 163,81 (2ArC₂O); 135,76; 135,61 (2ArC₆H); 134,78 (Ph); 133,32 (Ph); 129,75 (2ArC₄H); 127,71 (2ArC₅H); 127,13 (Ph); 120,89 (2ArC₃H); 110,74 (2ArC₁H); 69,74 (ArOCH₂); 62,39 (CH₂OSi); 26,76 (6CH₃); 19,20 (-C-).

E.M. m/z (%): 806 (M⁺+1, 27).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 346 (4,32); 300 (4,72); 274 (4,79); 232 (4,35) nm.

1.3.4.1.3.- Síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-2,6-bis(2-tercbutildifenilsililoxietoxi)-9,10-dihidroantraceno (91a-c).

A una disolución a -78 °C del fosfonato de 1,3-ditiol correspondiente (**75a-c**) (1 mmol) en THF anhidro, se le añade, gota a gota n-butillitio (*n*-BuLi) 1,6 M (1,1 mmol), observándose un inmediato cambio de color en la disolución como consecuencia de la formación del carbanión. La mezcla resultante se mantiene a -78 °C y bajo atmósfera de argón durante 30 min. Una vez transcurrido este tiempo, se inyecta una suspensión 2,6-bis(2-tercbutildifenilsililoxietoxi)-9,10-antraquinona (**89**) en THF anhidro (134 mg, 0,16 mmol). Transcurrida una hora, se retira el baño y se permite que la reacción alcance gradualmente la temperatura ambiente, manteniéndose así durante toda la noche. Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se lava con agua (75 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico. El producto resultante se purifica por cromatografía de columna sobre sílica gel, utilizándose como eluyente una mezcla hexano/CH₂Cl₂ 2/1.



9,10-bis(1,3-dithiol-2-iliden)-2,6-bis(2-tercbutildifenilsilioxietoxi)-9,10-dihidroantraceno (91a).

Rdto.: 85 %.

P.F.: 136-139 °C.

Análisis elemental (C₅₆H₅₆S₄O₄Si₂): C, 69,89 % (Calc.: 68,83); H, 5,78 % (5,78).

IRTF (KBr): 2927; 2854; 2717; 1603; 1560; 1545; 1508; 1473; 1425; 1225; 1111; 823; 738; 700 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ: 7,68-7,62 (8H, m, ArH); 7,58 (2H, d, J₁ = 8,5 Hz, ArH₄); 7,42-7,34 (12H, m, 12 ArH); 7,23 (2H, d, J₂ = 2,4 Hz, ArH₁); 6,99 (2H, dd, J₁ = 8,5 Hz, J₂ = 2,4 Hz, ArH₃); 6,28 (4H, m, CH=); 4,17 (2H, t, J = 4,6 Hz, ArOCH₂); 4,03 (4H, t, J = 4,6 Hz, OCH₂Si); 1,08 (18H, s, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 156,93 (2C₂); 137,01; 135,67; 135,17; 134,79; 129,65; 127,72; 127,68; 117,06; 111,89; 110,86; 69,23 (ArOCH₂); 62,56 (CH₂OSi); 26,73 (3CH₃); 26,45 (3CH₃); 18,90 (-C-).

E.M. m/z (%): 977 (M⁺, 87).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 424 (4,22); 408 (4,18); 362 (4,01); 264 (hombro, 4,01); 242 (hombro, 4,48); 232 (4,59) nm.

9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-dithiol-2-iliden)-2,6-bis(2-tercbutildifenilsilioxietoxi)-9,10-dihidroantraceno (91b).

Rdto.: 95 %.

P.F.: 87-90 °C (desc).

Análisis elemental (C₆₀H₆₄S₈O₄Si₂): C, 61,31 % (Calc.: 62,06); H, 5,46 % (5,51); S 21,98 % (22,05)

IRTF (KBr): 2926; 2854; 2738; 1605; 1560; 1541; 1498; 1471; 1450; 1427; 1313; 1286; 1221; 1111; 1061; 964; 821; 737 cm⁻¹.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 7,74-7,72 (8H, m, ArH); 7,47-7,37 (14H, m, 12 ArH y 2ArH₄); 7,09 (2H, d, $J_2 = 2,4$ Hz, ArH₁); 6,81 (2H, dd, $J_1 = 8,5$ Hz, $J_2 = 2,4$ Hz, ArH₃); 4,17 (2H, t, $J = 4,6$ Hz, ArOCH₂); 4,05 (4H, t, $J = 4,6$ Hz, OCH₂Si); 2,41 (6H, s, CH₃S); 2,36 (6H, s, CH₃S); 1,09 (18H, s, CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 62 MHz), δ : 157,18 (2C₂); 135,63; 135,61; 133,50; 133,42; 129,66; 129,08; 127,67; 127,59; 126,53; 125,80; 125,60; 123,52; 111,95; 111,75; 69,28 (ArOCH₂); 62,62 (CH₂OSi); 26,80 (CH₃); 19,21 (CH₃S); 19,04 (-C-).

E.M. m/z (%): 1160 (M⁺, 100); 1010 (M⁺-^tBuPhCH₃, 20).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 430 (4,38); 414 (hombro, 4,32); 366 (4,18); 280 (hombro, 4,27); 250 (4,65); 232 (4,63) nm.

9,10-bis(1,3-ditio-4,5-etilendio-2-iliden)-2,6-bis(2-tercbutildifenilsiloxietoxi)-9,10-dihidroantraceno (91c).

Rdto.: 76 %.

P.F.: 91-93 °C.

Análisis elemental (C₆₀H₆₀S₄O₈Si₂): C, 61,81 % (Calc.: 62,27); H, 5,45 % (5,23); S 21,65 % (22,12).

IRTF (KBr): 2926; 2854; 2742; 2345; 1605; 1560; 1508; 1466; 1456; 1425; 1286; 1221; 1111; 1061; 964; 821; 738 cm⁻¹.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 7,78-7,75 (8H, m, ArH); 7,48-7,42 (14H, m, ArH); 7,08 (2H, d, $J_2 = 2,4$ Hz, ArH₁); 6,84 (2H, dd, $J_1 = 8,5$ Hz, $J_2 = 2,4$ Hz, ArH₃); 4,21 (4H, t, $J = 4,6$ Hz, ArOCH₂); 4,08 (4H, t, $J = 4,6$ Hz, OCH₂Si); 3,25 (8H, s, CH₂S); 1,14 (18H, s, CH₃).

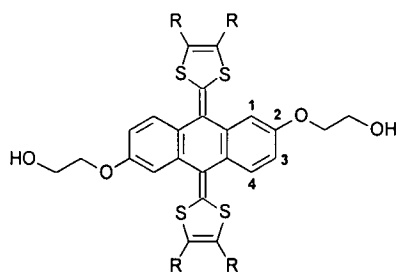
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 62 MHz), δ : 157,22 (2C₂); 136,21; 135,59; 135,11; 134,72; 133,43; 129,63; 129,58; 127,90; 127,65; 127,60; 126,67; 123,95; 112,14; 111,72; 110,76; 110,68; 69,25 (2ArOCH₂); 62,59 (2CH₂OSi); 29,48 (4CH₂S); 26,51 (6CH₃); 19,20 (2-C-).

E.M. m/z (%): 1156 (M⁺, 100); 1008 (M⁺-^tBuPhCH₃, 19).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 440 (4,37); 424 (hombro, 4,28); 382 (4,09); 250 (4,65); 232 (4,71) nm.

1.3.4.1.4.- Síntesis 9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-2,6-bis(2-hidroxi-etoxi)-9,10-dihidro-antracenos (93a-c).

A una disolución de los tercbutildifenilsilil derivados sintetizados anteriormente (**90** ó **91a-c**) (0,50 mmol) en 50 mL de DMF anhidra se añade, en atmósfera de argón, fluoruro de tetrabutilamonio (452 mg, 1,50 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añaden 75 mL de agua y se extrae con cloruro de metileno (3 x 100 mL) (excepto en el caso de **92** que precipita directamente en el medio). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando hexano/cloruro de metileno 1/1 como eluyente. En todos los casos el producto obtenido es un sólido amarillo.



92: n = 0; R = SMe

93a-c: n = 1; R = H, SMe, (SCH₂)₂

9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-2,6-bis(2-hidroxi-etoxi)-9,10-dihidro-antraceno (92).¹⁴³

Rdto.: 85 %.

P.F.: 222-224 °C (desc).

IRTF (KBr): 3421 (ancha); 2958; 2939; 2873; 1655; 1597; 1525; 1498; 1458; 1429; 1373; 1309; 1298; 1257; 1159; 1107; 1064; 1022; 951 cm⁻¹.

E.M. m/z; 596 (M⁺-H).

9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-2,6-bis(2-hidroxi-etoxi)-9,10-dihidroantraceno (93a).

Rdto.: 84 %.

P.F.: 199-201 °C (desc).

Análisis elemental (C₂₄H₂₀S₄O₄): C, 57,60 % (Calc.: 57,60); H, 4,20 % (4,03).

IRTF (KBr): 3402 (OH, ancha); 3068 (OH); 2926; 2854; 1603; 1547; 1516; 1500; 1488; 1413; 1309; 1292; 1223; 1080; 1045; 933 cm⁻¹.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7,60 (2H, d, $J_1 = 8,5$ Hz, ArH₄); 7,25 (2H, d, $J_2 = 2,3$ Hz, ArH₁); 6,84 (2H, dd, $J_1 = 8,5$ Hz, $J_2 = 2,3$ Hz, ArH₃); 6,39 (4H, s, CH=); 4,16 (4H, t, $J = 4,4$ Hz, CH₂O); 4,01 (4H, t, $J = 4,4$ Hz, CH₂O).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 156,58 (2C₂); 137,44; 137,05; 135,14; 134,78; 134,25; 129,65; 128,85; 127,71; 126,15; 124,13; 121,71; 117,20; 117,08; 111,98; 111,02; 69,41 (2ArOCH₂); 61,50 (2CH₂OH).

E.M. m/z (%): 500 (M⁺, 100).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 424 (4,46); 408 (hombro, 4,42); 362 (4,24); 242 (4,65) nm.

9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-2,6-bis(2-hidroxi-etoxi)-9,10-dihidro-antraceno (93b)

Rdto.: 87 %.

P.F.: 116-119 °C.

Análisis elemental (C₂₈H₂₈S₈O₄): C, 49,89 % (Calc. 49,12); H, 4,14 % (4,13).

IRTF (KBr): 3421 (OH, ancha); 2924; 2854; 1603; 1508; 1498; 1219; 611 cm⁻¹.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7,45 (2H, d, $J_1 = 8,6$ Hz, ArH₄); 7,08 (2H, d, $J_2 = 2,7$ Hz, ArH₁); 6,85 (2H, dd, $J_1 = 8,6$ Hz, $J_2 = 2,7$ Hz, ArH₃); 4,15 (4H, t, $J = 4,2$ Hz, CH₂O); 4,01 (4H, t, $J = 4,2$ Hz, ArCH₂O); 2,39 (12H, s, CH₃S).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 62 MHz), δ : 156,87 (2C₂); 136,36; 134,78; 129,62; 127,99; 127,70; 126,66; 126,36; 125,37; 123,25; 112,04; 111,64; 69,44 (2 ArCH₂O); 61,45 (2CH₂OH); 19,21 (2CH₃S); 19,06 (2CH₃S).

E.M. m/z (%): 685 (M⁺-H, 100); 534 (M⁺-[(MeS)₂C₂S], 51).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 430 (4,56); 414 (hombro, 4,49); 366 (4,36); 278 (hombro, 4,48); 248 (4,82) nm.

9,10-bis(1,3-ditio-4,5-etilenditio-2-iliden)-2,6-bis(2-hidroxi-etoxi)-9,10-dihidro-antraceno (93c)

Rdto.: 75 %.

P.F.: 171-173 °C (desc).

Análisis elemental (C₂₈H₂₄S₈O₄): C, 49,74 % (Calc.: 49,42); H, 3,72 % (3,56).

IRTF (KBr): 3357 (OH); 2921; 2863; 1601; 1556; 1509; 1453; 1414; 1315; 1286; 1221; 1169; 1075; 1045; 944 cm⁻¹.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7,42 (2H, d, $J_1 = 8,1$ Hz, ArH_4); 7,05 (2H, d, $J_2 = 2,2$ Hz, ArH_1); 6,86 (2H, dd, $J_1 = 8,1$ Hz, $J_2 = 2,2$ Hz, ArH_3); 4,16 (4H, m, ArCH_2O); 4,01 (4H, m, CH_2OH); 2,30 (8H, s, CH_3S).

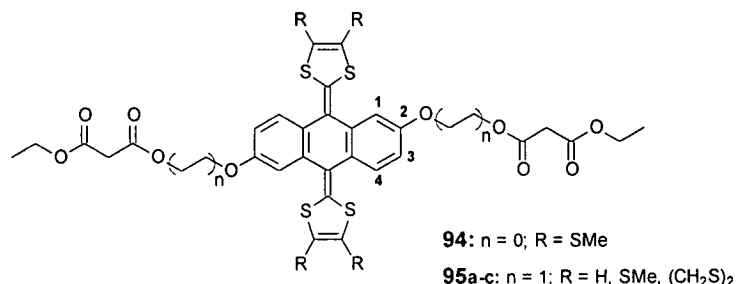
$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO , 75 MHz), δ : 156,25 (2C_2); 135,36; 127,11; 126,82; 126,43; 123,58; 112,31; 111,64; 110,25; 110,24; 69,93 ($2\text{ArCH}_2\text{O}$ -); 61,45 ($2\text{CH}_2\text{OH}$); 29,10 ($4\text{CH}_2\text{S}$).

E.M. m/z (%): 680 (100)

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ ($\log \epsilon$): 438 (3,75); 378 (3,48); 248 (4,02); 236 (4,02) nm.

1.3.4.1.5.- Síntesis de bismalonatos de 92 y 93a-c (94 y 95a-c).

A una disolución del alcohol correspondiente (**92** ó **93a-c**) (0,25 mmol) en 30 mL de cloruro de metileno anhidro se le añade, bajo atmósfera de argón, piridina anhidra (68 μL , 0,85 mmol). La mezcla de reacción se enfría con un baño de hielo y se añade, gota a gota durante 10 min., cloroetilmalonato (93 μL , 0,75 mmol) en disolución de cloruro de metileno (1 mL). La reacción se mantiene con agitación a 0 °C durante 2 h. Transcurrido este tiempo se deja que adquiera gradualmente la temperatura ambiente y se continúa la agitación durante la noche. Se añaden 75 mL de agua y se extrae con cloruro de metileno (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando hexano/cloruro de metileno 1/1 como eluyente, obteniéndose, en todos los casos, un sólido amarillo como producto final.



9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-2,6-bis(1,5-dioxa-2,4-dioxoheptil)-9,10-dihidroantraceno (94)

Rdto.: 64 %.

P.F.: 129-131 °C.

IRTF (KBr): 2924; 2852; 2740; 1763 (C=O); 1738 (C=O); 1602; 1560; 1533; 1469; 1410; 1367; 1329; 1261; 1238; 1188; 1134; 1094; 1026; 966; 891 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 7,54 (2H, d, *J*₁ = 8,4 Hz, ArH₄); 7,31 (2H, d, *J*₂ = 2,2 Hz, ArH₁); 7,07 (2H, dd, *J*₁ = 8,4 Hz, *J*₂ = 2,2 Hz, ArH₃); 4,29 (4H, q, *J* = 7,3 Hz, OCH₂); 3,65 (4H, s, CH₂); 2,40 (12H, s, SCH₃); 1,35 (6H, t, *J* = 7,3 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz) δ: 166,03 (2C=O); 164,91 (2C=O); 148,36 (2C₂); 136,01; 132,82; 132,45; 126,28; 125,90; 121,75; 118,97; 118,29; 61,85 (2OCH₂); 41,72 (CH₂); 19,10 (2SCH₃); 19,06 (2SCH₃); 14,14 (2CH₃).

E.M. m/z (%): 847 (M⁺+Na, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 242 (4,23); 268 (hombro, 3,88); 373 (3,74); 440 (3,98) nm.

9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-2,6-bis(1,4,8-trioxa-5,7-dioxodecanil)-9,10-dihidroantraceno (95a)

Rdto.: 62 %.

P.F.: 62-65 °C.

IRTF (KBr): 2767; 1734 (C=O); 1603; 1545; 1508; 1458; 1412; 1369; 1026; 966; 798; 756 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ: 7,59 (2H, d, *J*₁ = 8,5 Hz, ArH₄); 7,22 (2H, d, *J*₂ = 2,4 Hz, ArH₁); 6,82 (2H, dd, *J*₁ = 8,5 Hz, *J*₂ = 2,4 Hz, ArH₃); 6,29 (4H, s, CH=); 4,54 (4H, t, *J* = 4,2 Hz, ArOCH₂-); 4,25 (4H, t, *J* = 4,2 Hz, CH₂OCO); 4,20 (4H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂CH₃); 3,44 (4H, s, CH₂); 1,26 (6H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 166,58 (2C=O); 166,31 (2C=O); 156,36 (2C₂); 137,052; 134,40; 128,96; 126,12; 120,00; 117,10; 112,06; 111,07; 65,93 (2ArOCH₂); 63,70 (2CH₂O); 61,61 (2OCH₂CH₃); 41,45 (CH₂); 14,13 (2CH₃).

E.M. m/z (%): 728 (M⁺, 22); 614 (M⁺-COCH₂CO₂Et, 32); 500 (100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 424 (4,53); 412 (hombro, 4,10); 362 (4,31); 242 (4,73) nm.

9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-2,6-bis(1,4,8-trioxa-5,7-dioxodecanil)-9,10-dihidroantraceno (95b).

Rdto.: 70 %.

P.F.: 57-60 °C.

Análisis elemental (C₃₈H₄₀S₈O₁₀): C, 49,24 % (Calc.: 50,00); H, 4,51 % (4,62).

IRTF (KBr): 2922; 2852; 1734 (C=O); 1603; 1560; 1541; 1498; 1458; 1412; 1369; 1147; 1097; 1032; 964; 810; 771 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ: 7,44 (2H, d, *J*₁ = 8,5 Hz, ArH₄); 7,05 (2H, d, *J*₂ = 2,5 Hz, ArH₁); 6,82 (2H, dd, *J*₁ = 8,5 Hz, *J*₂ = 2,5 Hz, ArH₃); 4,5 (4H, t, *J* = 4,6 Hz, ArOCH₂); 4,24 (4H, t, *J* = 4,6 Hz, CH₂OCO); 4,20 (4H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂CH₃); 3,44 (4H, s, CH₂); 2,38 (12H, s, CH₃S); 1,25 (6H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 166,49 (2C=O); 166,23 (2C=O); 156,54 (2C₂); 136,27; 129,73; 128,08; 126,59; 126,19; 125,31; 123,06; 111,98; 111,66; 65,83 (2ArOCH₂); 63,54 (2CH₂CO); 61,55 (2OCH₂CH₃); 41,39 (CH₂); 19,09 (2CH₃S); 18,96 (2CH₃S); 14,00 (2CH₃).

E.M. m/z (%): 912 (M⁺, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 432 (4,38); 416 (hombro, 4,32); 366 (4,17); 248 (4,66); 236 (hombro, 4,58) nm.

9,10-bis(1,3-ditiol-4,5-etilenditio-2-iliden)-2,6-bis(1,4,8-trioxa-5,7-dioxodecanil)-9,10-dihidroantraceno (95c).

Rdto.: 58 %.

P.F.: 67-71 °C.

Análisis elemental (C₃₈H₃₆S₈O₁₀): C, 49,87 % (Calc. 50,22); H, 4,16 % (3,96).

IRTF (KBr): 2924; 2852; 1730 (C=O); 1686; 1603; 1560; 1508; 1452; 1406; 1369; 1273; 1217; 1147; 1097; 1026; 921; 791; 762; 748 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 7,41 (2H, d, *J*₁ = 8,6 Hz, ArH₄); 7,02 (2H, d, *J*₂ = 2,4 Hz, ArH₁); 6,84 (2H, dd, *J*₁ = 8,6 Hz, *J*₂ = 2,4 Hz, ArH₃); 4,55 (4H, t, *J* = 4,4 Hz, ArOCH₂); 4,26 (4H, t, *J* = 4,4 Hz, CH₂OCO); 4,20 (4H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂CH₃); 3,45 (4H, s, CH₂); 3,30 (4H, s, CH₂S); 3,29 (4H, s, CH₂S); 1,27 (6H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 166,56 (2C=O); 166,28 (2C=O); 156,54 (2C₂); 136,30; 128,52; 128,11; 126,77; 123,56; 111,98; 111,94; 110,90; 110,74; 65,92 (2ArOCH₂); 63,63 (2CH₂CO); 61,59 (2OCH₂CH₃); 41,43 (CH₂); 29,56 (2CH₂S); 29,54 (2CH₂S); 14,05 (2CH₃).

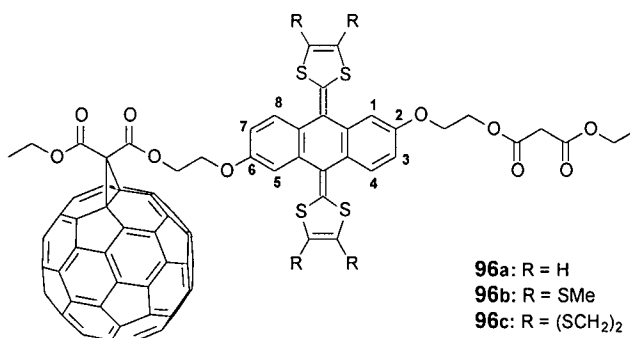
E.M. m/z (%): 908 (M^+ , 100).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{m\acute{a}x}$ (log ϵ): 442 (4,05); 424 (hombro, 3,96); 384 (3,76); 250 (4,32); 234 (4,31) nm.

1.3.4.2.- Síntesis de sistemas electroactivos derivados del ácido antraflávic.

A una disolución en *o*-DCB (15 mL) de C_{60} (72 mg, 0,10 mmol), CBr_4 (33,2 mg, 0,10 mmol) y el correspondiente malonato (0,10 mmol) (**95a-c**), previamente sintetizado, se le añade DBU (30 μ L, 0,20 mmol) disuelta en 1mL de *o*-DCB y se agita a 0 °C. La evolución de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina. Se observa la aparición de tres productos de reacción: primero, y en muy bajo rendimiento (~1 %), los derivados diméricos que se describirán en el Capítulo 3 de esta Memoria **243a-c**; en segundo lugar obtenemos los productos **96a-c**, y, por último, se obtienen los productos **97a-c**. Al cabo de 10-20 min., se observa la desaparición de los productos y la aparición de productos secundarios de adición múltiple al C_{60} . La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía de columna, separando primero con tolueno el C_{60} que no ha reaccionado y posteriormente usando mezcla tolueno/AcOEt 50/1 como eluyente. Se obtiene, en todos los casos, un sólido verdoso. La purificación del producto final se completa con sucesivas centrifugaciones utilizando hexano, metanol y finalmente éter, como disolventes.

1.3.4.2.1.- Díadas de monoación al C_{60} (**96a-c**).



Díada **96a**.

Rdto.: 22 %.

IRTF (KBr): 2963; 1747 (C=O); 1603; 1560; 1546; 1508; 1464; 1367; 1263; 1231; 1187; 1155; 1097; 1056; 862; 801; 657; 581; 526 (C_{60}) cm^{-1} .

^1H -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1, 300 MHz), δ : 7,52 (1H, d, $J_1 = 8,5$ Hz, ArH₄ o ArH₈); 7,51 (1H, d, $J_1 = 8,5$ Hz, ArH₄ o ArH₈); 7,15 (2H, d, $J_2 = 2,3$ Hz, ArH₁ y ArH₅); 6,76 (2H, dd, $J_1 = 8,5$ Hz, $J_2 = 2,3$ Hz, ArH₃ y ArH₇); 6,27 (4H, m, CH=); 4,56-4,49 (4H, m, CH₂O); 4,40-4,38 (4H, m, OCH₂CH₃); 4,24-4,17 (4H, m, CH₂O); 3,40 (2H, s, CH₂); 1,47 (6H, t, $J = 7,1$ Hz, CH₃).

^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1, 75 MHz), δ : 166,10 (C=O); 165,83 (C=O); 163,18 (C=O); 162,86 (C=O); 156,21 (C₂ o C₆); 156,04 (C₂ o C₆); 145,17; 145,12; 145,00; 144,98; 144,89; 144,69; 144,62; 144,45; 144,40; 144,20; 144,16; 143,66; 143,51; 142,81; 142,72; 142,67; 142,59; 142,02; 141,95; 141,55; 140,73; 140,71; 140,65; 139,33; 138,17; 138,12; 137,02; 136,85; 134,70; 134,60; 128,85; 128,76; 126,06; 121,39; 117,09; 111,88; 111,34; 111,19; 111,04; 77,21 (C_{sp3}C₆₀); 71,22 (C_{sp3}C₆₀); 65,72 (CH₂O); 65,07 (CH₂O); 63,52 (CH₂O); 63,34 (CH₂O); 61,43 (CH₂O); 51,82 (-C-); 41,19 (CH₂); 14,20 (CH₃); 14,08 (CH₃).

E.M. m/z (%): 1470 (M⁺+Na, 60).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 426 (4,38); 410 (hombro, 4,37); 362 (4,47); 324 (4,63); 254 (5,11) nm.

Díada 96b.

Rdto.: 13%.

IRTF (KBr): 2918; 1745 (C=O); 1601; 1536; 1496; 1461; 1425; 1367; 1226; 1098; 1058; 1024; 953; 752; 525 (C₆₀) cm⁻¹.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7,38 (1H, d, $J_1 = 8,5$ Hz, ArH₄ o ArH₈); 7,37 (1H, d, $J_1 = 8,5$ Hz, ArH₄ o ArH₈); 6,99 (1H, d, $J_2 = 2,3$ Hz, ArH₁ o ArH₅); 6,98 (1H, d, $J_2 = 2,3$ Hz, ArH₁ o ArH₅); 6,78 (2H, dd, $J_1 = 8,5$ Hz, $J_2 = 2,3$ Hz, ArH₃ y ArH₇); 4,54-4,52 (4H, m, OCH₂); 4,42-4,38 (4H, m, OCH₂CH₃); 4,23-4,18 (4H, m, CH₂O); 3,45 (2H, m, CH₂); 2,39 (12H, s, CH₃S); 1,47 (3H, t, $J = 7,1$ Hz, CH₃); 1,28 (3H, t, $J = 7,1$ Hz, CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 166,31 (C=O); 166,03 (C=O); 163,41 (C=O); 163,07 (C=O); 156,53 (C₂ o C₆); 156,39 (C₂ o C₆); 145,21; 145,18; 145,07; 145,00; 144,96; 144,99; 144,80; 144,69; 144,66; 144,51; 144,46; 144,41; 144,25; 144,16; 144,13; 143,72; 143,52; 143,50; 142,76; 142,72; 142,69; 142,67; 142,62; 142,56; 142,11; 142,05; 141,99; 141,61; 141,57; 141,51; 140,75; 140,71; 139,42; 138,11; 138,05; 136,43; 136,21; 130,41; 130,13; 130,11; 130,00; 129,98; 128,06; 128,00; 127,97; 127,56; 126,63; 126,37; 126,11; 126,00; 125,82; 125,38; 123,16; 123,14; 122,98; 122,88; 122,86; 111,93; 111,78; 111,47; 77,20 (C_{sp3}C₆₀); 71,25 (C_{sp3}C₆₀); 65,78 (CH₂O); 65,11 (CH₂O); 63,52 (CH₂O); 63,43 (CH₂O); 61,54 (CH₂O); 51,86 (-C-); 41,29 (CH₂); 19,20 (CH₃S); 19,16 (CH₃S); 19,13 (CH₃S); 19,03 (CH₃S); 14,21 (CH₃); 14,08 (CH₃).

E.M. m/z (%): 1632 (M⁺, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 430 (4,35); 414 (hombro, 4,31); 362 (4,44); 321 (4,60); 254 (5,08) nm.

Díada 96c.

Rdto.: 12 %.

IRTF (KBr): 2957; 2924; 1747 (C=O); 1601; 1558; 1511; 1457; 1414; 1370; 1287; 1229; 1100; 1057; 1023; 812; 527 (C₆₀) cm⁻¹.

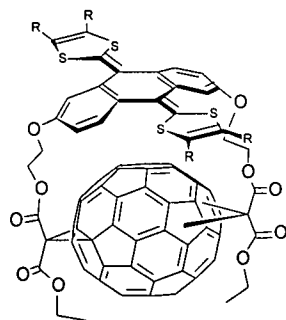
¹H-RMN (CDCl₃/CS₂, 2/1, 300 MHz), δ: 7,33 (1H, d, *J*₁ = 8,3 Hz, ArH₄ o ArH₈); 7,32 (1H, d, *J*₁ = 8,3 Hz, ArH₄ o ArH₈); 6,94 (2H, d, *J*₂ = 2,5 Hz, ArH₁ y ArH₅); 6,77 (1H, dd, *J*₁ = 8,3 Hz, *J*₂ = 2,5 Hz, ArH₃ o ArH₇); 6,74 (1H, dd, *J*₁ = 8,3 Hz, *J*₂ = 2,5 Hz, ArH₃ o ArH₇); 4,56-4,17 (12H, m, OCH₂); 3,44 (2H, s, CH₂); 3,30 (8H, m, CH₂S); 1,49 (3H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃); 1,28 (3H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂, 2/1, 75 MHz), δ: 166,18 (C=O); 166,89 (C=O); 163,37 (C=O); 163,07 (C=O); 156,52 (C₂ o C₆); 156,28 (C₂ o C₆); 147,70; 145,72; 145,18; 145,00; 144,94; 144,83; 144,70; 144,64; 144,50; 144,39; 144,28; 144,15; 144,03; 144,93; 143,69; 143,61; 143,60; 143,59; 143,31; 142,73; 142,63; 142,25; 142,10; 141,96; 141,63; 141,55; 141,17; 140,84; 140,68; 139,60; 139,40; 138,05; 136,41; 136,28; 136,22; 128,78; 128,13; 128,07; 128,01; 126,72; 126,63; 122,99; 111,90; 111,84; 111,80; 111,76; 111,08; 111,01; 110,92; 77,20 (C_{sp3}C₆₀); 71,23 (C_{sp3}C₆₀); 65,78 (CH₂O); 63,52 (CH₂O); 63,36 (CH₂O); 61,47 (CH₂O); 51,82 (-C-); 41,23 (CH₂); 29,72 (CH₂S); 14,09 (CH₃).

E.M. *m/z* (%): 1651 (M⁺+Na, 100); 1628 (M⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 444 (5,51); 426 (hombro, 4,30); 376 (4,31); 316 (hombro, 4,62); 252 (5,05) nm.

1.3.4.2.2.- Díadas de bis-adición al C₆₀ (97b,c).



97b: R = SMe
97c: R = (SCH₂)₂

Díada 97b

Rdto.: 8 %.

IRTF (KBr): 2923; 2853; 1745 (C=O); 1668; 1591; 1557; 1495; 1460; 1426; 1367; 1287; 1226; 1172; 1101; 1057; 962; 860; 808; 750; 525 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂, 2/1, 300 MHz), δ: 6,96-6,57 (6H, m, ArH); 5,0-4,2 (12H, m, CH₂); 1,64-1,55 (6H, m, CH₃).

E.M. *m/z* (%): 1644 (M⁺+O, 25).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 430 (4,33); 414 (hombro, 4,30); 366 (4,46); 318 (hombro, 4,62); 250 (4,64) nm.

Díada 97c

Rdto.: 6 %.

IRTF (KBr): 2955; 2923; 2851; 1747 (C=O); 1603; 1559; 1508; 1456; 1378; 1286; 1230; 1172; 1098; 1062; 1028; 862; 764; 706; 547; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

E.M. *m/z* (%): 1649 (M⁺+Na, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 442 (4,99); 376 (4,23); 248 (4,18) nm.

Capítulo 2. Reacciones de adición 1,3-dipolares

2.1. Antecedentes bibliográficos

A pesar de que la química del fullereno C_{60} ha comenzado a desarrollarse hace relativamente poco tiempo, son numerosos los derivados que se han podido sintetizar, debido al gran número de transformaciones químicas que puede sufrir esta molécula.⁴¹ Entre ellas, las reacciones de adición constituyen, quizás, el método más importante para su funcionalización.

Las reacciones de adición al C_{60} están muy favorecidas y son, generalmente, exotérmicas. Esto es debido a que los átomos de carbono sp^2 en el [60]fullereno están muy piramidalizados, con lo que la introducción de átomos de carbono sp^3 supone una reducción de la tensión existente en su estructura.

Dentro de las adiciones, las reacciones de cicloadición, entre las que se encuentran las desarrolladas en el presente trabajo (cicloadiciones [3+2]), constituyen una herramienta muy útil y versátil para la funcionalización del C_{60} , ya que permiten la introducción de prácticamente cualquier grupo funcional en la estructura del fullereno.

Aunque se conocen reacciones de cicloadición desde [2+1] hasta [8+2], las reacciones de cicloadición Diels-Alder^{45d} y las 1,3-dipolares,^{41f} han sido particularmente útiles en la funcionalización exoédrica de los fullerenos. En estas reacciones son siempre los dobles enlaces [6,6] del C_{60} los que actúan como enos o filodienos. La enorme estabilidad encontrada en algunos cicloaductos, incluso a temperaturas superiores a 400 °C, hacen de éste un método excelente para la obtención de derivados con posibles aplicaciones biológicas y/o tecnológicas.

Las cicloadiciones [3+2] con 1,3-dipolos se han utilizado frecuentemente para funcionalizar el C_{60} . Así por ejemplo, se han adicionado al [60]fullereno alquil- y aril-azidas, óxidos de nitrilo,^{61g,151} iluros de pirazolidinio,¹⁵² nitronas,¹⁵³ etc.

Dentro de estas reacciones, probablemente las que han dado lugar a un mayor número de derivados sean la adición de iluros de azometino, la adición de diazocompuestos y alquil- o aril-azidas al [60]fullereno.

151. a) M.S. Meier, M. Poplawska, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4524; b) H. Irgartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4137; c) M.S. Meier, M. Poplawska, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5043; d) T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, M. De Amici, C. De Micheli, *Chem. Commun.*, **1997**, 59; e) A. Yashiro, Y. Nishida, K. Kobayashi, M. Ohno, *Synlett*, **2000**, 361; f) H. Irgartinger, P.W. Fettel, T. Escher, P. Tinnefeld, S. Nord, M. Sauer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 455; g) B. Illescas, J. Rifé, R.M. Ortuño, N. Martín, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6246; h) H. Irgartinger, P.W. Fettel, T. Escher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1647.

152. W. Duczec, H.J. Niclas, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 2457.

153. M. Ohno, A. Yashiro, S. Eguchi, *Synlett*, **1996**, 815.

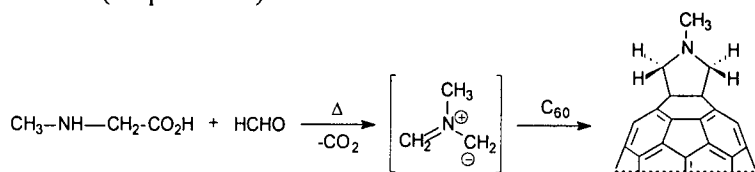
2.1.1.- CICLOADICIONES [3+2].

2.1.1.1.- Adición de iluros de azometino al C₆₀.

La reacción de cicloadición [3+2] entre iluros de azometino y C₆₀ conduce a la obtención de fulleropirrolidinas, derivados en los que un anillo de pirrolidina se encuentra fusionado a un enlace [6,6] del [60]fullereno.

La gran variedad de iluros de azometino sustituidos que pueden generarse a partir de productos de partida fácilmente accesibles, junto con la elevada reactividad de estas especies con olefinas pobres en electrones,^{154,155} permite la obtención de fulleropirrolidinas altamente funcionalizadas con relativa facilidad.⁷⁵

Uno de los procedimientos más versátiles y ampliamente utilizados para generar iluros de azometino es el denominado “método de descarboxilación”, que consiste en la generación *in situ* del 1,3-dipolo intermedio mediante descarboxilación de las sales de iminio resultantes de la condensación de aldehídos con aminoácidos (Esquema 36).⁴⁴



Esquema 36

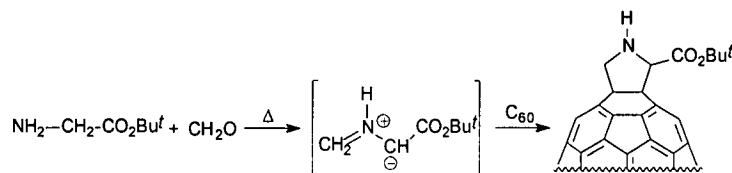
Cuando se emplean aminoésteres y un aldehído (“ruta de tautomerización”), el ester permanece unido al anillo de pirrolidina, obteniéndose fulleroprolinas (Esquema 37).¹⁵⁶ Esta reacción no sólo se produce por vía química, sino que también se han descrito numerosos ejemplos por vía fotoquímica.¹⁵⁷

154. J.W. Lown, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley: New York, 1984.

155. O. Tsuge, S. Kanemasa, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1989**, *45*, 23.

156. M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 305.

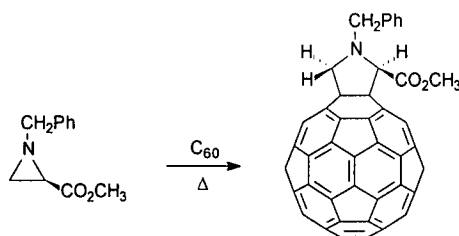
157. a) L.B. Gan, D.J. Zhou, C.P. Luo, H.S. Tan, C.H. Huang, M.J. Lu, J.Q. Pan, Y. Wu, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1954; b) L. Gan, J. Jiang, W. Zhang, Y. Su, C. Huang, J. Pan, M. Lü, Y. Wu, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 4240.



Esquema 37

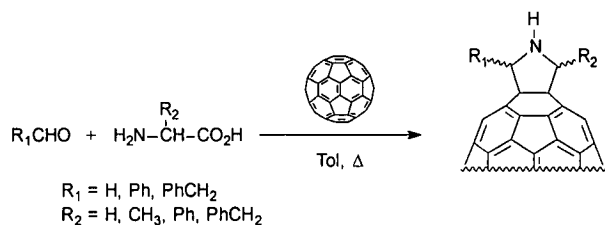
Estas fulleroprolinas son también accesibles por reacción del C₆₀ con iminas de ésteres de α-aminoácidos.¹⁵⁸

Otra aproximación sintética que ha dado buenos resultados en la obtención de fulleropirrolidinas consiste en la apertura térmica de aziridinas (Esquema 38).



Esquema 38

Utilizando el método de descarboxilación, Wilson y col.¹⁵⁹ han preparado una serie de fulleropirrolidinas funcionalizadas con el grupo amino libre (Esquema 39).



Esquema 39

Las fulleropirrolidinas 1,3-disustituidas pueden existir como isómeros *cis* o *trans*.¹⁶⁰ La quiralidad de los derivados *trans*-1,3-disustituidos podría hacerlos

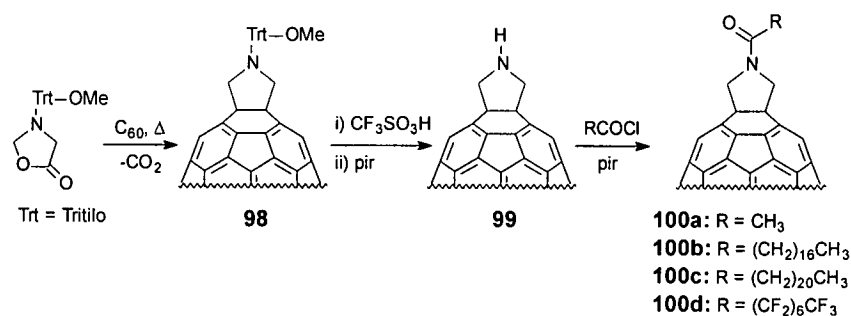
158. L.-H. Shù, G.-W. Wang, S.-H. Wu, H.-M. Wu, X.-F. Lao, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 3871.

159. S.R. Wilson, Y. Wang, J. Cao, X. Tan, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 775.

160. X. Tan, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 4187.

útiles en catálisis asimétrica. Dentro de este tipo de fulleropirrolidinas, Wu y *col.*¹⁶¹ han propuesto la introducción de grupos fosfonato y depsipéptidos con el fin de obtener fullerenos biológicamente activos.

Las fulleropirrolidinas sin sustituir en el grupo NH ofrecen otra posible ruta para la funcionalización de estos derivados, a través del grupo amino libre. Así, por ejemplo, la introducción de un grupo amido ha permitido la preparación de películas de Langmuir-Blodgett de los compuestos **100** (Esquema 40).^{162,163}



Esquema 40

La presencia del grupo amido confiere propiedades anfílicas a estos derivados y permite obtener monocapas. El *N*-acetil derivado (**100a**) es el que presenta mejores propiedades, observándose un efecto negativo de las largas cadenas alquílicas en la formación de monocapas.^{162b}

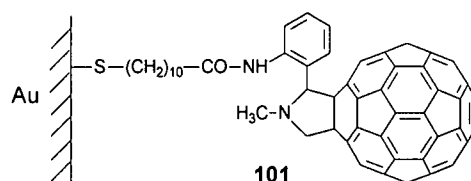
Debido a la formación de enlaces de hidrógeno *intermoleculares*, la presencia de un grupo amido libre en las cadenas laterales permite la formación de monocapas estables. De esta forma, Imahori, Sakata y *col.*¹⁶⁴ construyen, por primera vez, una célula fotoelectroquímica con un electrodo de oro modificado por la adhesión de una monocapa de organofullereno (Esquema 41).

161. S.-H. Wu, W.-Q. Sun, D.-W. Zhang, L.H. Shu, H.-M. Wu, J.-F. Xu, X.-F. Lao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 1733.

162. a) M. Maggini, A. Karlsson, L. Pasimeni, G. Scorrano, M. Prato, L. Valli, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 2985; b) M. Maggini, L. Pasimeni, M. Prato, G. Scorrano, L. Valli, *Langmuir*, **1994**, 10, 4164.

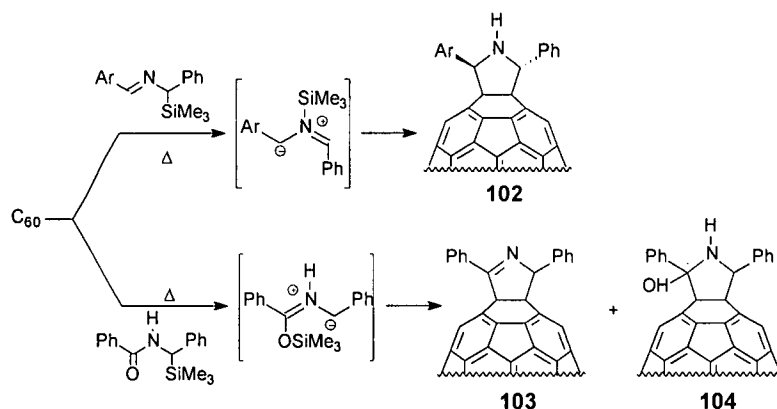
163. W. Zhang, L. Gan, C. Huang, *Synthetic Metals*, **1998**, 96, 223.

164. H. Imahori, T. Azuma, S. Ozawa, H. Yamada, K. Ushida, A. Ajavakom, H. Norieda, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 557.



Esquema 41

El empleo de iminas y amidas trimetilsilil sustituidas para la generación de iluros de azometino conduce a la obtención de fulleropirrolidinas y fulleropirrolinas respectivamente (Esquema 42).¹⁶⁵



Esquema 42

La formación del aducto **103** puede explicarse por la cicloadición [3+2] del correspondiente iluro de azometino seguida de eliminación de trimetilsilanol.

Prato *y col.* han llevado a cabo la síntesis y el estudio de la actividad óptica (dicroísmo circular) de una serie de fulleroprolinas¹⁶⁶ y fulleropirrolidinas¹⁶⁷ quirales. Algunos ejemplos de estos compuestos se muestran en la Figura 46.

165. M. Iyoda, F. Sultana, M. Komatsu, *Chem. Lett.*, **1995**, 1133.

166. A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, G. Marconi, C. Villani, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4072.

167. F. Novello, M. Prato, R. Da Tos, M. De Amici, A. Bianco, C. Toniolo, M. Maggini, *Chem. Commun.*, **1996**, 903.

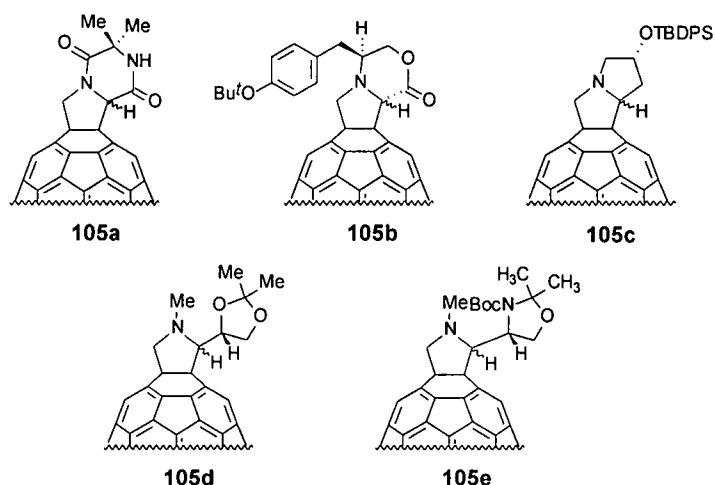


Figura 46. Fulleroprolinas (**105a,b**) y fulleropirrolidinas (**105c-e**) quirales.

Los espectros de dicroísmo circular (DC) de los compuestos **105a-e** presentan como rasgo más distintivo un máximo agudo, que se observa a 428 nm para las fulleroprolinas (**105a,b**) y a 430 nm para las fulleropirrolidinas (**105c-e**). El signo del efecto Cotton en estos derivados permite determinar la configuración absoluta del C $^{\alpha}$. Aunque estos resultados parecen indicar que el mismo máximo debe ser común a todos los monoadductos quirales de C $_{60}$, es necesario estudiar un mayor número de ejemplos para confirmar el carácter general de esta observación.^{166,167}

Con el fin de estudiar su actividad biológica, se han preparado derivados solubles de la “fulleronicotina” (**106**)^{60b} (Figura 47), empleando una glicina *N*-funcionalizada para generar el correspondiente iluro de azometino.¹⁶⁸

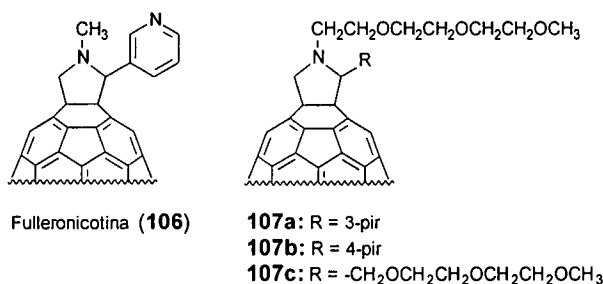


Figura 47

168. T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, E. Banfi, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9070.

Los ensayos biológicos preliminares llevados a cabo sobre estos derivados solubles (107), demuestran que son activos contra una amplia variedad de microorganismos.

La funcionalización del grupo amino libre ha permitido también la obtención de complejos C₆₀-proteína covalentes, en los que existe comunicación entre el centro metálico y el C₆₀ y la proteína no se desnaturaliza.¹⁶⁹

Una de las aplicaciones más prometedoras del C₆₀ se basa en sus propiedades ópticas limitantes, comparables a las de otros materiales actualmente en uso.⁶ En este sentido, la incorporación de derivados de C₆₀ en matrices de sílica *vía* procesado sol-gel, ha permitido obtener películas transparentes de elevada homogeneidad. Este procesado requiere la preparación de organofullerenos solubles en disolventes polares. Con este objetivo, se han sintetizado los derivados representados en la Figura 48.¹⁷⁰

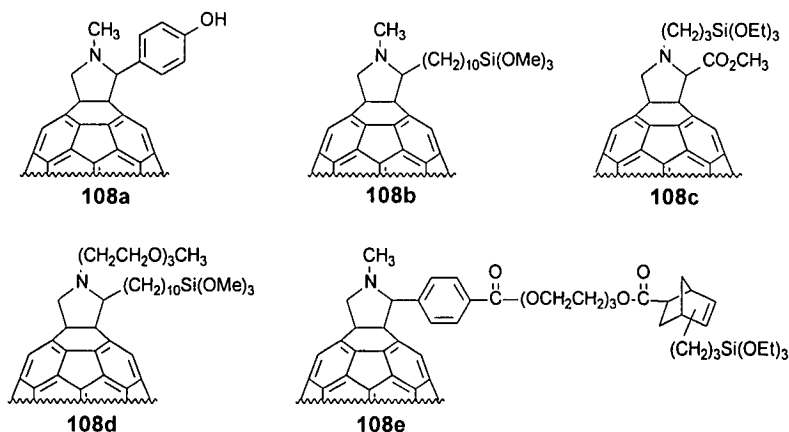


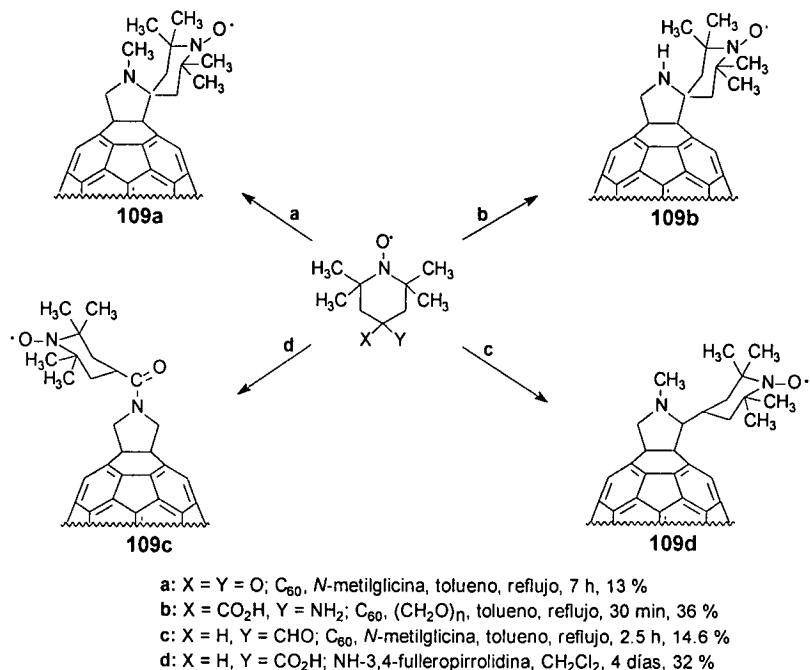
Figura 48. Ejemplos de fulleropirrolidinas solubles en disolventes polares.

Las medidas preliminares realizadas sobre estos compuestos revelan un comportamiento como limitadores ópticos.

169. A. Kurz, C.M. Halliwell, J.J. Davis, H.A.O. Hill, G.W. Canters, *Chem. Commun.*, **1998**, 433.

170. a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, A. Renier, R. Signorini, M. Meneghetti, R. Bozio, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 404; b) R. Signorini, M. Zerbetto, M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, C. De Faveri, M. Prato, G. Scorrano, *Chem. Commun.*, **1996**, 1891; c) M. Maggini, C. De Faveri, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, M. Guglielmi, M. Meneghetti, R. Signorini, R. Bozio, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2501.

Prato y col.¹⁷¹ han preparado una serie de fulleropirrolidinas con una unidad de nitróxido en su estructura. Estos compuestos contienen una marca paramagnética útil para estudiar las propiedades electrónicas del [60]fullereno y sus aniones (fulleruros) (Esquema 43).



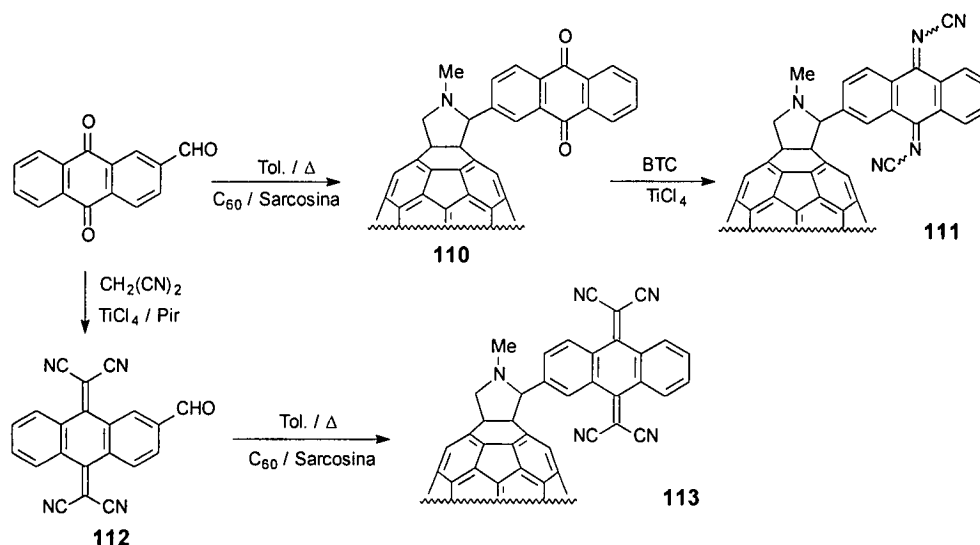
Esquema 43

Los derivados **109a-d** pueden reducirse con metales alcalinos a los biradicales aniones correspondientes, en los que un electrón está localizado en el grupo nitróxido y el otro en el fullereno. El estudio de los espectros EPR de estas especies revela que el electrón del biradical que se sitúa en el C₆₀, lo hace en el plano ecuatorial.¹⁷¹

Con el fin de conseguir organofullerenos con una mejor capacidad aceptora de electrones que el propio C₆₀, en nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la síntesis de fulleropirrolidinas, conteniendo derivados π -extendidos de TCNQ y DCNQI unidos al C₆₀ (Esquema 44).¹⁷²

171. F. Arena, F. Bullo, F. Conti, C. Corvaja, M. Maggini, M. Prato, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 789.

172. B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2015, **1997**.



Esquema 44

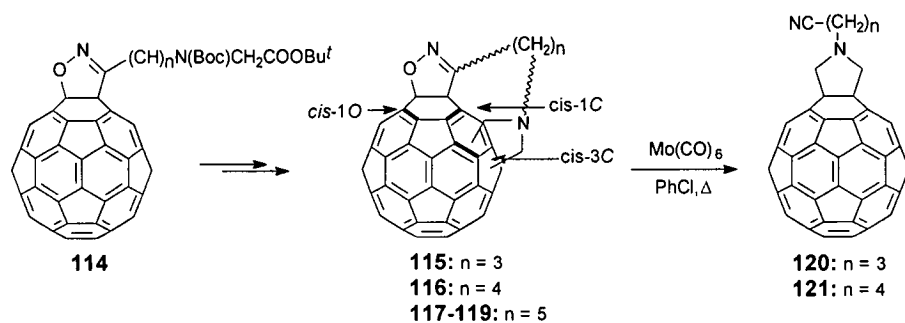
Las medidas de los potenciales de reducción de estos compuestos demuestran que tienen una mejor capacidad aceptora que el C₆₀, y que los derivados π -extendidos de TCNQ y DCNQI aislados, hecho que podría justificarse considerando la proximidad del fragmento de C₆₀.

Dentro de las díadas C₆₀-aceptor, los compuestos nitroaromáticos son muy buenos candidatos como subunidad aceptora.^{70,173} En función del número de grupos nitro u otros sustituyentes en el anillo aromático, pueden variarse fácilmente sus potenciales de reducción.

Recientemente, Prato y Lucchini¹⁷⁴ han estudiado la regioquímica de la adición de iluros de azometino por “funcionalización remota” (véase Figura 12). Como punto de anclaje han elegido un óxido de nitrilo, fácilmente eliminable (Esquema 45).

173. G.R. Deviprasad, M.S. Rahman, F. D'Souza, *Chem. Commun.*, **1999**, 849.

174. T. Da Ros, M. Prato, V. Lucchini, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4289.



Esquema 45

Como ocurría en las reacciones de bisadición de Bingel, la cicloadición de iluros de azometino a un isoxazolinofullereno está determinada por la longitud del espaciador. Un resultado sorprendente es que, para espaciadores relativamente cortos (tres o cuatro unidades metilénicas), se obtiene el bisaducto *cis*-1C, mientras que para espaciadores más largos (cinco grupos), se obtienen los bisaductos *cis*-1O y *cis*-3C. De esta forma, pueden obtenerse los isómeros *cis*-1 que no se obtenían en las reacciones descritas por Hirsch y *col.*¹⁰⁴ debido al elevado impedimento estérico. Por otro lado, reacciones de poliadición de iluros de azometino al C₆₀ han llevado a hexaductos de simetrías *T_h* y *D₃* con propiedades luminiscentes, atípicas en este tipo de derivados.¹⁷⁵

Por último, se han empleado también fulleropirrolidinas con el fin de obtener polímeros que contengan fullerenos en su estructura. La incorporación de derivados de C₆₀ en polímeros, presenta ventajas respecto al empleo del propio C₆₀, ya que, debido a su mayor solubilidad en disolventes orgánicos, es posible obtener materiales más homogéneos. Así, por ejemplo, se ha llevado a cabo la polimerización radicalica de metilmetacrilato (MMA) en ausencia (PMMA) y en presencia (PMMA-47, PMMA-122) de los derivados 47 y 122 (Figura 49).¹⁷⁶

175. a) G. Schick, M. Levitus, L. Kvetko, B.A. Johnson, I. Lamparth, R. Lunkwitz, B. Ma, S.I. Khan, M.A. García-Garibay, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3246; b) K. Hutchison, J. Gao, G. Schick, Y. Rubin, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5611.

176. G. Agostini, C. Corvaja, M. Maggini, L. Pasimeni, M. Prato, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13416.

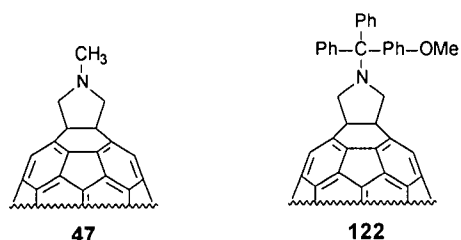


Figura 49

Se observa que las muestras preparadas de distinta forma difieren notablemente. PMMA-**47** y PMMA-**122** presentan entrecruzamiento de las cadenas de polímero, lo que conduce a un incremento de T_g de ~ 8 °C con respecto a la muestra de PMMA. Cuando se emplea C_{60} en lugar de **47** ó **122** durante el proceso de polimerización, no se observa entrecruzamiento debido, probablemente, a la menor solubilidad del C_{60} en PMMA.

Con el fin de establecer una relación entre la estructura y las propiedades de polímeros que contienen C_{60} , Li y *col.*,¹⁷⁷ mediante polimerización radicalica (PR), usando un monoadducto de C_{60} como iniciador, han preparado polímeros de poliestireno, de pesos moleculares definidos, en forma de “martillo”. El control de la longitud de la cadena determina el contenido de C_{60} . De esta forma, puede llegar a conocerse la influencia del C_{60} sobre las propiedades del polímero.

2.1.1.2.- Adición de diazocompuestos al C_{60} .

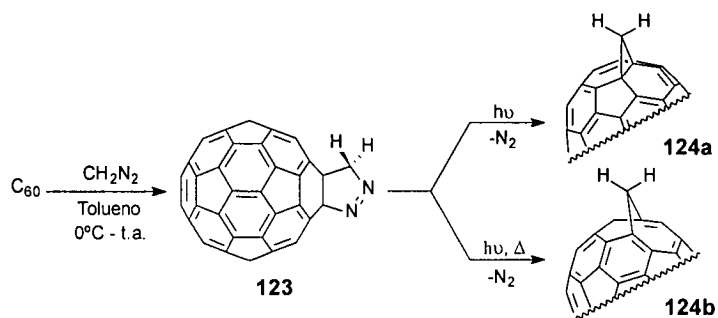
Estas transformaciones químicas fueron descritas por vez primera por Wudl y *col.*⁸⁵ y conducen a la obtención de organofullerenos con un puente metano.

La adición de diazometano tiene lugar inicialmente en un enlace [6,6] del [60]fullereno, dando lugar a la pirazolina **123** (Esquema 46).^{178,179} La extrusión de N_2 a partir de **123** puede llevarse a cabo fotoquímica o térmicamente mediante reflujo en tolueno. A través de estos procedimientos se obtienen dos fullerenos con puente metano diferentes: el isómero con un enlace transanular [6,6]-cerrado (metanofullereno) (**124a**)¹⁷⁸ y el isómero con un enlace [5,6]-abierto (fulleroide) (**124b**).¹⁷⁹

177. P. Zhou, G.-Q. Chen, C.-Z. Li, F.-S. Du, Z.-C. Li, F.-M. Li, *Chem. Commun.*, **2000**, 797.

178. A.B. Smith III, R.M. Strongin, L. Brard, G.T. Furst, W.J. Romanow, K.G. Owens, R.C. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5829.

179. T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7300.




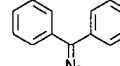
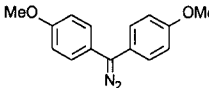
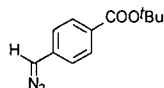
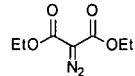
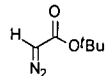
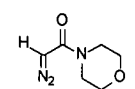
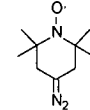
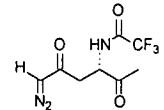

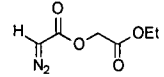
Esquema 46

Mientras que la fotólisis de **123** conduce a una mezcla de **124a** y **124b**, la termólisis da lugar, casi exclusivamente, a **124b**, observándose sólo la formación de trazas del metanofullereno **124a**. Diferentes experimentos mediante fotólisis o termólisis de **124a,b** muestran que no se produce interconversión entre ellos.

La formación exclusiva de estas estructuras ([6,6]-cerrada y [5,6]-abierta) es consecuencia del principio de minimización de los dobles enlaces [5,6] en el esqueleto del C₆₀ (los hipotéticos isómeros [6,6]-abierto y [5,6]-cerrado requerirían la formación de dobles enlaces [5,6]).

Una gran variedad de fullerenos con puente metano son accesibles por reacción con diferentes diazometanos,¹⁷⁹⁻¹⁸² diazoacetatos^{41a,c,183,187} diazoamidas¹⁸⁰ y oxadiazoles¹⁸⁷ (Tabla 7).

Tabla 7. Reacción del C_{60} con diferentes diazocompuestos.

Diazocompuesto	Condiciones	Rto(%)	Ref	Diazocompuesto	Condiciones	Rto(%)	Ref
	Tolueno (reflujo)	44	179		Tolueno (reflujo)	25	180
	Tolueno (t.a.)	—	181		Clorobenceno (132 °C)	26	182
	Tolueno (t.a.)	73	41e		Metilnaftaleno (150 °C)	10	183 41a
	Tolueno (t.a.)	—	184		Tolueno (reflujo)	32	185
	Tolueno (reflujo)	7	186		Tolueno (reflujo)	31	187
	Tolueno (reflujo)	31	187				

La reacción de cicloadición de diazocompuestos al C_{60} da lugar, en general, a mezclas de los isómeros [6,6]-cerrado y [5,6]-abierto. Para diazocompuestos con dos tipos de sustituyentes, el diastereómero más abundante es aquel en el que el grupo más voluminoso se sitúa sobre el anillo de cinco miembros.¹⁸⁸ En la mayoría de los casos, mezclas purificadas de ambos isómeros, equilibran cuantitativamente al isómero [6,6]-cerrado mediante reflujo en tolueno durante varias horas,

180. T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science*, **1991**, 254, 1186.
 181. S. Shi, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10656.
 182. M. Prato, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5578.
 183. L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, 76, 1231.
 184. A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 335.
 185. T. Ishida, K. Shinozuka, M. Kubota, M. Ohashi, T. Nogami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1841.
 186. H.J. Bestmann, C. Moll, C. Bingel, *Synlett*, **1996**, 729.
 187. L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, 76, 2454.
 188. G. Schick, A. Hirsch, *Tetrahedron*, **1998**, 4283.

indicando que éste es el isómero termodinámicamente más estable, mientras que el [5,6]-abierto lo es en condiciones de control cinético.^{114d,189} No obstante, recientemente, Zhu y col.¹⁹⁰ han llevado a cabo la síntesis de un nuevo derivado anfifílico de C₆₀ para el que el fulleroide con estructura [5,6]-abierto resulta ser el isómero termodinámicamente más estable. Parece, por tanto, que la mayor o menor estabilidad de ambos isómeros depende de la estructura del correspondiente derivado.¹⁹⁰

La transformación de fulleroides al isómero [6,6]-cerrado puede también llevarse a cabo por vía fotoquímica, presumiblemente a través de una transposición di- π -metano,^{191,192} mediante un proceso electroquímico,¹⁹³ e incluso mediante catálisis ácida.¹⁹²

La copolimerización del difenol **125** con cloruro de sebacoilo o hexametildiisocianato da lugar, respectivamente, al poliéster **126a** y al poliuretano **126b** (Esquema 47).¹⁸¹

Es interesante destacar que los espectros UV-Vis y VC de estos polímeros retienen las propiedades electrónicas características del [60]fullereno.

El derivado difenólico **125** ha sido también empleado para sintetizar dendrímeros enlazados al C₆₀.¹⁹⁴ Estas macromoléculas dentríticas aumentan drásticamente la solubilidad del fullereno en disolventes orgánicos.

189. a) C.F.-F. Shen, H.-H. Yu, C.G. Jou, K.M. Chien, G.-R. Her, T.-T. Luh, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 744; b) E.-U. Wallenborn, R.F. Haldimann, F.-G. Kläner, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2258.

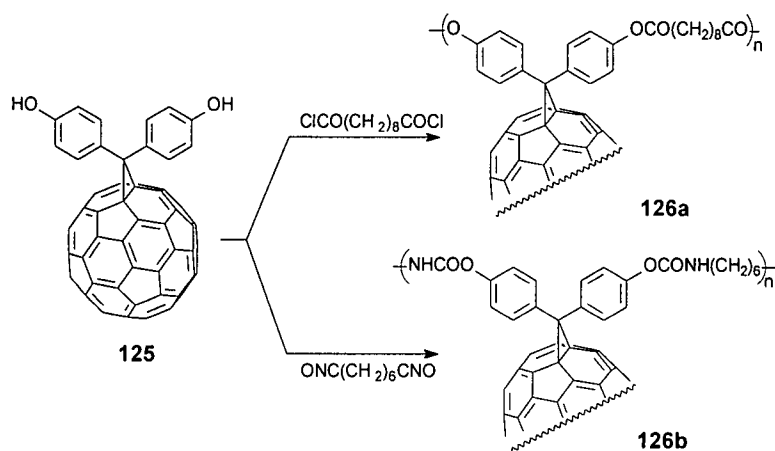
190. C.C. Zhu, Y. Xu, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1996.

191. R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 544.

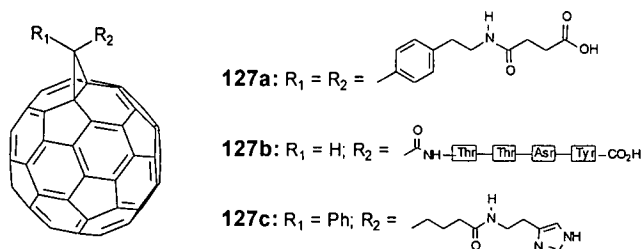
192. R. González, J.C. Hummelen, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2618.

193. M. Eiermann, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8364.

194. K.L. Wooley, C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9836.



Con el fin de evaluar las propiedades fisiológicas y farmacéuticas de un metanofullereno, Wudl *y col.*¹⁹⁵ han sintetizado el compuesto **127a** (Figura 50), soluble en agua a $\text{pH} \geq 7$.



Estudios de modelización molecular ponen de manifiesto que la molécula de C_{60} es complementaria en tamaño con el punto activo de la proteasa HIV.¹⁹⁶ Efectivamente, las pruebas biológicas indican que este derivado (**127a**) actúa como inhibidor de enzimas HIV (HIVP y HIVRT).

Este impresionante resultado ha motivado la síntesis de otros metanofullerenos hidrosolubles para estudiar sus propiedades biológicas (Figura

195. R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J.A. Castor, C. Wilkins, S.H. Friedman, D.L. DeCamp, G.L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6510.

196. S.H. Friedman, D.L. DeCamp, R.L. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G.L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6506.

50).^{197,198,199} Así, los ensayos biológicos preliminares llevados a cabo sobre la histamida **127c**, demuestran que este compuesto es tan activo como el anterior (**127a**).¹⁹⁸ Por otro lado, el derivado **127b** muestra una notable tendencia quemotáctica.¹⁹⁹

El estudio de las propiedades redox de una serie de difenilmetanofullerenos (Figura 51) con sustituyentes electrodonadores (D) y electroaceptores (A) mediante voltamperometría cíclica, indica que estos derivados presentan el mismo comportamiento electroquímico, independientemente de los grupos funcionales en los anillos de fenilo. En contraste, en los compuestos análogos espiroanelados (**128**) (Figura 51) la sustitución en los anillos de fluoreno influye notablemente en los valores de los potenciales redox medidos mediante VC.^{72,200} Con sustituyentes electrodonadores (**128c**), los potenciales de reducción se desplazan a valores más negativos, mientras que el primer potencial se hace menos negativo con sustituyentes electroattractores (**128b**).

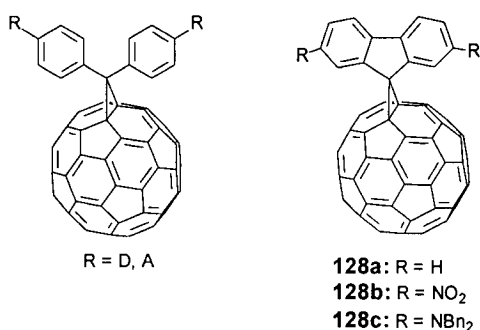


Figura 51. En contraste a los difenilmetanofullerenos, los espirofluorenofullerenos muestran un efecto periconjugativo.

Las propiedades electrónicas de estos espirometanofullerenos (**128**) pueden atribuirse a su peculiar geometría, ya que los anillos aromáticos se encuentran unidos perpendicularmente a la superficie del esferoide. Esta disposición puede dar lugar a la denominada “periconjugación”; es decir, la interacción entre los orbitales π de los anillos aromáticos y los orbitales π de los átomos de carbono del fullereno adyacentes al átomo puente.²⁰⁰

197. H. Tomioka, K. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1995**, 63.

198. J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 532.

199. C. Toniolo, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, M. Marastoni, R. Tomatis, S. Spisani, G. Palú, E.D. Blair, *J. Med. Chem.*, **1994**, 37, 4558.

200. F. Wudl, T. Suzuki, M. Prato, *Synth. Met.*, **1993**, 59, 297.

Wudl y *col.*,²⁰¹ han preparado metanofullerenos espiroanelados en los que el resto orgánico es un derivado de ciclohexadienona (**129**), de TCNQ (**130b**) y de DCNQI (**130c**) (Figura 52).

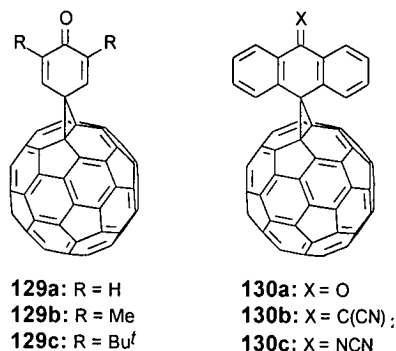


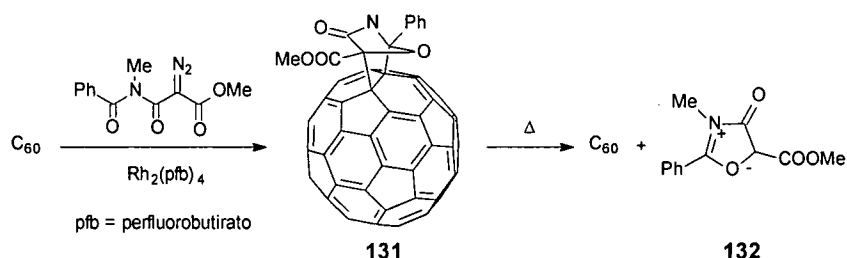
Figura 52. Metanofullerenos con restos aceptores de electrones.

Todos estos compuestos muestran en sus VC ondas de reducción irreversibles. Las medidas de ESR indican que en el compuesto **129a**, el primer electrón causa la ruptura de uno de los enlaces que forman el ciclopropano y el segundo entra en el anillo aromático formando el anión fenoxilo. Este proceso justifica la mejor capacidad aceptora que presenta este compuesto con respecto al C₆₀. En el resto de los organofullerenos, la disposición en forma de “mariposa” que adopta el esqueleto de antraquinona, evita la aparición del efecto conjugativo.

La cicloadición [3+2] de compuestos mesoiónicos al C₆₀ se llevó a cabo por reacción con diazimidaz catalizada por Rh(II).²⁰² La formación del cicloaducto es reversible. Así, por ejemplo, el compuesto **131** experimenta cicloneversión por tratamiento con ácidos o mediante calefacción (Esquema 48).

201. a) B. Knight, N. Martín, T. Ohno, E. Ortí, C. Rovira, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, P. Viruela, R. Viruela, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9871; b) T. Ohno, N. Martín, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1306.

202. R. González, B.W. Knight, F. Wudl, M.A. Semones, A. Padwa, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 7949.



Esquema 48

Se observa que en la cicloreversión térmica de **131**, el dipolo reactivo (**132**) permanece intacto, ya que forma un cicloaducto con *N*-fenilmaleimida. Claramente, el [60]fullereno podría emplearse como un reactivo para la generación del dipolo **132**.²⁰²

El empleo de derivados de fullereno solubles, tales como **133a** y **133b**¹⁹⁸ (Figura 53), en la formación de películas con polímeros π -conjugados, presenta ventajas respecto al propio C_{60} , ya que éste tiene una elevada tendencia a formar agregados y a cristalizar; en consecuencia, las películas obtenidas con C_{60} resultan poco homogéneas y de baja calidad óptica.⁸

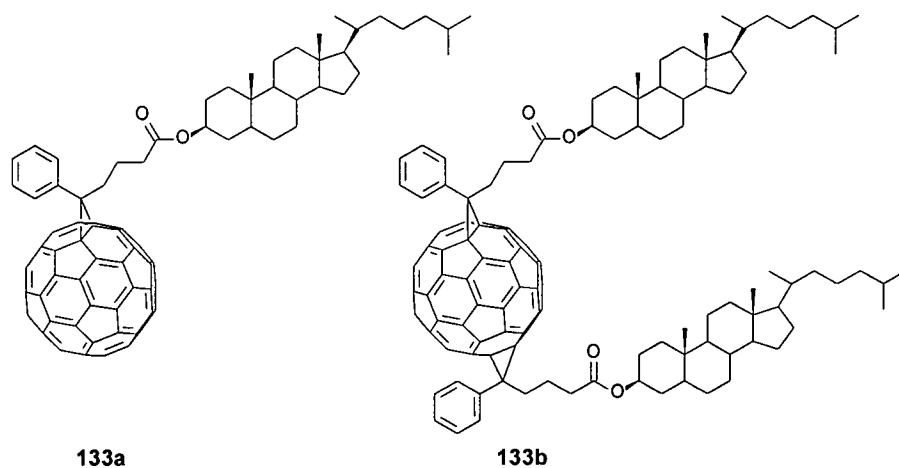


Figura 53. Metanofullerenos solubles para formación de películas con polímeros π -conjugados.

La eficiente transferencia de carga observada en películas de poli(bis-2,5-epi-colestanoxi-1,4-fenilvinileno) y **133a** ó **133b**^{203d,e} demuestra que, la mayor miscibilidad del fullereno funcionalizado con el polímero conjugado, puede

representar un importante requisito para el desarrollo de aplicaciones electroópticas.²⁰³

Algunas de las modificaciones del C₆₀ han mostrado propiedades fotosensibilizadoras hacia células vivas, enzimas, virus y ADN, incluso división fotoinducida de ADN por producción de oxígeno singlete.²⁰⁴ Para ayudar a cuantificar la eficiencia de estos procesos fotoquímicos en los organofullerenos, Bensasson, Rassat y *col.*²⁰⁵ han hecho un estudio de las propiedades fotofísicas de tres metanofullerenos (Figura 54).

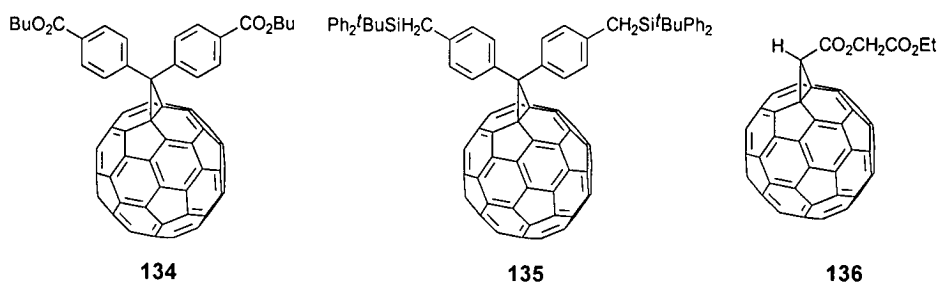


Figura 54

Los resultados fotofísicos muestran que los tripletes de los tres metanofullerenos presentan, en general, características comunes: i) una eficiencia de cruce *intersistémico* y su correspondiente rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete, cercanos a la unidad; ii) un desplazamiento hipsocrómico de 30 nm de la banda de absorción del triplete, comparándola con la de 750 nm del ³C₆₀ en tolueno; y iii) menor (25 %) coeficiente de absorción molar del triplete que el ³C₆₀.

Finalmente, la reacción de C₆₀ con fragmentos potencialmente aniónicos de arildiamina tridentada,²⁰⁶ ha supuesto un acercamiento a la química supramolecular

203. a) N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474; b) R.A.J. Janssen, M.P.T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 2628; c) G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789; d) R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, K. Lee, K. Pakbaz, N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 788; e) B. Kraabel, J.C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 4267.
204. A.S. Bourtoune, H. Tokuyama, M. Takasugi, H. Isobe, E. Nakamura, C. Hélène, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2462.
205. R.V. Bensasson, E. Bienvenüe, C. Fabre, J.-M. Janot, E.J. Land, S. Leach, V. Leboulaire, A. Rassat, S. Roux, P. Seta, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 270.
206. M.D. Meijer, M. Rump, R.A. Gossage, J.H.T.B. Jastrzebski, G. Van Koten, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 6773.

dentro de este tipo de estructuras. Los compuestos sintetizados pueden ser utilizados como precursores para la formación de complejos metálicos con C_{60} . Cuando el metal unido al C_{60} es rico en electrones, se produce un efecto *push-pull* que puede dar lugar a nuevas propiedades electrónicas y fotofísicas.

2.1.1.3.- Adición al [60]fullereno de alquil- y arilazidas.

Las azidas orgánicas reaccionan térmica o fotoquímicamente con el fullereno C_{60} para conducir a la formación de imino[60]fullerenos. Al igual que ocurría en las reacciones de diazocompuestos, los derivados imínicos de C_{60} pueden ser de dos tipos: σ -aziridinofullerenos (enlace [6,6]-cerrado), o π -azafulleroideos (enlace [5,6]-abierto). La reacción de adición de azidas orgánicas puede producirse por dos rutas diferentes. En una, las azidas, por extrusión de N_2 , se convierten en nitrenos que se unen al C_{60} mediante una ciclación [1+2], dando como producto principal el aducto ([6,6]- σ)[60]fullereno. En la otra, mediante una ciclación [3+2], se forma el aducto [6,6]- σ -triazolino[60]fullereno que, también por extrusión de N_2 , conduce al azafulleroide.

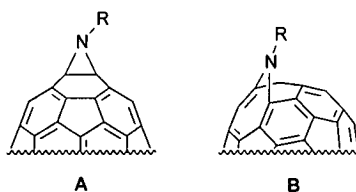


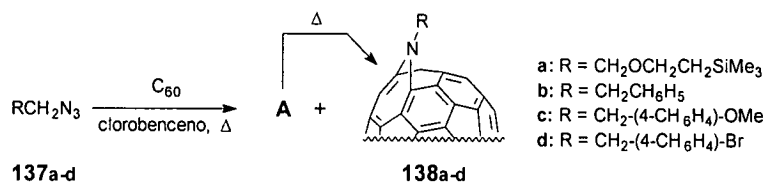
Figura 55. A) estructura de aziridinofullereno.
B) estructura de azafulleroide.

Los monoadductos [6,6] de puente imino de [60]fullereno, pueden obtenerse por cicloadición [2+1] de nitrenos, generados *in situ* por α -eliminación de ácidos *o*-4-nitrofenilsulfonilalquil hidroxinámicos,²⁰⁷ eliminación térmica²⁰⁸ de N_2 en azidoformatos, adición de acilnitrilos generados fotoquímicamente a partir de aroilazidas²⁰⁹ o reacción fotoquímica o térmica de perfluorofenilazidas al C_{60} .²¹⁰

-
207. M.R. Banks, J.I.G. Cadogan, I. Gosney, P.K.G. Hodgson, P.R.R. Langridge-Smith, J.R.A. Millar, A.T. Taylor, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 9067.
208. a) M.R. Banks, J.I.G. Cadogan, I. Gosney, P.K.G. Hodgson, P.R.R. Langridge-Smith, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1364.
209. J. Averdung, H. Luftmann, J. Mattay, K.-U. Claus, W. Abraham, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 2543.
210. a) N. Jagerovic, J. Elguero, J.-L. Aubagnac, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 6733; b) M. Yan, S.X. Cai, J.F.W. Keana, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5951.

Aunque en una reacción térmica de azidoformatos²¹¹ se describió el primer ejemplo de derivado [5,6]-cerrado de C₆₀, el hallazgo fue refutado posteriormente por Hirsch y col.²¹²

Los primeros ejemplos de reacción de azidas con C₆₀, en las que se inducía la formación de azafulleroides vía térmica, por reacción de alquil- y arilazidas con C₆₀, fue descrita por Wudl y col. en 1993 (Esquema 49).²¹³

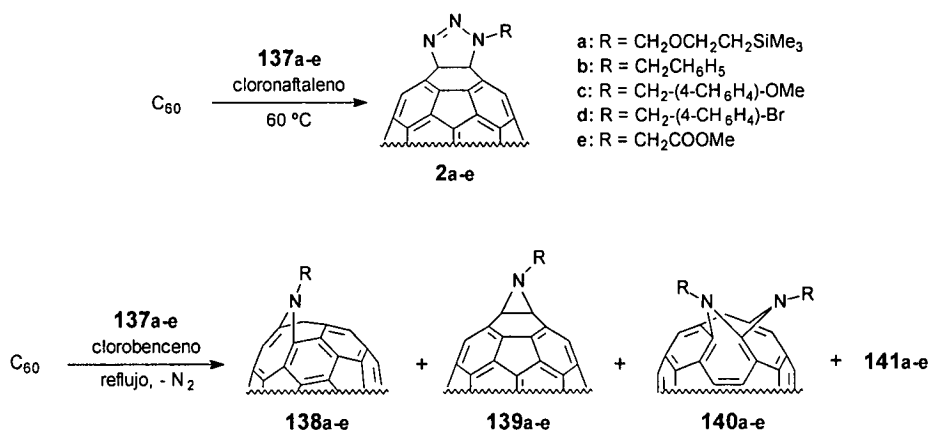


Esquema 49

Al someter a reflujo una mezcla equimolecular de C₆₀ y RN₃, se obtienen dos productos. El compuesto más polar (A, Esquema 49) es relativamente estable a temperatura ambiente, pero se transforma en el menos polar (138) por calefacción a reflujo durante unas pocas horas en clorobenceno, o durante unos minutos en estado sólido a 180 °C. Los datos espectroscópicos de RMN de ¹³C y ¹⁵N (en los que no aparecen las señales correspondientes a carbonos sp² del C₆₀) permiten a los autores asignar la estructura de 138a-d como la de un [5,6]-azafulleroide.

El aislamiento posterior de la triazolina 2a-e²¹⁴ permitió postular un mecanismo de adición 1,3-dipolar (Esquema 50).

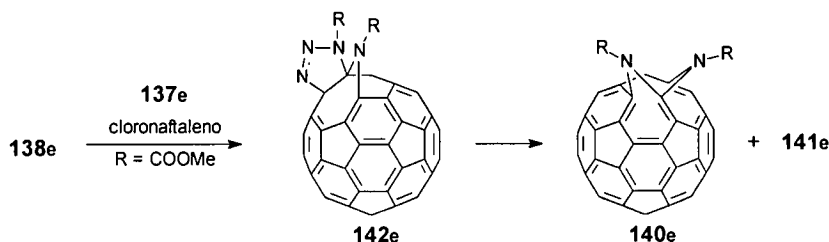
211. M.R. Banks, J.I.G. Cadogan, J. Gosney, P.K.G. Hodgson, P.R.R. Langridge-Smith, J.R.A. Millar, J.A. Parkinson, D.W.H. Rankin, A.T. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 887.
212. G. Schick, T. Grösser, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2289.
213. M. Prato, Q.C. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1148.
214. a) T. Grösser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1343; b) B. Nuber, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1996**, 1799.



Esquema 50

Cuando la triazolina **2a** se calienta en *o*-diclorobenceno a 100 °C se obtiene **138a** como producto mayoritario (24 %), junto con C₆₀ (22 %), **139a** (4 %) y los bisaductos **140a** (13 %) y **141a** de estructura no conocida por el momento. En el compuesto **140a** hay dos puentes imino [5,6]-abiertos vecinos. Los bisaductos **140** y **141** son los compuestos más polares (A, Esquema 49) que anteriormente no llegaron a aislarse. La estructura de **140** se estableció mediante las técnicas de RMN: ¹H, ¹³C, ¹⁵N y HMQC. Es el primer ejemplo de bisaductos de C₆₀ con sustituyentes orgánicos en posición *cis*-1.^{214a,215}

Para aclarar la formación regioselectiva de **140**, se trató una solución concentrada de **138e** con azidoacetato de metilo a temperatura ambiente. En esas condiciones únicamente se aisló el isómero **142e** (Esquema 51).



Esquema 51

La cicloadición 1,3-dipolar de metilazida al C₆₀ y la posterior extrusión de nitrógeno de la triazolina intermedia para dar el aducto aziridino, ha sido estudiada

215. I. Lamparath, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2257.

recientemente mediante métodos semiempíricos y de densidad funcional.²¹⁶ Los resultados obtenidos muestran que la adición tiene lugar en una unión entre dos anillos de seis eslabones conduciendo a la triazolina [6,6]-cerrada. La extrusión térmica de N₂ tiene lugar a través de un mecanismo concertado en el que la excisión del enlace simple N—N se produce antes que la ruptura del primer enlace C—N. La pérdida de nitrógeno ocurre simultáneamente a la formación del nuevo enlace C—N, de manera que los efectos estéricos del grupo que se pierde evitan la adición del sustituyente nitreno a la unión [6,6] inicial, y fuerzan la adición a la unión [5,6] adyacente.

En los aductos [5,6]-abierto, la estructura de 60 electrones π permanece intacta, mientras que en los monoaductos [6,6] se pierde parcialmente la conjugación (58 electrones π). Esto se refleja, por ejemplo, en los espectros de absorción electrónica y en el color de las disoluciones de estos dos tipos de compuestos.^{22,24} Los espectros de UV-Vis de los monoaductos [5,6] son similares a los del propio C₆₀, mientras que en los aductos [6,6] aparece, como característica, una señal de absorción a 430 nm. En cuanto a la electroquímica, los aductos [6,6] muestran, como tendencia general, un desplazamiento de las ondas de reducción a valores más negativos que el C₆₀. Por el contrario, los primeros estudios electroquímicos de derivados [5,6]-imínicos²¹³ indican que tienen una electroquímica muy similar a la del C₆₀, presentando menores valores de reducción que sus metanofullerenos análogos.

Rieker, Hirsch y col.,²¹⁷ en un estudio electroquímico posterior, compararon los potenciales de reducción de los aziridinofullerenos (**139e**), los azafulleroides (**138e** y dos azaderivados arilsustituídos) y los bisazafulleroides de estructura **140e**, encontrando diferencias significativas entre las distintas estructuras. Mientras que el aziridinofullereno **139e** mantiene prácticamente el mismo potencial de reducción que el C₆₀, aunque un poco desplazado a valores más negativos, el primer potencial de los azafulleroides es menos negativo que el del fullereno, reflejando así su mayor capacidad aceptora de electrones. En los VC se observa también una elevada influencia del sustituyente del puente de N en las propiedades redox. El primer potencial de reducción del compuesto **140e** es el que se encuentra desplazado a valores más negativos. A partir de la primera onda de reducción de este compuesto, las siguientes se desdoblán en dos, lo que pone de manifiesto su inestabilidad en este medio.

A partir del descubrimiento de esta reacción por Wudl y col.²¹³ se han sintetizado, caracterizado y estudiado las propiedades de numerosos

216. M. Cases, M. Duran, J. Mestres, N. Martín, M. Solà, *J. Org. Chem.*, **2000**, *en prensa*.

217. J. Zhou, A. Rieker, T. Grösser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 1.

iminofullerenos.^{218,219} Por ejemplo, cuando las azidas precursoras se encuentran sustituidas por grupos que dan lugar a enlaces de hidrógeno, pueden obtenerse azafulleroides anfifílicos capaces de formar capas moleculares estables en una interfase aire-agua,^{219a} o derivados que sirven como detectores de moléculas neutras como el metanol.^{219b}

Una vez establecido el mecanismo de la adición [1,3]-dipolar de la monoación de azidas al C₆₀, se comenzó el estudio de la bisación. En función de la naturaleza de las azidas precursoras, se han obtenido selectivamente tres regioisómeros de bisiminofullerenos (Figura 56). Wudl y col. han sintetizado el bisiminofullereno **140** por tratamiento de C₆₀ con alquil azidas.^{214a,220} La reacción de adición ocurre en dos enlaces [5,6] de una mitad acenafteno del fullereno. Otro tipo de bisiminofullereno (**143**), se ha obtenido por reacción de C₆₀ con una bisazida unida por un puente etileno o trimetileno.²²¹ Estas azidas se unen selectivamente a dos enlaces [5,6] de una unidad de fluoreno en el C₆₀. El tercer tipo de aducto, **144** (R=CO₂R'), fue publicado por Hirsch y col.^{215,222} En este caso, la adición tiene lugar en dos uniones [6,6] de una unidad de fenantreno; posteriormente se da un proceso de apertura de anillo. Es curioso que ninguno de estos procesos lleve de forma directa a la formación del bisimino[60]fullereno **145** (se cree que primero se forma **145** para luego dar lugar a **144**). Más recientemente, Hirsch y col. han estudiado la reacción de alcóxicarbonilazidas al C₆₀.²²² Además de **144** (R=CO₂R'), aislaron y caracterizaron seis de los otros siete bisimino[60]fullereno regioisómeros. Aunque **145** (R=CO₂Et) no se detectó en la reacción, el correspondiente bisimino[60]fullereno **145** (R=H) se aisló por tratamiento de **144** (R=CO₂Bu) con ácido trifluoroacético. Esto sugiere que el anillo del intermedio **145** (R=H) sufre una reacción de isomerización 2π→2σ. Parece ser, que la estabilidad relativa de **144** y **145** depende del sustituyente del nitrógeno.

218. C.J. Hawker, K.L. Wooley, J.M.J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 925.

219. Véase a modo de ejemplo: a) C.J. Hawker, P.M. Saville, J.W. White, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 3503; b) A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7091; c) A. Ikeda, C. Fukuhara, M. Kawaguchi, M. Numata, S. Shinkai, S.-G. Liu y L. Echegoyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 307.

220. J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science*, **1995**, 269, 1554.

221. a) L.-L. Shiu, K.-M. Chien, T.-Y. Liu, T.-I. Lin, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1159; b) C.K.-F. Shen, K.-M. Chien, C.-G. Juo, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 9242; c) G.-X. Dong, J.-S. Li, T.-H. Chan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1725.

222. G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 935.

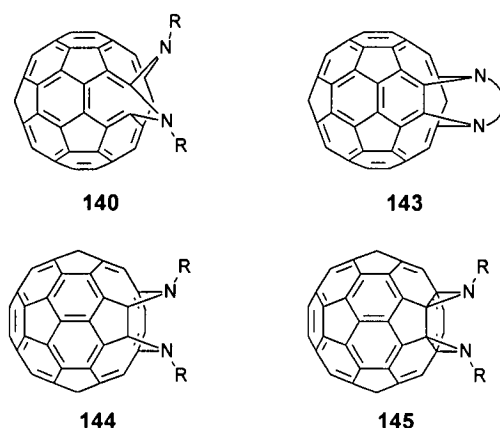


Figura 56

Partiendo de estos resultados, Luh y *col.*^{189a} han sintetizado de forma directa los 1,2,3,4-bisimino[60]fullerenos **146a** y **146b** y propuesto un mecanismo de adición en el que aparece como intermedio el 1,2,3,4-bis(triazolino)[60]fullereno **147** (Figura 57).

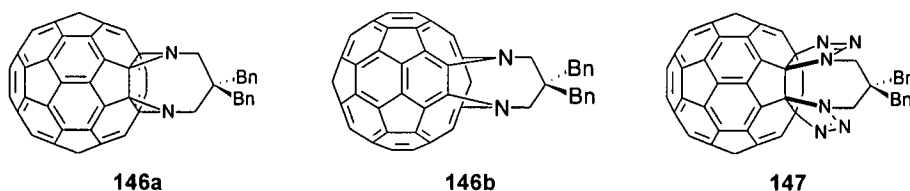


Figura 57

Estudios de espectrometría de masas han determinado que los 1,2-aziridinofullerenos $C_{60}NH$ dan lugar, por ionización química, a los azamono- y azadihidro fullerenos $C_{59}NH^+$ y $C_{59}NH_2^+$.²²³ Estudios similares de espectrometría de masas FAB de diversos bisiminofullerenos,^{210a,215} han demostrado que estos derivados son precursores del ion azafullereno $C_{59}N^+$. Por otro lado, la calefacción con ácido *p*-toluensulfónico, de butilaminoaductos del derivado de estructura **140** con los puentes imino protegidos por el grupo MEM (metoxietoximetilo), ha llevado a la síntesis de $(C_{59}N)_2$ en cantidades macroscópicas, así como al aislamiento de heteroaductos tipo $RC_{59}N$.²²⁴

223. J. Averdung, H. Luftmann, I. Schlachter, J. Mattay, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 6977.

224. B. Nuber, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1996**, 1421.

2.1.1.4.- Díadas y tríadas basadas en C₆₀ sintetizadas mediante reacciones de adición [1,3]-dipolar.

El diseño de nuevos organofullerenos que contienen unidades dadoras de electrones en su estructura, constituye un área de creciente interés en la química del C₆₀, debido a las interesantes propiedades optoelectrónicas que estos derivados podrían presentar. Los procesos de transferencia electrónica juegan un papel importante en un gran número de reacciones^{65a,i,225} químicas y biológicas. Por ello, se ha sintetizado una gran variedad de sistemas de tipo dador-espaciador-aceptor (D-s-A) con el fin de estudiar los mecanismos de transferencia electrónica *intramolecular*. Las estructuras D-s-A constituyen la base del desarrollo de la denominada “electrónica molecular”, el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales,⁶⁷ o la obtención de cromóforos moleculares con respuesta óptica no lineal.^{66,226} Las interacciones electrónicas en sistemas D-A *intramoleculares* han conducido recientemente a la obtención de compuestos orgánicos basados en un solo componente con propiedades semiconductoras.²²⁷

En este sentido, se han preparado una gran variedad de sistemas D-A basados en el C₆₀, con el fin de estudiar sus propiedades optoelectrónicas, y sus posibles aplicaciones tecnológicas.

Yoshida *y col.*²²⁸ han llevado a cabo la síntesis del aducto **148** mediante cicloaddición 1,3-dipolar de 1,3-difenilnitrilimina, generada *in situ* a partir de *N*-(α -clorobenciliden)-*N'*-fenilhidrazina. Este compuesto presenta una banda de transferencia electrónica en su espectro de absorción electrónica, que se desplaza a mayores longitudes de onda al aumentar la polaridad del disolvente (Figura 58).

225. J.P. Launay, “Molecular electronics” in *Granular nanoelectronics*, D. K. Ferry, Ed., Plenum Press; New York, 1991.

226. M.S. Wong, Ch. Bosshard, F. Pan, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 677.

227. a) A.W. Cordes, R.C. Haddon, R.T. Oakley, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, K.M. Young, N.M. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 582; b) N. Martín, J.L. Segura, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, A. Albert, F.H. Cano, J. Gancedo, C. Rovira, J. Veciana, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 3041.

228. Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 5372.

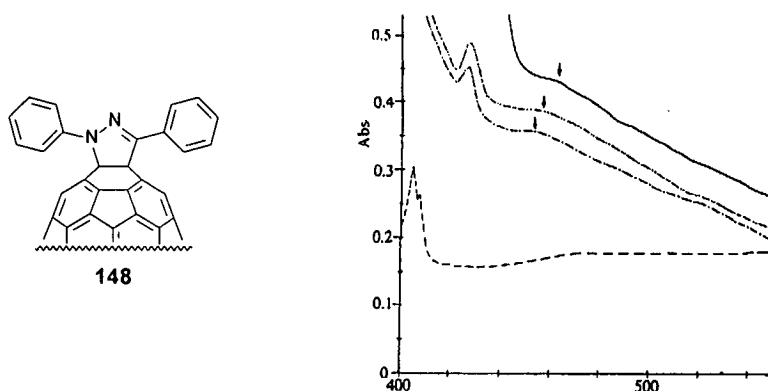


Figura 58. Espectro UV-Vis del compuesto **148**.

Esta transferencia de carga (TC) intramolecular se puede racionalizar atendiendo a la alta participación del anillo de pirazolina en el HOMO de la molécula calculado teóricamente. De este estudio se concluye que, en la TC *intramolecular*, el grupo N-fenilo interactúa más fuertemente con el esqueleto del C₆₀ que el grupo C-fenilo.²²⁸

Las posibles interacciones entre la subunidad de *N,N*-dimetilaniлина (DMA), típicamente dadora de electrones, y el C₆₀, se han estudiado en los compuestos **149** y **150**, que presentan distintos espaciadores entre dador y aceptor (Figura 59).^{229,230}

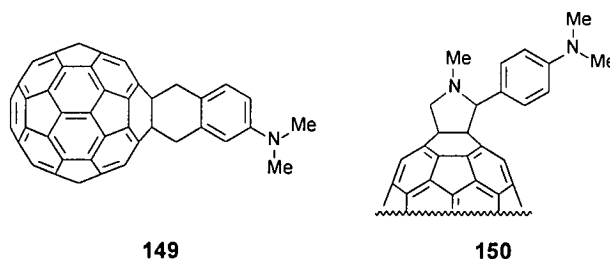


Figura 59. Aducto Diels-Alder (**149**) y fulleropirrolidina (**150**) con *N,N*-dimetilaniлина como fragmento dador.

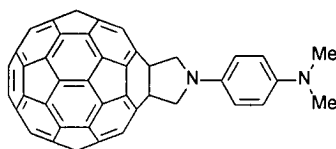
En ambos casos, se observa una desactivación de la fluorescencia en disolventes polares; es decir, los estados excitados de **149**²²⁹ y **150**²³⁰ se desactivan mediante un proceso de separación de cargas *intramolecular*. El estado de

229. Y. Nakamura, T. Minowa, Y. Hayashida, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 377.

230. R.M. Williams, J.M. Zwier, J.W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4093.

separación de cargas tiene, tanto en **149** como en **150**, un tiempo de vida muy pequeño (en la escala del subnanosegundo).

El hecho de que estos compuestos presenten una transferencia de carga fotoinducida (TCF) sólo en disolventes polares, ha llevado a sustituir el cromóforo DMA por otro con una mayor capacidad dadora como el TMPD (*N,N,N',N'*-tetrametil-*p*-fenilendiamina)^{51b} (Figura 60).

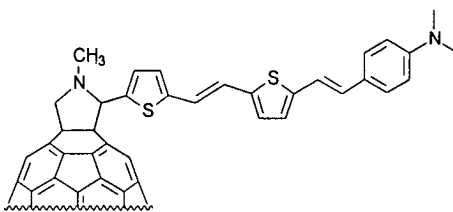


151

Figura 60

En este derivado, a diferencia de los anteriores (**149** y **150**), se observa una separación de cargas *intramolecular* independientemente de la polaridad del disolvente. Sin embargo, al igual que en ellos, el tiempo de vida del estado con separación de cargas está por debajo de la escala del nanosegundo en todos los disolventes estudiados.

Basándose en estos resultados y en el conocimiento de que los sistemas dimetilnilina-ditieniletlen sustituidos (DADTE) presentan altas susceptibilidades ópticas de segundo orden (ONL), Echegoyen y *col.*²³¹ han sintetizado la díada **152** (Figura 61). Como era de esperar, este compuesto se comporta como un sistema *push-pull* en el que el grupo C₆₀-pirrolidina actúa como un electroceptor débil.



152

Figura 61

231. S.-G. Liu, L. Shu, J. Rivera, H. Liu, J.-M. Raimundo, J. Roncali, A. Gorgues, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 4884.

Modificaciones en los sustituyentes de la pirrolidina han llevado a Nierengarten y col.²³² a la síntesis de un híbrido fullereno-oligofenilvinileno que puede ser utilizado en la construcción de sistemas de conversión de energía solar (Figura 62).

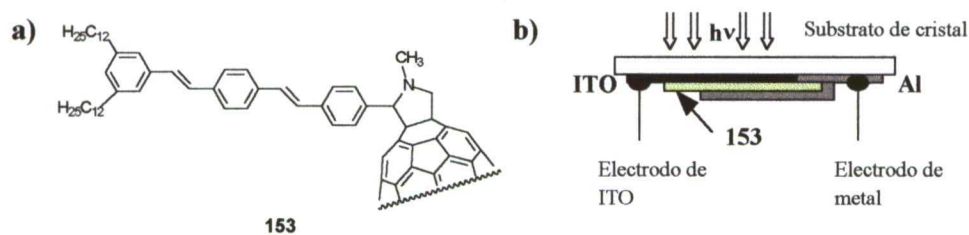


Figura 62. a) Estructura de la díada **153**; b) Diseño de una célula fotovoltaica en la que se encuentra incluida la nueva díada.

Las medidas preliminares de luminiscencia muestran una fuerte desactivación en **153** de la fluorescencia del oligofenilvinileno. Esta díada fue introducida en una célula fotovoltaica. El nuevo dispositivo, bajo la luz, presenta un claro comportamiento fotovoltaico, con un voltaje de apertura de circuito de 0,46 V y una densidad de corriente, correspondiente a una eficiencia del 0,01 %, de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Posteriormente, el mismo grupo de investigación sintetizó una molécula de estructura similar pero con dos grupos oligofenilvinileno (OFV).²³³ Los estudios fotofísicos de este compuesto en disolución muestran que la díada se comporta como un dispositivo multicomponente en el que la unidad de C_{60} es el receptor de la energía de excitación. En este sistema, se produce una transferencia energética, y no electrónica, desde la subunidad OFV al fullereno.

Simultáneamente a los trabajos de Nierengarten, nuestro grupo de investigación en colaboración con el Prof. Guldi de la Universidad de Notre Dame, ha sintetizado y estudiado las propiedades fotofísicas de otros oligómeros π -conjugados. Así, en dos nuevas series de díadas de oligo(naftilvinileno)- C_{60} (**154**, **155**), una de ellas dendrímica,²³⁴ se ha demostrado la competencia entre un proceso dominante de transferencia de energía singlete-singlete y otro de

232. a) J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chem. Commun.*, **1999**, 617; b) J.-F. Nierengarten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7467.

233. N. Armaroli, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **2000**, 599.

234. a) J.L. Segura, R. Gómez, N. Martín, Ch. Luo, D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 701; b) J.L. Segura, R. Gómez, N. Martín, Ch. Luo, A. Swartz, D.M. Guldi, *Org. Lett.*, **2000**, enviado.

transferencia electrónica (Figura 63). De acuerdo con esta observación, la termodinámica de los sistemas estudiados predice una transferencia de energía altamente exérgica ($-\Delta G^\circ$ ca. 1,25 eV) y una reacción de transferencia electrónica menos exérgica ($-\Delta G^\circ$ ca. 1,0 eV). Las medidas fotofísicas muestran que, aumentando la polaridad del disolvente, disminuye la energía del par radical de cargas separadas y aumenta la eficiencia del proceso de transferencia electrónica.

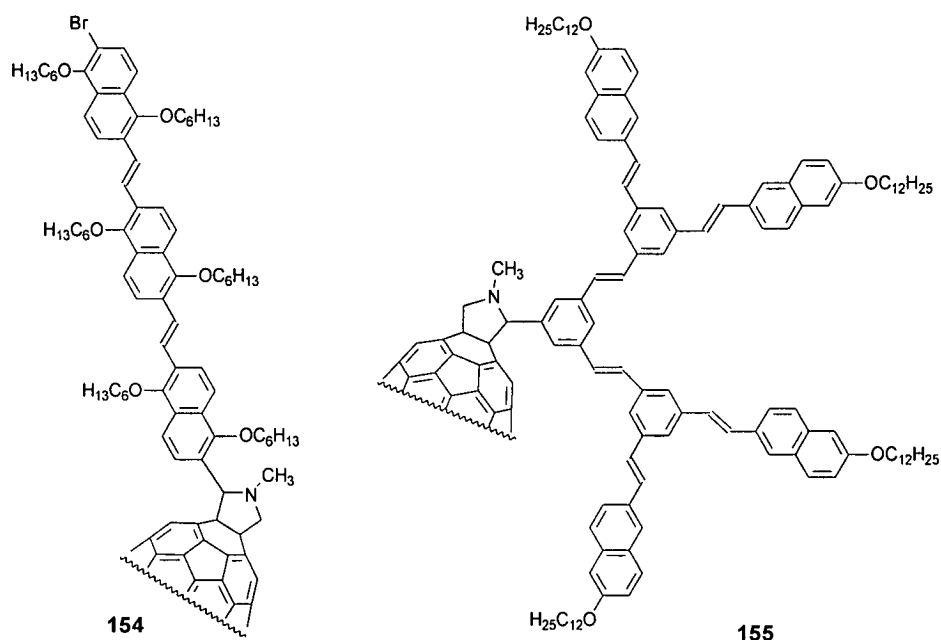


Figura 63

Sakata, Otsubo y *col.*²³⁵ han prepararon también una prometedora célula fotovoltaica, utilizando como fragmento dador, cadenas de cuatro u ocho subunidades de tiofeno.

Uno de los dadores más interesantes que puede unirse al esqueleto del C_{60} es el tetratíafulvaleno (TTF). Prato y *col.*,^{60b} junto con Martín y *col.*,⁷⁹ fueron los primeros en preparar, simultáneamente, un aducto C_{60} -TTF (**156a**) en el que la unidad de TTF se encuentra unida al fullereno mediante un anillo de pirrolidina (Figura 64).

235. a) D. Hirayama, T. Yamashiro, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, H. Norieda, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **2000**, 570; b) T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, *Chem. Lett.*, **1999**, 443.

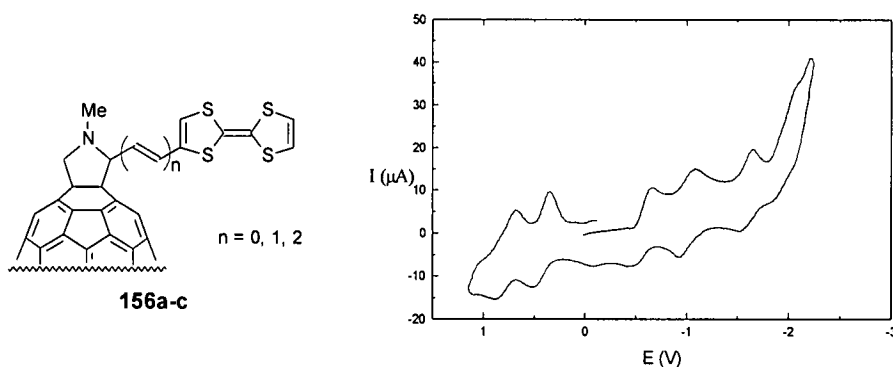


Figura 64. Estructura y voltamperometría cíclica del compuesto **156a**. Condiciones CV: 200 mV/s, tolueno/MeCN (4:1, v/v), temperatura ambiente y $Bu_4N^+ClO_4^-$ como electrolito soporte.

Como la naturaleza y longitud del espaciador que conecta las unidades dadora y aceptora es sabido que ejerce una fuerte influencia en la eficiencia del proceso de transferencia electrónica *intramolecular*,²³⁶ Martín y *col.*⁸⁰ han sintetizado nuevas díadas en las que, ambas subunidades están conectadas a través de uno (**156b**) o dos (**156c**) grupos vinilo (Figura 64). El estudio electroquímico de las díadas revela que, a pesar del espaciador, presentan un comportamiento muy similar. Sus VC muestran cuatro ondas de reducción (correspondientes al C_{60}) y dos ondas de oxidación (TTF). Cálculos semiempíricos a nivel PM3 indican una configuración en la que el fragmento de TTF y el espaciador se desvían de la planaridad, pero mantienen una energía similar a la calculada para la estructura plana.

Estudios de fluorescencia y espectroscopía de absorción transitoria a intervalos de tiempo (Figura 65) revelan que el estado excitado singlete del C_{60} en las díadas **156**, mediante una rápida transferencia electrónica *intramolecular*, da lugar a un par radical de cargas separadas ($C_{60}^{\cdot-}-TTF^{\cdot+}$) de corta vida.⁸⁰ Este resultado puede ser debido a la corta distancia entre dador y aceptor en **156a** y al fuerte acoplamiento, inducido por los espaciadores vinílicos, en **156b,c**. La transferencia electrónica que da lugar a la recombinación de cargas transcurre principalmente *vía* formación del estado excitado triplete del C_{60} , a diferencia de lo que generalmente ocurre en las díadas C_{60} -ferroceno y C_{60} -porfirina, en los que la recombinación de carga conduce directamente al estado fundamental.

236. a) V. Balzani, en *Supramolecular Photochemistry*, D. Riedel; Dordrech, The Netherlands, 1987; b) D. Gust, T.A. Moore, *Photoinduced Electron Transfer*, J. Mattay, Ed.; Spinger: Berlín, 1991, vol III; c) F.L. Carter, *Molecular Electronics Devices*, Marcel Dekker: New York, 1987.

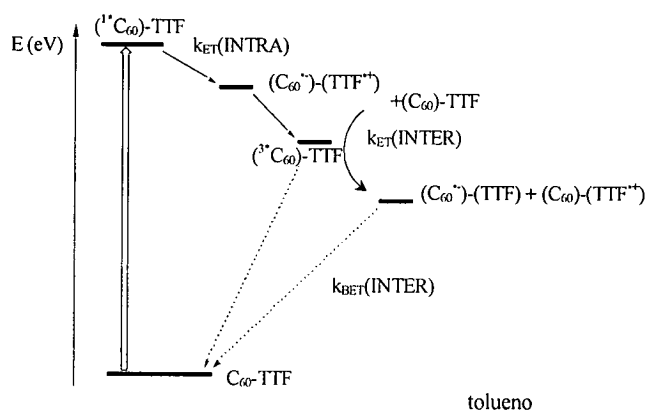


Figura 65. Estudio de la TCF para las diadas 156a-c.

El mismo grupo de investigación ha sintetizado recientemente nuevas fulleropirrolidinas D-A en las que la unidad dadora es un TTF π -extendido^{60c} (Figura 66).

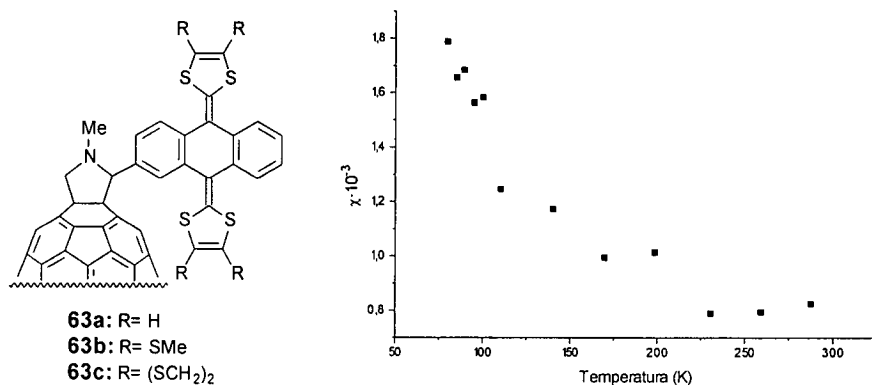


Figura 66. Variación de χ_m frente a la temperatura para el compuesto 63a.

Aunque no se observan interacciones de TC en disolución, los cálculos teóricos de la geometría molecular permiten predecir interacciones *intermoleculares* en estado sólido. De acuerdo con esta predicción, la susceptibilidad magnética confirma claramente un comportamiento paramagnético en estado sólido (Figura 66). De hecho, las medidas de conductividad eléctrica llevadas a cabo para el compuesto **63a** muestran un valor considerable ($\sigma_{\pi} = 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) para un compuesto orgánico monocomponente basado en C₆₀.^{60c}

Como en el caso anterior, se han sintetizado las díadas que, manteniendo las mismas subunidades dadora y aceptora, se encuentran separadas por un espaciador vinílico.²³⁷ En su espectro electrónico aparece una banda de absorción alrededor de 440 nm, correspondiente al dador,^{82a,238} que impide la observación de la banda alrededor de 430 nm de los dihidrofullerenos. En comparación con la serie anterior (63a-c), no se observa influencia del espaciador en el comportamiento electroquímico. Cálculos teóricos predicen una estructura distorsionada para el dador y una mayor estabilidad del isómero *trans* con los dos anillos de 1,3-ditiohacia arriba. Las medidas de fluorescencia y espectroscopía de absorción transitoria a intervalos de tiempo, indican una rápida desactivación del estado excitado singlete del fullereno.

Con el mismo tipo de TTFs π -extendidos, las díadas 65a,b y 66a,b (Figura 67),⁸⁵ sintetizadas por cicloadición 1,3-dipolar de diazocompuestos, presentan tiempos de vida del estado de carga separado en el rango de varios cientos de nanosegundos en PhCN desoxigenado y ligeramente menores en CH₂Cl₂. Estos tiempos, sorprendentemente elevados, se relacionan con el aumento en la estabilidad del par C₆₀⁻-TTF(π -extendido)⁺ debido a la ganancia de aromaticidad y planaridad en el dador. Como consecuencia, la recombinación de carga en estos casos requiere una mayor energía de activación que el mismo proceso en díadas C₆₀-TTF y C₆₀-ZnTPP.

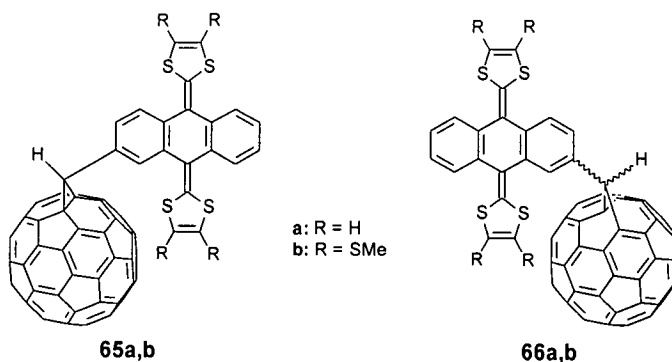


Figura 67

237. M.A. Herranz, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, D.M. Guldi, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 599, 2.
238. a) M.R. Bryce, A.J. Moore, M. Hasan, G.J. Ashwell, A.T. Fraser, W. Clegg, M.B. Hursthouse, A.I. Karaulov, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1450; b) M.R. Bryce, A.J. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 157; c) Ch. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 570; d) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, C. Fernández, *Synth. Met.*, **1995**, 78, 137; e) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **1996**, 62, 870; f) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1268.

Prato y col. han estudiado los sistemas D-s-A en los que el ferroceno (Fc) actúa como unidad dadora.^{57b,60b} Los datos de voltamperometría cíclica y UV-Vis de estos derivados no revelan la existencia de interacciones de TC en disolución (Figura 68).

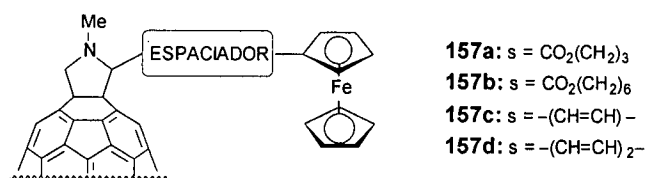
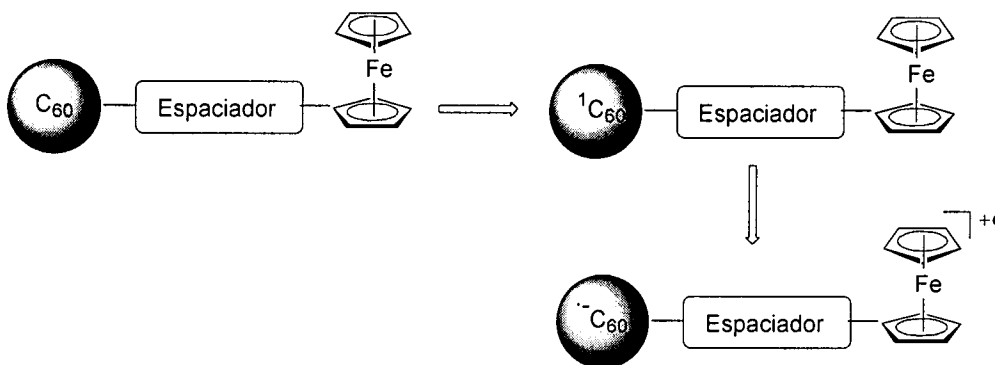


Figura 68. Díadas C₆₀-Fc con diferentes espaciadores.

El estudio de los espectros de fluorescencia de estos sistemas muestra, en todos los casos, una TCF desde el estado excitado singlete del C₆₀ (Esquema 52). Mientras que las díadas con un espaciador insaturado rígido (**157c** y **157d**) experimentan una rápida recombinación de carga, el espaciador hidrocarbonado saturado en **157a** y **157b** estabiliza un estado de cargas separadas con tiempos de vida altos ($\tau_{1/2} = 1,8 \mu\text{s}$ para **157a** y $\tau_{1/2} = 2,5 \mu\text{s}$ para **157b**).^{57b}



Esquema 52. Fotoexcitación y separación de cargas en la díada C₆₀-s-Fc.

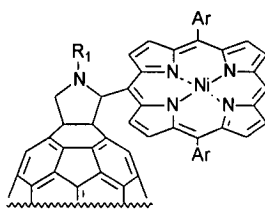
El anillo de porfirina es uno de los más empleados como dador de electrones en el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales. Las díadas C₆₀-porfirina experimentan procesos de transferencia de carga fotoinducida y han sido empleadas con éxito en la formación de monocapas de C₆₀ sobre superficies de oro que generan fotocorriente bajo irradiación,²³⁹ demostrando así el interés de estos

239. a) T. Akiyama, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1994**, 1447; b) T. Akiyama, H. Imahori, A. Ajawako, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 907.

sistemas como materiales fotoactivos.^{52a} Para la formación de capas bien definidas de C₆₀ por adsorción sobre superficies de oro también se han utilizado fulleropirrolidinas funcionalizadas con un tiol.²⁴⁰

La fotoexcitación de la porfirina en estas díadas se puede producir por dos procesos competitivos. El primero, es la transferencia de energía, en la que la porfirina transfiere su excitación al C₆₀, generando un estado excitado singlete del C₆₀ de vida corta. Un rápido cruce *intersistémico* conduce al estado excitado triplete del C₆₀ (de vida más larga) que, de nuevo por transferencia de energía, genera oxígeno singlete con un rendimiento cuántico cercano a la unidad. El otro proceso competitivo es la separación de cargas (SC); en él, la transferencia electrónica (TE) da lugar a un par radical que normalmente retorna al estado fundamental por recombinación de cargas (RC), aunque ocasionalmente pase por la formación de fullereno triplete.

Sakata *y col.*^{52d} sintetizaron el aducto **158** mediante cicloadición 1,3-dipolar de un iluro de azometino al C₆₀ (Figura 69).



158: Ar = 3,5-(Bu^t)₂C₆H₃

Figura 69

El espectro de absorción electrónica de esta molécula muestra la existencia de una interacción significativa entre los dos cromóforos. Sin embargo, no se observan bandas de transferencia de carga en su estado fundamental. Las variaciones en los espectros UV-Vis y en la voltamperometría cíclica de las díadas, con relación a las unidades independientes, pueden deberse al solapamiento entre orbitales *p_z* del C₆₀ y de la porfirina.^{52d}

Reed *y col.* han estudiado las propiedades electrónicas y fotoquímicas de las díadas **159a** y **159b**^{52c,241} (Figura 70).

240. X. Shi, W.B. Caldwell, K. Chen, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11598.

241. D. Kuciauskas, S. Lin, G.R. Seely, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, Ch.A. Reed, P. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15926.

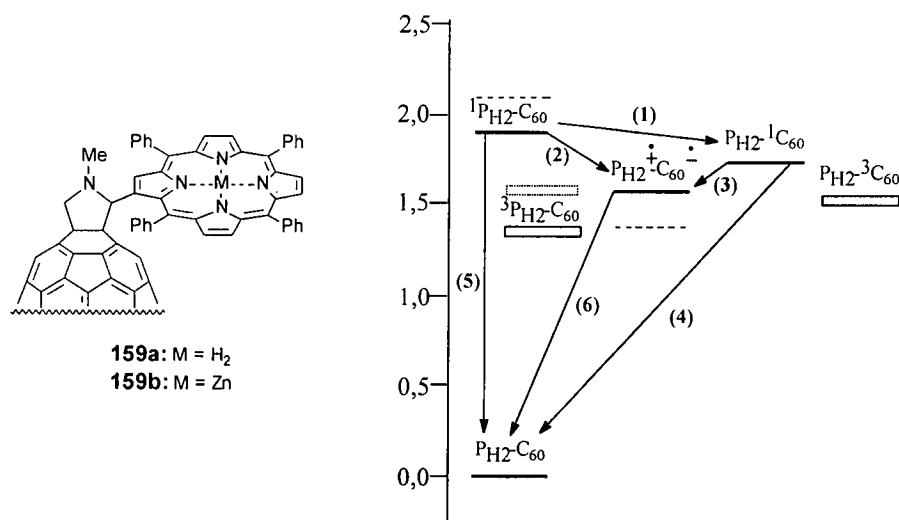


Figura 70. Estados y caminos de interconversión para la díada **159a**. Las líneas discontinuas indican las energías de los correspondientes estados para la díada de zinc **159b**. Los rectángulos huecos representan los niveles de energía triplete.

Los espectros UV-Vis de estos sistemas muestran una débil interacción electrónica entre ambos cromóforos.^{52c} El estudio fotofísico de estos derivados pone de manifiesto que ambas díadas experimentan, en disolventes polares, una rápida TCF para dar estados con separación de cargas con tiempos de vida de 290 ps para **159a** y 50 ps para **159b**.²⁴¹ Como se puede ver en el diagrama (Figura 70), la desactivación del primer estado excitado singlete de la porfirina puede producirse por dos caminos: mediante transferencia de energía (1) y por transferencia electrónica (2). Como el estado excitado singlete del C₆₀ se desactiva también mediante transferencia electrónica (3), el resultado global es que el estado con cargas separadas se produce con un rendimiento cuántico próximo a la unidad.

Después de haber probado que el fullereno acelera los procesos de separación de carga fotoinducida (SCF) y ralentiza los de recombinación (RC) debido a su baja energía de reorganización,^{38a,52e} Sakata, Imahori y *col.* han estudiado la influencia de la naturaleza del espaciador en este tipo de sistemas²⁴² (Figura 71). Sintetizan, por primera vez, una díada de porfirina-C₆₀ con una unidad de acetileno como espaciador (**160**). La velocidad del proceso de SCF de **160** es tres veces mayor que la de la misma díada con un espaciador amídico (**161**).²⁴³ Esta

242. K. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 895.

243. H. Imahori, Y. Tanaka, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1993**, 1215.

aceleración puede explicarse en función del fuerte acoplamiento electrónico, *via* acetileno, entre la porfirina y el C₆₀.

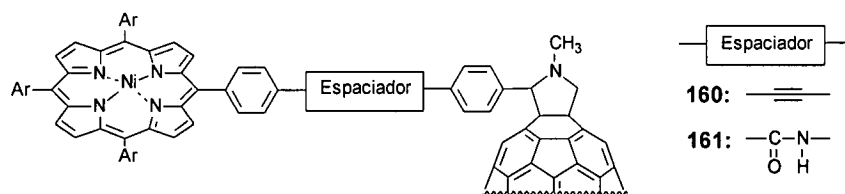


Figura 71

La investigación de las propiedades fotofísicas de sistemas híbridos porfirina-C₆₀ unidos covalentemente, ha llevado a su aplicación en el diseño de agentes de terapia fotodinámica²⁴⁴ y en la mimetización de centros de reacción fotosintéticos. Por esta razón numerosos grupos han introducido este tipo de díadas en sistemas orgánicos naturales. Así, Schuster y *col.*²⁴⁵ han sintetizado diversas díadas C₆₀-porfirina unidas por un esteroide (**162**, Figura 72). En estas estructuras, al ser el espaciador rígido, se excluyen las interacciones a través del espacio.

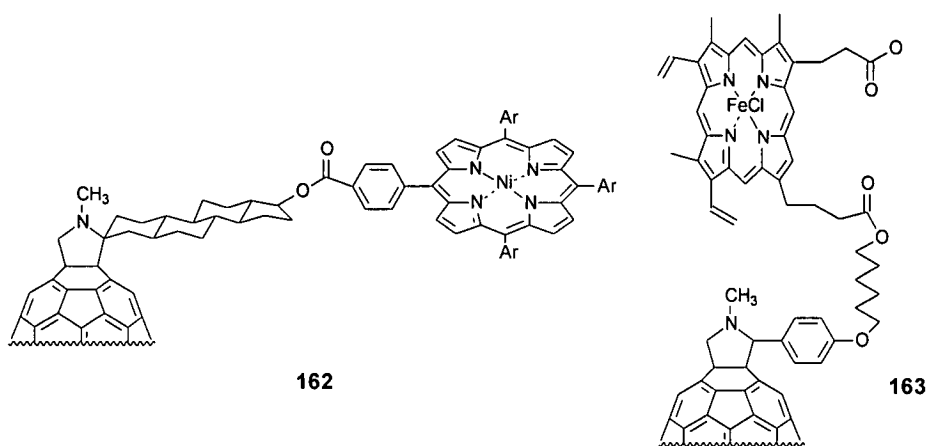


Figura 72

Más recientemente, Nakashima y *col.*²⁴⁶ han construido una mioglobina modificada con C₆₀ (C₆₀-Mb) (**163**, Figura 72) en la que el grupo prostético

244. Y. Tabata, Y. Murakami, Y. Ikada, *Jpn. Cancer. Res.*, **1997**, 88, 1108.

245. R. Fong II, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 729.

246. H. Murakami, Y. Okusa, S. Kiyonaka, I. Hamachi, S. Shinkai, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **2000**, 46.

consiste en un fullereno conjugado con una hemoporfirina. La nueva proteína mantiene las características fundamentales de la proteína nativa, a excepción de la constante de autooxidación, que es mayor al introducir el fullereno.

Otro tipo de moléculas dadoras que se han unido al C₆₀, han sido ftalocianinas (164, Figura 73)²⁴⁷ y clorinas.²⁴⁸

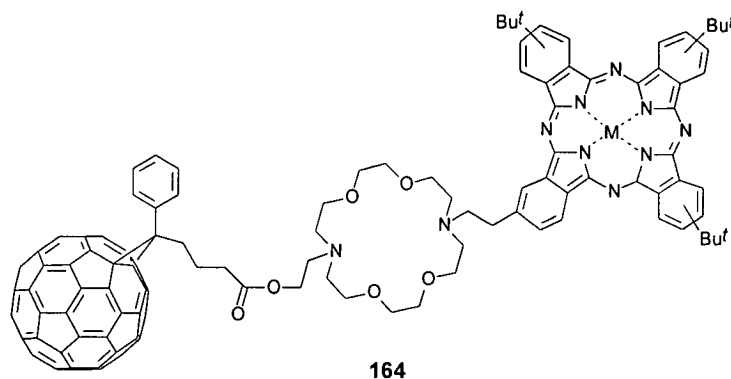


Figura 73

Gust y col.⁵⁶ han estudiado el comportamiento fotofísico del derivado 165, en el que un polieno carotenoides se encuentra unido al C₆₀ (Figura 74). En este compuesto, el estado excitado singlete de menor energía del C₆₀ se desactiva mediante transferencia electrónica desde la unidad de caroteno, generando el estado de cargas separadas (Car^{•+}-C₆₀^{•-}).

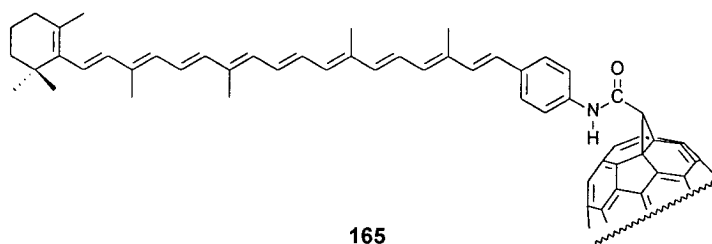


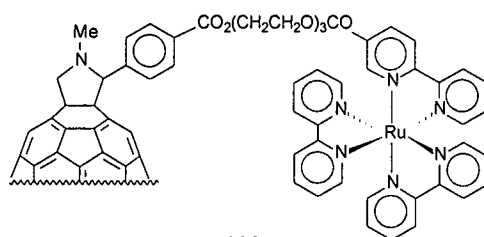
Figura 74

247. A. Sastre, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Doan, B.J. Schwart, F. Wudl, L. Echegoyen, J. Rivera, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1807.

248. a) J. Helaja, A.Y. Tauber, Y. Abel, N.V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, I. Kilpeläinen, P.H. Hynninen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 2403; b) N.V. Tkachenko, L. Rantala, A.Y. Tauber, J. Helaja, P.H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9378.

Finalmente, dentro de los sistemas D-A basados en C_{60} , se han estudiado derivados en los que el [60]fullereno se encuentra unido covalentemente a un complejo de un metal de transición (Ru^{II})^{55,127,249} (Figura 75).

Los complejos de tris(2,2'-bipiridina)rutenio(II) son compuestos fotoactivos bien conocidos, capaces de originar transferencias de energía en los estados excitados^{55,249} (Figura 75).

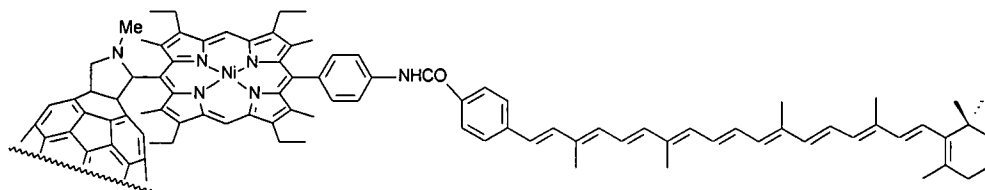


166

Figura 75

El estudio de los espectros de luminiscencia de **166** revela un proceso de TCF, tanto en disolución como en estado sólido. Asimismo, el espectro de EPR (irradiando la muestra con luz) del complejo **166** presenta señales asociadas con el estado de cargas separadas ($D^{*+}-A^{*-}$). Este estado “par iónico” tiene un tiempo de vida relativamente alto (del orden de milisegundos a 80 K).⁵⁵

Una estrategia adicional para optimizar los procesos fotosintéticos artificiales es utilizar fullerenos con pequeñas energías de reorganización (λ), en triadas que den lugar a TE en cascada. Gust y *col.*⁶² han publicado la síntesis y el estudio fotofísico del sistema fotodinámico caroteno-porfirina- C_{60} que vemos en la Figura 76.



167

C_{60} -Porfirina(P)-Caroteno(C)

Figura 76

249. M. Maggini, A. Donó, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 845.

Este sistema experimenta TCF, no sólo en disolución a temperatura ambiente, sino también en cristalizado en tetrahidrofurano a 77 K, para dar lugar al estado $C-P^{*+}-C_{60}^{-}$. Este estado de cargas separadas, de vida larga, se desactiva por recombinación del par radical, para dar el estado triplete del carotenoide, en lugar del estado fundamental.²⁵⁰

La generación de un estado de vida larga mediante transferencia de carga fotoinducida, el comportamiento de TC a baja temperatura y la formación de un estado triplete por recombinación de cargas, son fenómenos previamente observados en centros de reacción fotosintéticos.⁶²

Paralelamente, Okada, Sakata y *col.*²⁵¹ han publicado una tríada porfirina(Zn)-imida- C_{60} (Figura 77). Los rendimientos cuánticos (0,46-0,17) y los tiempos de vida (170-1,3 ns, respectivamente) del estado de separación de carga para las diádas **167** y **168**, no son buenos en comparación con los de las tríadas, tétradas y péntadas convencionales.²⁵²

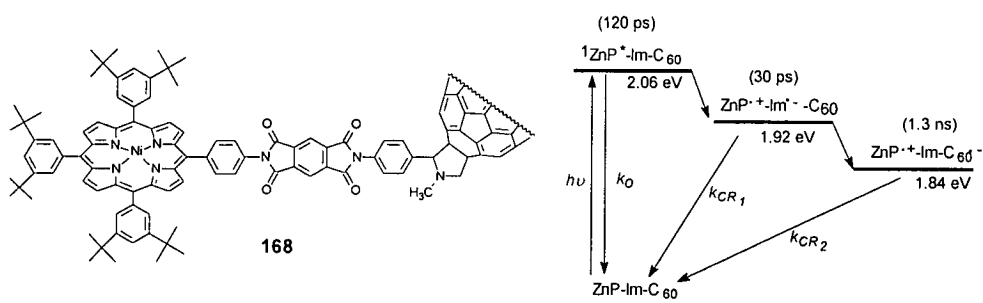


Figura 77. Diagrama de energías de los procesos de desactivación del estado singlete de la porfirina de la tríada **168** en dioxano.

En 1999, el mismo grupo de investigación sintetizó una tríada ferroceno-porfirina- C_{60} (Figura 78).²⁵³ Los valores de rendimiento cuántico (0,65) y de tiempo de vida del estado de cargas separadas (7,5 μ s en benzonitrilo) son muy adecuados para su aplicación en sistemas de conversión de energía solar.

250. D. Carbonera, M. Di Valentin, C. Corvaja, G. Agostini, G. Giacometti, P.A. Lidell, D. Kaciuskas, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4398.

251. H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2626.

252. a) M.R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 435; b) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 198.

253. M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, K. Yamada, H. Yamada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 721.

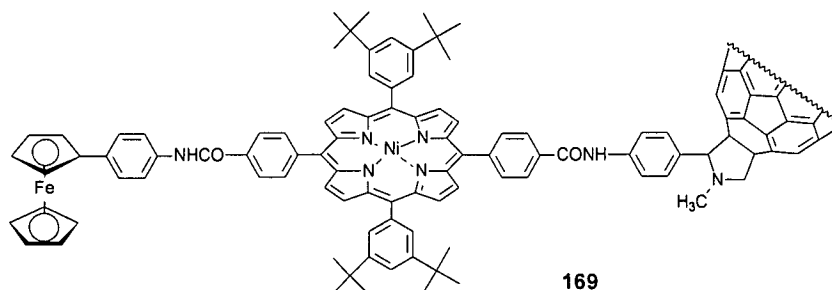


Figura 78

Esta estructura (**169**) se ha utilizado para formar monocapas sobre electrodos de oro, con el fin de mimetizar los procesos de transferencia electrónica fotosintética.²⁵⁴ Las tríadas se empaquetan con una orientación prácticamente perpendicular a la superficie de oro. Las células fotosintéticas artificiales creadas con esta tríada, para la que se ha propuesto un mecanismo de TE en cascada similar al de la Figura 77, muestra una elevada eficiencia cuántica (20-25%).²⁵⁵ Este resultado indica que el C₆₀ actúa como un excelente aceptor así como un mediador electrónico en membranas fotosintéticas artificiales.

Imahori, Sakata y *col.*²⁵⁶ han descrito también la síntesis y las propiedades fotofísicas de la tríada **170** (Figura 79), formada por una porfirina complejada con Zn, otra libre y C₆₀. La absorción debido a los cromóforos porfirínicos es mucho mayor que la del C₆₀, lo que implica que, en este caso, la subunidad formada por las porfirinas es mejor colectora de luz.

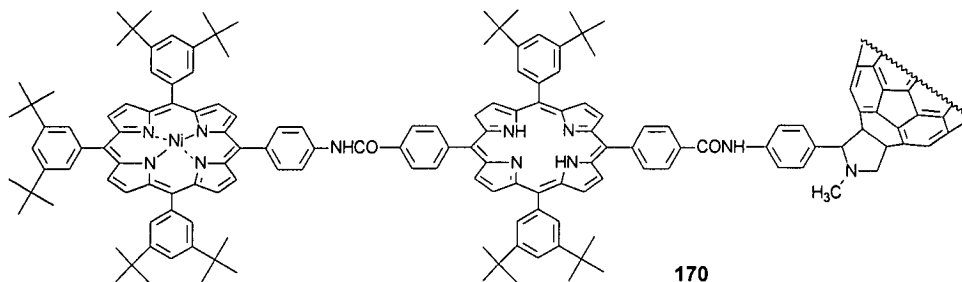


Figura 79

254. a) H. Imahori, Y. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 1165; b) C. Luo, D.M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6535.

255. H. Imahori, Y. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2099.

256. K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 625.

Por último, Martín, Guldi y *col.*^{60d} han llevado a cabo la síntesis de un nuevo tipo de tríadas (Figura 80) formadas por un sistema de fulleropirrolidina, en cuyo anillo se anclan dos unidades dadoras (171, 172a,b), o una unidad dadora y otra aceptora de electrones (173, 174).

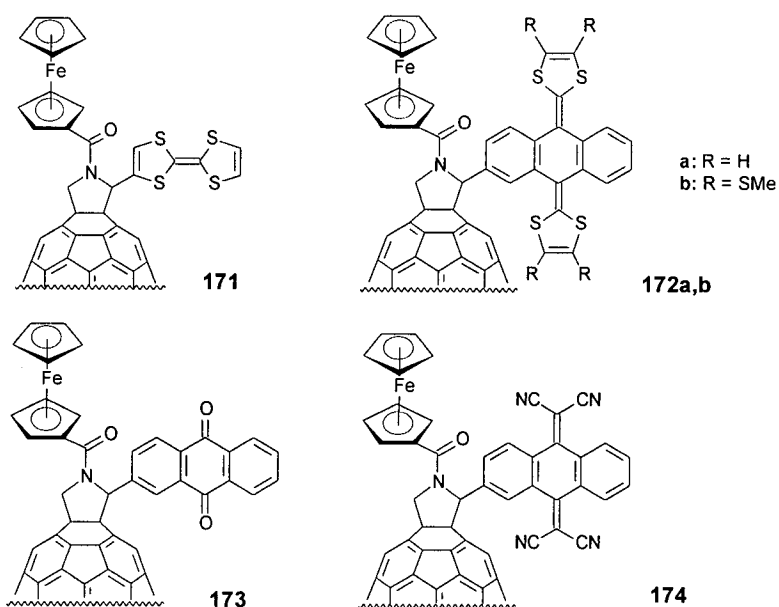


Figura 80

En las medidas de VC de estas tríadas se encontraron indicios de interacción electrónica entre las unidades electroactivas (Figura 81). Las tríadas que tienen como subunidades dadoras TTF y Fc (171) o TTF π -extendido y Fc (172a,b) presentan potenciales de reducción desplazados catódicamente en comparación con el fullereno. A diferencia de éstos, los primeros potenciales de reducción de las tríadas con subunidades aceptoras (173 y 174) son similares a los del propio C₆₀, lo que se ha justificado por la combinación del efecto del grupo carbonilo sobre el nitrógeno de la pirrolidina y el efecto electrónico del aceptor AQ o TCAQ.

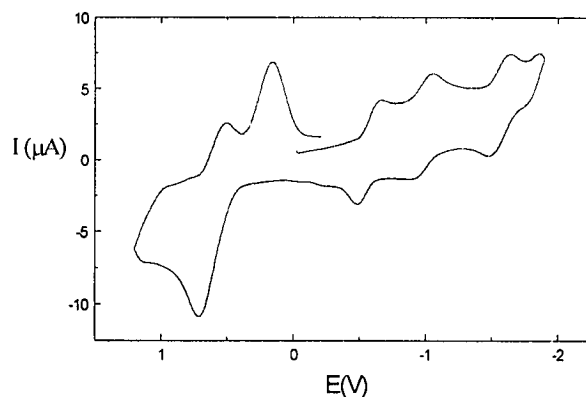


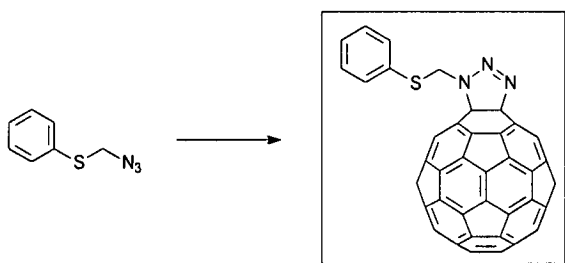
Figura 81. Voltamperometría cíclica del compuesto **172b**.

Los experimentos de fluorescencia y espectroscopía de absorción transitoria a intervalos de tiempo, revelan procesos de transferencia electrónica (TE) *intramolecular* en **171** y **172a,b** desde el potente dador de electrones (*i.e.*, TTF o TTF π -extendido) al estado excitado singlete del fullereno, más que desde el ferroceno. No se observa evidencia de una TE posterior desde el Fc al catión radical TTF^{•+} o TTF^{•+} π -extendido, debido al desfavorable cambio de energía libre asociado a este proceso. Por el contrario, los tiempos de vida de los singletes en **173** y **174**, revelan que sólo se produce reacción entre el Fc como dador y el C₆₀ como aceptor.

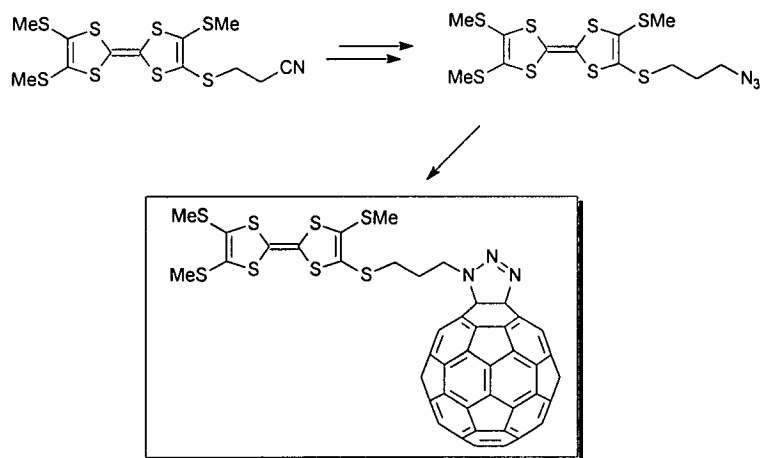
2.2. Exposición y Discusión de Resultados

Resumen Gráfico

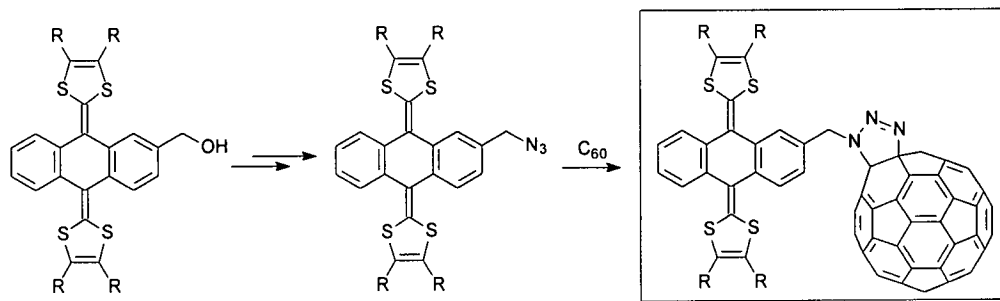
Síntesis del sistema de referencia 3'-[feniltiometil]triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno



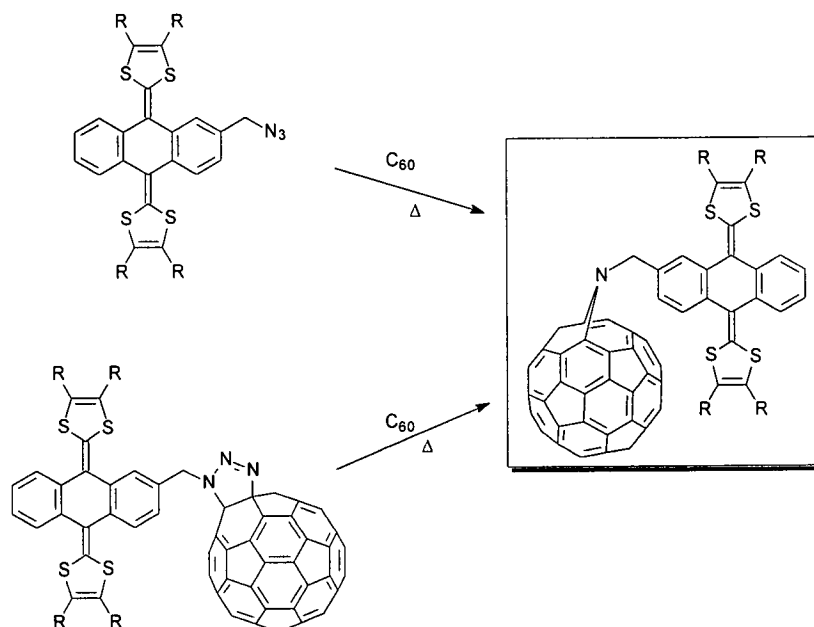
Síntesis de díadas de triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno y TTF



Síntesis de díadas de triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno y TTFs π -extendidos



Síntesis de azafulleroides por reacción directa de alquil azidas con C₆₀, o por extrusión térmica de nitrógeno a partir de fullerotriazolinas



Una aproximación al diseño de materiales adecuados para el desarrollo de sistemas fotosintéticos artificiales o de dispositivos electrónicos moleculares, es la obtención de compuestos con fragmentos fuertemente electrodoadores, unidos a un potente electroceptor como puede ser el C_{60} .^{47,67,252} Por tanto, una gran variedad de sistemas C_{60} -dador se han sintetizado en la búsqueda de procesos de transferencia electrónica fotoinducida de potenciales aplicaciones optoelectrónicas.⁵⁰

A pesar del interés general en mejorar la capacidad de las subunidades electroceptoras, las fullerotriazolinas no han sido todavía utilizadas como elementos constituyentes de díadas dador-aceptor.

Las fullerotriazolinas forman una rara clase de derivados de fullereno que son intermedios lábiles en la reacción de C_{60} con azidas.²¹³ Como intermedios, son interesantes como precursores, por extrusión térmica de nitrógeno, de azafulleroides (aductos [5,6]-abiertos) y fulleroaziridinas (aductos [6,6]-cerrados).^{214a,222} Además, derivados bisazafulleroides han sido convertidos, eficientemente, en heterofullerenos de nitrógeno $(C_{59}N)_2$ y $C_{59}NH$.^{215,220,224}

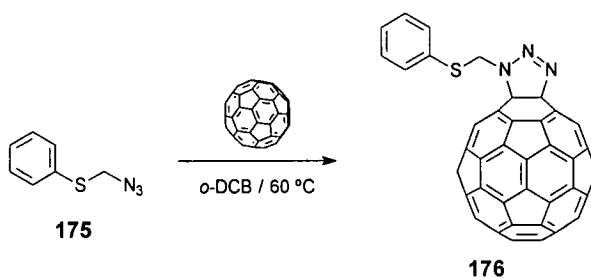
En este Capítulo, se presenta la síntesis y el estudio de las propiedades electroquímicas y fotofísicas de dos tipos de díadas dador-aceptor basadas en fullerotriazolinas. En el primero de ellos, la subunidad dadora se trata de un TTF funcionalizado, mientras que en el segundo, hemos optado por TTFs π -extendidos.

2.2.1.- SÍNTESIS DE 3-[FENILTOMETIL]TRIAZOLINO[4',5':1,2]-1,2-DIHI-DRO[60]FULLERENO.

En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de una fullerotriazolina (**176**) equipada con un resto no electroactivo, como es el grupo fenilo, como sistema de referencia, tanto para el estudio electroquímico como fotofísico.

La síntesis de la triazolina **176** se llevó a cabo según la metodología general descrita en la literatura para la reacción de azidas con C_{60} .²¹⁴

A una disolución caliente (60 °C) de [60]fullereno en *o*-DCB anhidro, bajo atmósfera inerte, se le añade, una solución de la azida **175**. Después de agitarse toda la noche, se añade hexano y el precipitado formado se centrifuga (Esquema 53).



Esquema 53

La triazolina se purifica por cromatografía en columna de sílica gel, usando ciclohexano/tolueno 1/1 como eluyente. Después de centrifugar el producto sucesivas veces con hexano, metanol y éter, se obtiene **176** como un sólido marrón con un rendimiento del 22% (57% basado en el C_{60} recuperado)

La caracterización se realizó por las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales.

En el espectro de IRTF aparece una banda a 528 cm^{-1} , correspondiente a la subunidad de C_{60} . En su espectro UV-Vis puede apreciarse la banda a 428 nm característica de dihidrofullerenos (Figura 82).

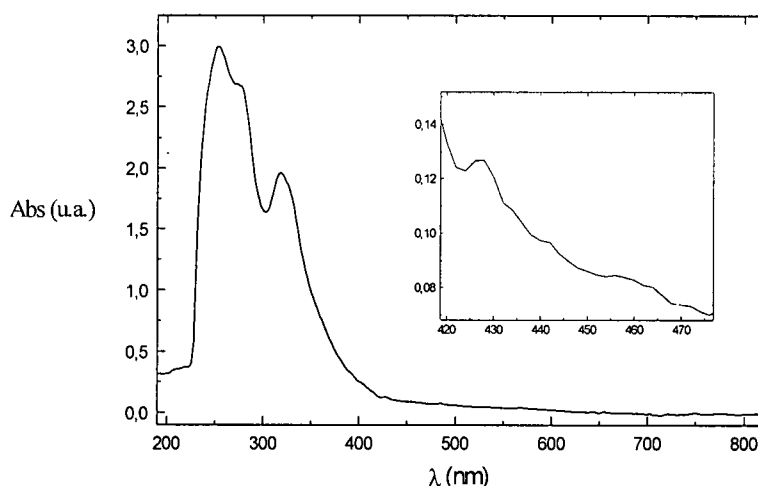


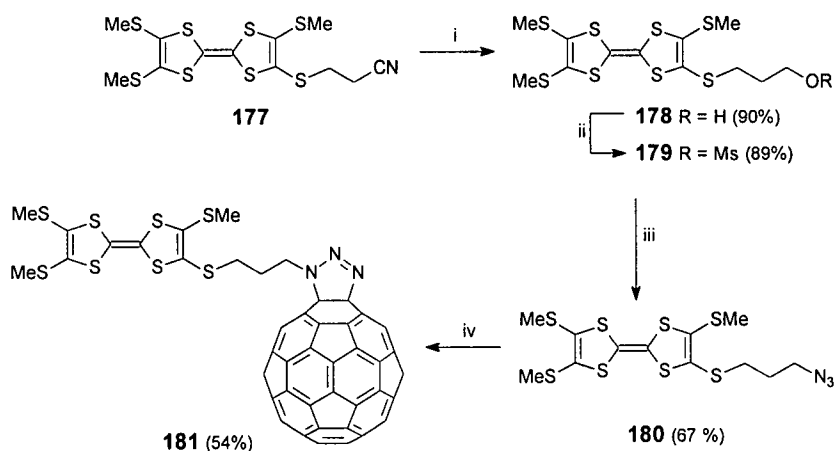
Figura 82. Espectro UV-Vis del compuesto 176.

El pico correspondiente al ion molecular se ve en el espectro de masas, así como el del propio C₆₀. En cuanto al ¹³C-RMN, las señales a 77,2 y 98,4 ppm confirman la unión [6,6]-cerrada, como corresponde a la formación de triazolinas mediante adición 1,3-dipolar de alquilazidas a temperatura controlada.

2.2.2.- SÍNTESIS DE 3'-[3-TRIS(METILTIO)TETRATIAFULVALENILTIOPROPIL]TRIAZOLINO[4',5':1,2]-1,2-DIHIDRO[60]FULLERENO.

El procedimiento sintético seguido para la obtención de la fullerotriazolina **181**, se encuentra recogido en el Esquema 54. Como compuesto precursor se ha utilizado un derivado de TTF tetrasustituido que porta un grupo azido como sustituyente.

La azida **180** ha sido sintetizada, en tres pasos, a partir del ciano derivado **177**, por el grupo del Prof. Garín, en Zaragoza. En primer lugar, la desprotección del compuesto **177** con ^tBuOK en DMF condujo al ditiolato, que se hizo reaccionar *in situ* con 3-bromopropanol, formándose el alcohol **178** (90 %). Mediante mesilación de **178** se obtuvo **179** con un 89% de rendimiento. El azido derivado **180** se sintetizó por el posterior tratamiento del producto mesilado con NaN₃, previamente activada, a reflujo de acetonitrilo (67%).



Esquema 54. Reactivos y condiciones: i) $t\text{-BuOK}$, DMF; luego $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, t.a.; ii) MsCl , Et_3N , CH_2Cl_2 , t.a.; iii) NaN_3 , MeCN, reflujo; iv) C_{60} , *o*-DCB, 60 °C.

Finalmente, la reacción de C_{60} con la azida **180** en *o*-DCB a 60 °C, durante toda la noche,²¹⁴ condujo a la díada **181** con un 24 % de rendimiento (54% en función del C_{60} recuperado), como un sólido perfectamente estable a temperatura ambiente.

La preparación de **181** requiere atmósfera inerte y un cuidadoso control de la temperatura que, durante el experimento, no debe sobrepasar nunca los 60 °C para evitar la formación de azafulleroides y fulleroaziridinas.

La díada se purificó mediante columna cromatográfica (sílica gel, tolueno/hexano 1/1) seguida de centrifugación en hexano, metanol y éter.

El compuesto **181** presenta en su espectro UV-Vis una débil banda de absorción a 428 nm, y una banda intensa a 528 cm^{-1} en el de IRTF.

El espectro de ^{13}C -RMN muestra 32 señales para la estructura del fullereno. Esto indica una simetría C_s , con un plano entre los dos átomos de carbono de la unión [6,6] y los tres nitrógenos del anillo de triazolina (Figura 83). Los carbonos sp^3 del C_{60} , unidos a los nitrógenos, aparecen a 77,21 y 81,16 ppm, confirmando la naturaleza [6,6]-cerrada de la díada.

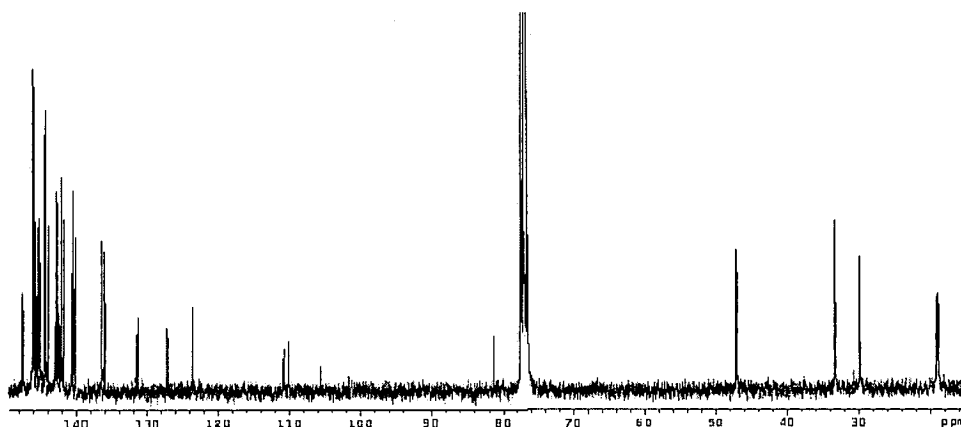


Figura 83. Espectro de ^{13}C -RMN de la diada 181.

La caracterización se completa con el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, que se compone de dos tripletes (4,6 y 3,2 ppm, $J = 6,9$ Hz) y un quintuplete (2,59, $J = 6,9$ Hz) correspondientes al espaciador alifático, y tres señales a $\delta = 2,8$, 2,4 y 2,3, que integran cada una para tres protones y corresponden a los grupos metililo del fragmento dador.

2.2.3.- SÍNTESIS DE TRIAZOLINO[4',5':1,2]-1,2-DIHIĐRO[60]FULLERENOS DERIVADOS DE TTF π -EXTENDIDO.

2.2.3.1.- Síntesis de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-azidometil-9,10-dihidro-antracenos.

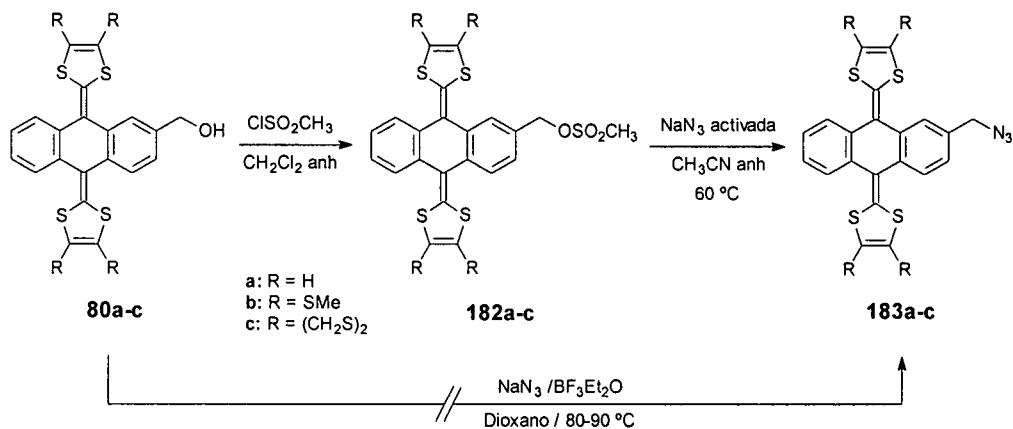
A partir de los alcoholes **80a-c** (descritos en el primer capítulo), se intentó, sin éxito, la síntesis directa, en un único paso, de las azidas **183a-c**. El procedimiento descrito en la literatura implicaba el tratamiento de los alcoholes con $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ y azida sódica, con calefacción en dioxano (Esquema 55).²⁵⁷

Posteriormente, seguimos el esquema sintético utilizado para la obtención de la azida **180** a partir del alcohol **178**. El primer paso consiste en la mesilación del grupo hidroxilo mediante tratamiento del alcohol correspondiente con cloruro de mesilo, en cloruro de metileno anhidro y usando trietilamina anhidra como base. La reacción transcurre a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte.

El crudo de reacción se lava con agua, se seca sobre sulfato magnésico y se somete a un percolado sobre sílica gel utilizando cloruro de metileno como

257. H.M. S. Kumar, B.V.S. Reddy, S. Anjanegulu, J.S. Yadav, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 7385.

eluyente. La purificación debe ser muy rápida, ya que el derivado mesilado descompone en el medio ácido de la sílica. Además, si estos compuestos no se utilizan enseguida, la siguiente reacción transcurre con peores rendimientos debido a su descomposición parcial.



Esquema 55

Una vez secos, se disuelven en acetonitrilo anhidro, se añade NaN₃ (previamente activada) y la mezcla se calienta a 60 °C, bajo atmósfera de argón, durante 24 h.

Las azidas **183a-c** se purifican mediante cromatografía de columna en sílica gel utilizando la mezcla hexano/cloruro de metileno (1/1) como eluyente y se obtienen como sólidos estables a temperatura ambiente pero inestables a la luz.

La caracterización de ambas series se ha llevado a cabo por las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales.

En cuanto a los derivados mesilados, lo más característico es la aparición en su espectro de IRTF de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces S=O (~ 1260 cm⁻¹) y S-O (~ 760 cm⁻¹).

Como ocurría en los precursores alcohólicos (**80a-c**), el espectro UV-Vis presenta la banda a 420-460 nm típica de derivados π-extendidos deTTF.

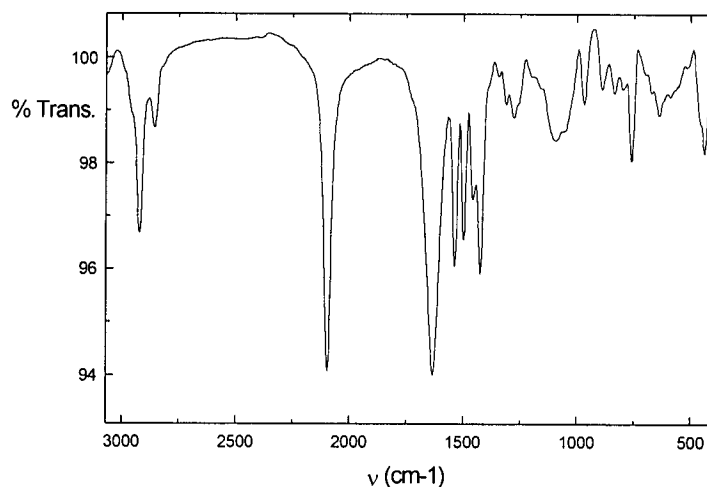


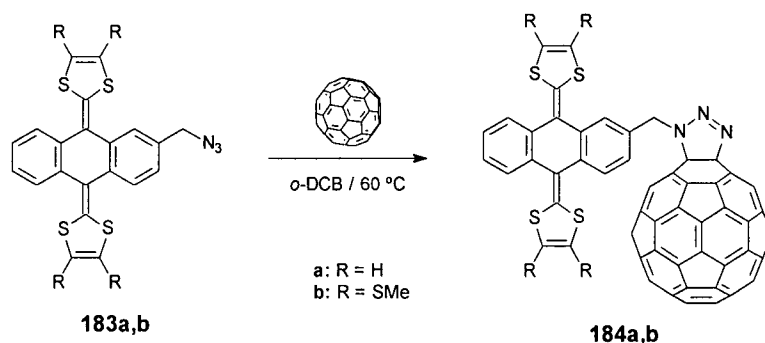
Figura 84. Espectro de IRTF del compuesto **183b**.

En el caso de las azidas, la banda característica de sus espectros IRTF, es una banda intensa a $\sim 2095\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$ (vibración de tensión asimétrica de los enlaces $\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$) (Figura 84). En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H , además de las señales correspondientes a los protones aromáticos y, en cada producto, la de los protones vinilénicos (6,31 ppm), metiltio (2,40 ppm) o etilenditio (3,28 ppm), la señal de los protones del carbono unido al grupo azido, se observan como un singlete a $\delta \sim 4,20$. En el espectro de ^{13}C -RMN, este carbono aparece a ~ 55 ppm.

Para todas ellas, se ve el pico correspondiente al ion molecular (M^+) en sus espectros de masas; pero, mientras que para **183c** (m/z : 615) éste es el pico más intenso del espectro, para **183a,b**, la señal más intensa corresponde a M^+-N_2 (m/z : 407 y 591, respectivamente)

2.2.3.2.- Síntesis de sistemas electroactivos mediante adición 1,3-dipolar de alquil azidas al C_{60} .

La reacción de las azidas **183a,b** con C_{60} en *o*-DCB a $60\text{ }^\circ\text{C}$ condujo a la formación de los derivados de triazolina **184a,b**, con un rendimiento aproximado del 13 %. Es muy importante que la temperatura no sobrepase los $60\text{ }^\circ\text{C}$ para que no se produzca la extrusión de nitrógeno. Cuando se sometió **183c** a las mismas condiciones de reacción, sorprendentemente, no se observó la aparición de ningún organofullereno.



Esquema 56

Después de 24 h., el crudo de reacción se vuelca sobre una columna de sílica gel y se purifica utilizando la mezcla tolueno/ciclohexano 1/1. Los sólidos obtenidos, de color verdoso, se someten a tres centrifugaciones sucesivas en hexano, metanol y éter.

Como en los derivados de C_{60} sintetizados hasta ahora, en el espectro IRTF se observa la banda característica de fullereno a 525 cm^{-1} y en el espectro UV-Vis queda enmascarada la banda característica a $\sim 430\text{ nm}$ por la banda entre 400-460 nm típica de los derivados π -extendidos de TTF.

En los dos casos, el espectro de masas se caracteriza por la presencia de la señal correspondiente al ion molecular menos nitrógeno (m/z : 1127, R = H; m/z : 1311, R = SMe).

Como en las díadas y tríadas descritas en el Capítulo anterior, en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de la Figura 85, vemos claramente como los hidrógenos correspondientes al grupo metileno del compuesto **184b** se comportan como un sistema AB de protones anisocronos. En estos espectros pueden verse también los grupos vinileno (**184a**) y metiltio (**184b**) como multipletes a $\delta = 6,33\text{-}6,22$ y $2,42\text{-}2,31$, respectivamente.

Las señales a $\delta = 98,4, 77,20$ para **184a** y $80,54, 77,20$ para **184b** de los carbonos sp^3 del C_{60} , confirman el enlace [6,6]-cerrado del anillo de triazolina.

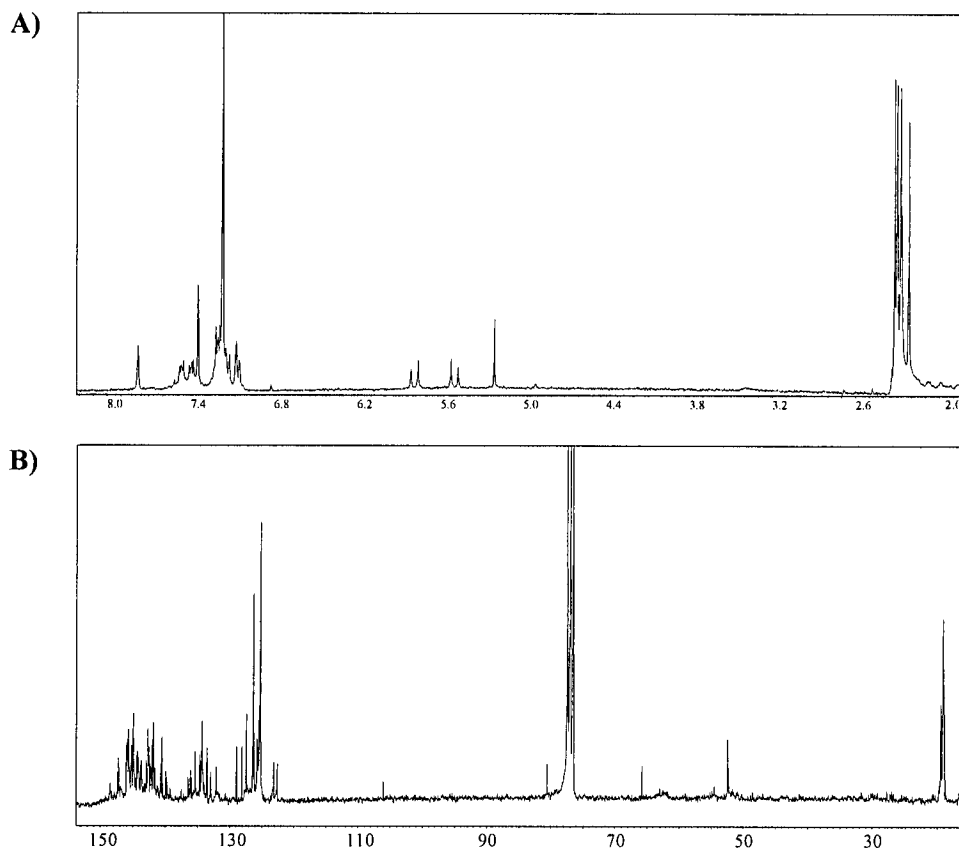


Figura 85. Espectros de ^1H - (A) y ^{13}C -RMN (B) de la diada **184b**.

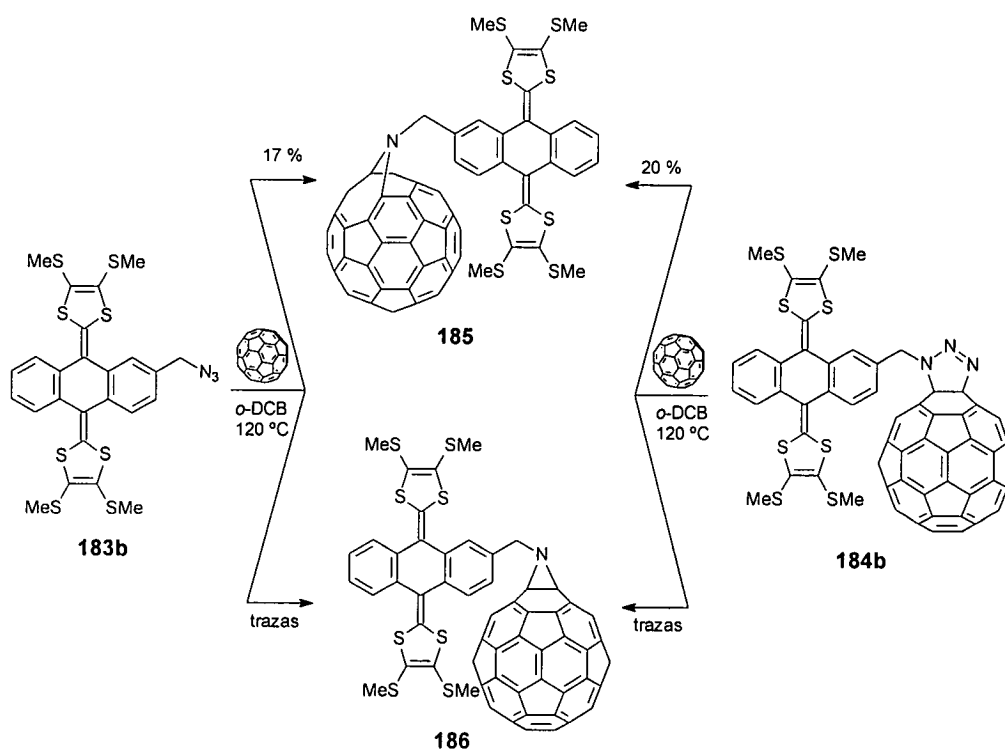
2.2.3.3.- Síntesis de sistemas electroactivos mediante adición de azidas al C_{60} y extrusión de nitrógeno.

Como hemos visto en el apartado 2.1.1.3. de los Antecedentes, la reacción de adición 1,3-dipolar entre azidas y C_{60} , tiene como resultado productos diferentes en función de la temperatura a la que transcurre. Cuando ésta se mantiene a $60\text{ }^\circ\text{C}$, se aísla la triazolina correspondiente, mientras que si se eleva, la triazolina intermedia evoluciona rápidamente, mediante extrusión de nitrógeno, hacia el azafulleroide como producto mayoritario.

Con el fin de aislar un derivado azafulleroide, intentamos su formación mediante dos rutas sintéticas (Esquema 57).

La primera de ellas fue la síntesis directa a partir de la azida **183b**. Las condiciones de reacción son las mismas que para la formación de la triazolina **184b**, pero aumentando la temperatura a $120\text{ }^\circ\text{C}$. La reacción es rápida. Al cabo de

hora y media, por seguimiento mediante cromatografía de capa fina, se observa la aparición de un producto de polaridad intermedia entre la azida y el C₆₀. Pasadas alrededor de seis horas, la mezcla de reacción se vierte sobre una columna de sílica gel compactada en ciclohexano. Primero se separa el C₆₀ que no ha reaccionado (51%) y luego, con mezcla tolueno/ciclohexano (1/1) como eluyente, se aísla el producto de reacción como un sólido de color verde. La purificación se concluye con tres centrifugaciones sucesivas en hexano, metanol y éter.



Esquema 57. Rutas sintéticas para la obtención del azafulleroide **185** y el aziridinofullereno **186**.

Aunque durante el seguimiento de la reacción se detecta la presencia de un segundo producto, más polar, no se ha podido aislar debido a su bajo rendimiento.

La segunda ruta sintética consiste en la calefacción a 120 °C, bajo atmósfera inerte, de una disolución de la triazolina **184b** en *o*-DCB. La evolución de la reacción en este caso es similar al anterior, observándose la presencia de los mismos productos de reacción. En este caso, aparecen además C₆₀ y azida **183b** como subproductos.

Según los datos bibliográficos, en principio, el producto aislado debería tratarse del azafulleroide **185** (enlace [5,6]-abierto). En el espectro UV-Vis (Figura

86) la banda a 430 nm, característica de dihidrofullerenos, quedaría oculta por la banda típica de la subunidad dadora, por lo que no permite diferenciar entre los isómeros posibles. En el espectro IRTF se observa la banda aguda a 525 cm^{-1} , característica del C_{60} .

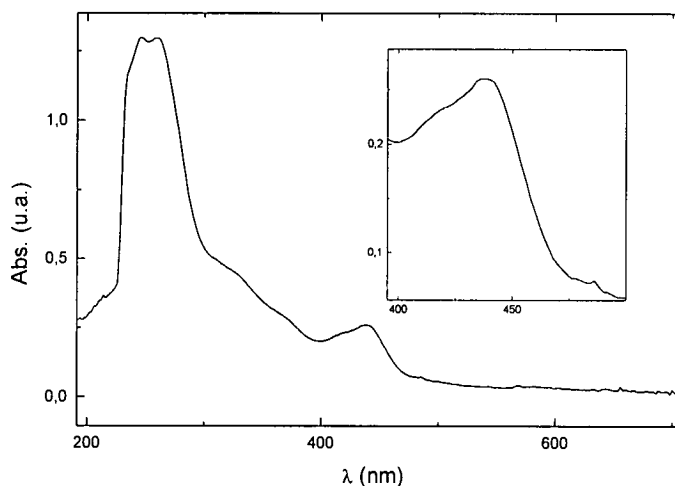


Figura 86. Espectro UV-Vis del derivado obtenido por extrusión de N_2 .

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, los protones unidos al N aparecen como un singlete ancho a 5,01 ppm y los del grupo metiltilio, como un multiplete a 2,42 ppm.

Todos estos resultados nos indican que estamos ante un derivado de fullereno y TTF. La prueba inequívoca de que estamos ante el azafulleroide **185** proviene del espectro de ^{13}C -RMN.

La desaparición de las señales a 80,54 y 77,20 ppm, correspondientes a los carbonos sp^3 de C_{60} , aporta la señal concluyente de que la unión en el derivado obtenido es un enlace [5,6]-abierto. Es decir, el producto mayoritario (17-20 %) resultante de la cicloadición y extrusión de nitrógeno es el azafulleroide **185**.

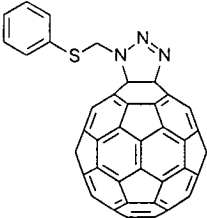
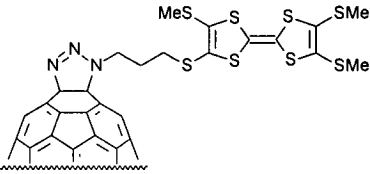
2.2.4.- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

2.2.4.1.- Estudio electroquímico de la díada derivada de TTF, **181**.

Las propiedades electroquímicas de **181** se han estudiado mediante voltamperometría cíclica a temperatura ambiente, utilizando tolueno/acetonitrilo 4/1 como disolvente, perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte y carbono vitrificado como electrodo de trabajo.

Los datos obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 8 junto con los del C₆₀ y el TTF, registrados en las mismas condiciones, como referencia.

Tabla 8. Potenciales redox de la díada **181**.^a

Compuesto	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E ³ _{red}	E ⁴ _{red}	E ¹ _{ox}	E ² _{ox}
 176	-0,57	-1,02	-1,56	-2,14	—	—
 181	-0,57	-0,97	-1,52	-2,00	0,57	0,70
C₆₀	-0,60	-1,00	-1,52	-2,04	—	—
TTF	—	—	—	—	0,37	0,70

^a V vs SCE; electrodo de trabajo: GCE; 0,1 mmol/dm³ Bu₄N⁺ClO₄⁻; Tol/MeCN (4/1); 200 mV/s;

El voltamperograma de **181** (Figura 87) muestra la presencia de dos ondas reversibles de oxidación, implicando cada una de ellas a un único electrón, a E_{ox}¹ = 0,57 V (vs SCE) y E_{ox}² = 0,70 V (vs SCE), que indican la formación del catión y el dicatión del fragmento de TTF, respectivamente.

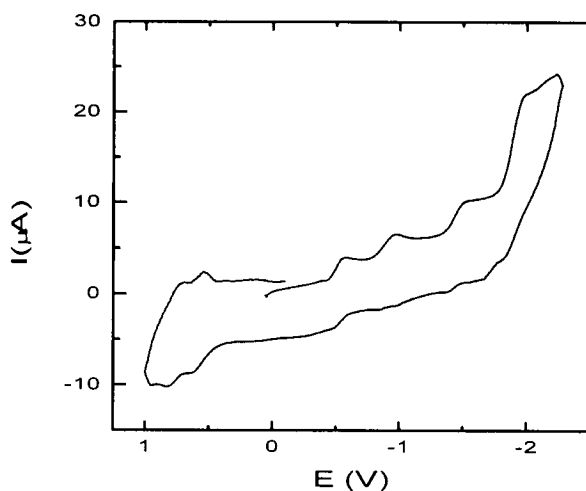


Figura 87. Voltamperograma del compuesto **181**.

En lo que se refiere a la zona de reducción, la VC de ambos compuestos presenta cuatro ondas cuasireversibles que engloban a un solo electrón cada una y que corresponden a las reducciones del fullereno. Es importante destacar que el valor del primer potencial de reducción se encuentra anódicamente desplazado (~ 100 mV) con relación a otros 1,2-dihidrofullerenos tales como pirrolidino[3',4':1,2][60]fullerenos e, incluso, el propio C_{60} ($-0,60$ V vs SCE).

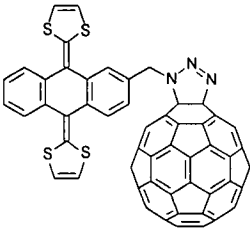
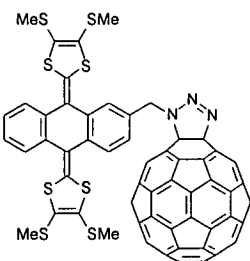
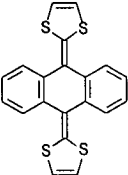
Este desplazamiento de las ondas puede atribuirse al carácter electronegativo de los dos átomos de nitrógeno unidos covalentemente al esqueleto de C_{60} . Los derivados funcionalizados de fullereno que sufren procesos de reducción más fácilmente que el C_{60} son todavía raros,⁵⁰ ya que, como se ha indicado, la saturación de un doble enlace C=C del esqueleto de fullereno conduce a un aumento en la energía del LUMO y, por tanto, a un desplazamiento a potenciales de reducción más negativos.¹⁸

2.2.4.2.- Estudio electroquímico de las triazolinas derivadas de TTF π -extendido.

Las medidas electroquímicas de los compuestos **184a-b** se han realizado en las mismas condiciones experimentales de la triazolina **181**.

En la Tabla 9 quedan recogidos los datos obtenidos para estas triazolinas, junto con los del C_{60} y del dador π -extendido de estructura antraquinónica **187**, registrados en las mismas condiciones, como referencia.

Tabla 9. Potenciales redox de las díadas **184a,b**.^a

Compuesto	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^1_{ox}
 <p>184a</p>	-0,57	-0,98	-1,55	0,48
 <p>184b</p>	-0,59	-1,01	-1,53	0,61
C₆₀	-0,60	-1,00	-1,52	—
 <p>187</p>	—	—	—	0,45

^a V vs SCE; electrodo de trabajo: GCE; 0,1 mmol/dm³ Bu₄N⁺ClO₄⁻; Tol/MeCN (4/1); 200 mV/s;

En este caso, como en el de las díadas descritas en el Capítulo anterior, en la zona de oxidación aparece una única onda, ya que las dos unidades de 1,3-ditiol se oxidan simultáneamente. Mientras que el valor de esta onda en el compuesto **184a** es similar al del producto **187** tomado como referencia, en el compuesto **184b** se encuentra desplazada hacia valores más positivos. Este desplazamiento se produce en todos los derivados π -extendidos de 1,3-ditiol al sustituir los hidrógenos del anillo por otras unidades, tales como metiltio o etilenditio.

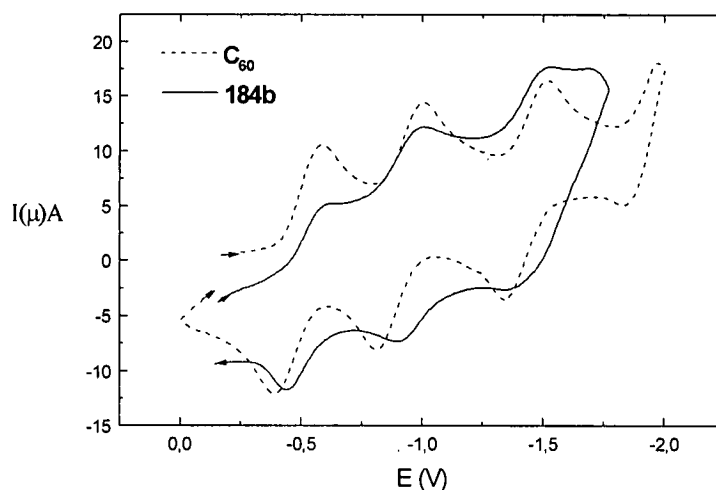


Figura 88. Voltamperogramas cíclicos del C_{60} (línea discontinua) y **184b** (línea continua)

En la zona de reducción, en los VC, aparecen tres ondas cuasirreversibles que, al igual que en las triazolinas **176** y **181**, se encuentran desplazadas anódicamente con respecto al comportamiento habitual de los organofullerenos. Los valores observados son ligeramente algo más positivos que los encontrados para el propio C_{60} , lo que confirma el efecto que los nitrógenos unidos directamente a la superficie del [60]fullereno ejercen sobre las propiedades redox de la unidad de fullereno.

El comportamiento electroquímico de las triazolinas descritas en esta Memoria muestra otro interesante ejemplo de derivados de fullereno con mejores propiedades aceptoras que el propio C_{60} .⁵⁰ En estos ejemplos, la pérdida de capacidad aceptora de electrones que supone la saturación de un doble enlace en la estructura del C_{60} se ve compensada por el carácter electronegativo de los átomos de nitrógeno unidos directamente al esqueleto de fullereno. Este hecho, como veremos, puede tener interesantes consecuencias sobre las propiedades fotofísicas de este nuevo tipo de díadas.

2.2.5.- CÁLCULOS MOLECULARES TEÓRICOS.

2.2.5.1.- Estructura molecular de la díada TTF-C₆₀, **181**.

La estructura de la díada **181** ha sido optimizada mediante cálculos semiempíricos PM3 (Figura 89). Los resultados así obtenidos están perfectamente de acuerdo con la estructura de rayos-X descrita previamente para el compuesto 1'-(2-metoxietoximetil)triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno.^{214b}

En comparación con estos datos, la longitud del enlace C1-C2, que soporta la sustitución, se encuentra ligeramente elongado (PM3: 1,585 Å; rayos-X 1,574 Å). La distorsión de la molécula de fullereno, reflejada en la desviación de la longitud de los dobles enlaces C=C del valor promedio (1,385 Å), se correlaciona bastante bien con los datos experimentales. Las longitudes de los enlaces *cis*-1 (1,370 Å), *e'* (1,383 Å) y *e''* (1,382 Å) son similares a las encontradas experimentalmente 1,362 Å (*cis*-1) y 1,383 Å (*e'* y *e''*).^{214b}

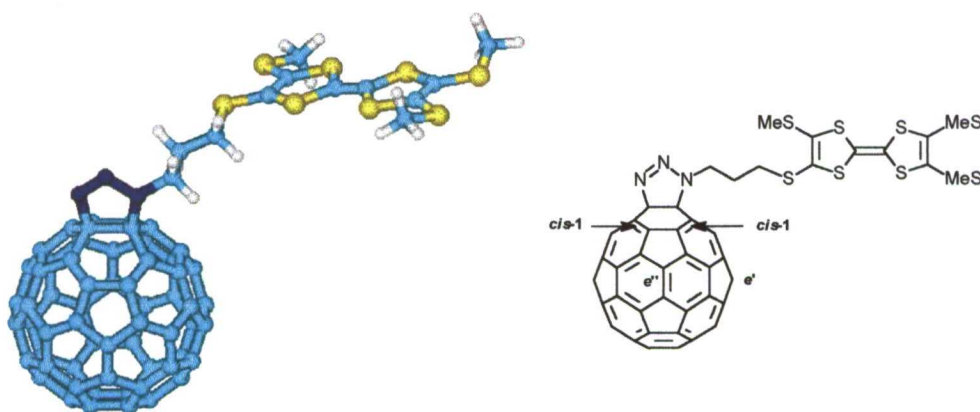


Figura 89. Geometría molecular del compuesto **181** obtenida mediante cálculos semiempíricos PM3.

El orbital HOMO de la díada **181** está situado a -8,09 eV y se localiza en la subunidad de TTF. La composición atómica de este orbital es similar a la del propio TTF (-8,00 eV) y explica el bajo potencial de oxidación medido para la díada **181**. De acuerdo con los potenciales de reducción determinados, el LUMO de **181** se extiende por la superficie del C₆₀ y es de menor energía (-2,97 eV) que el descrito para las *N*-metilfulleropirrolidinas (-2,81 eV).⁷⁵ La diferencia en el valor del *gap* de energía entre **181** y la díada **156a** tiene como consecuencia los mejores valores de reducción encontrados para **181**.

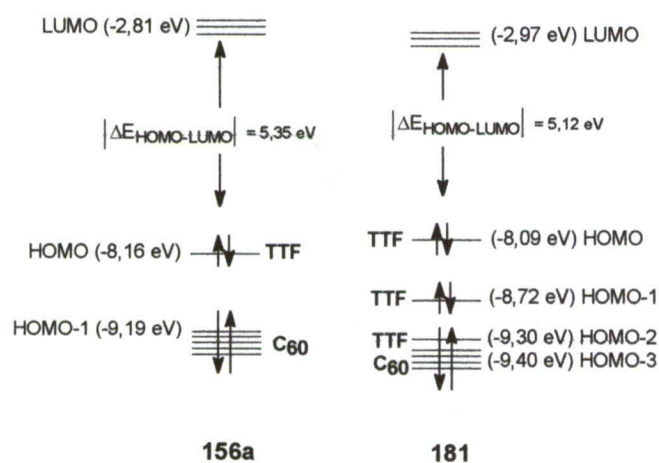


Figura 90. Diagrama de energías de las díadas 156a y 181.

2.2.5.2.- Estructura molecular de la díada exTTF-C₆₀, 184a.

La estructura molecular del compuesto 184a se ha optimizado mediante cálculos semiempíricos PM·3.

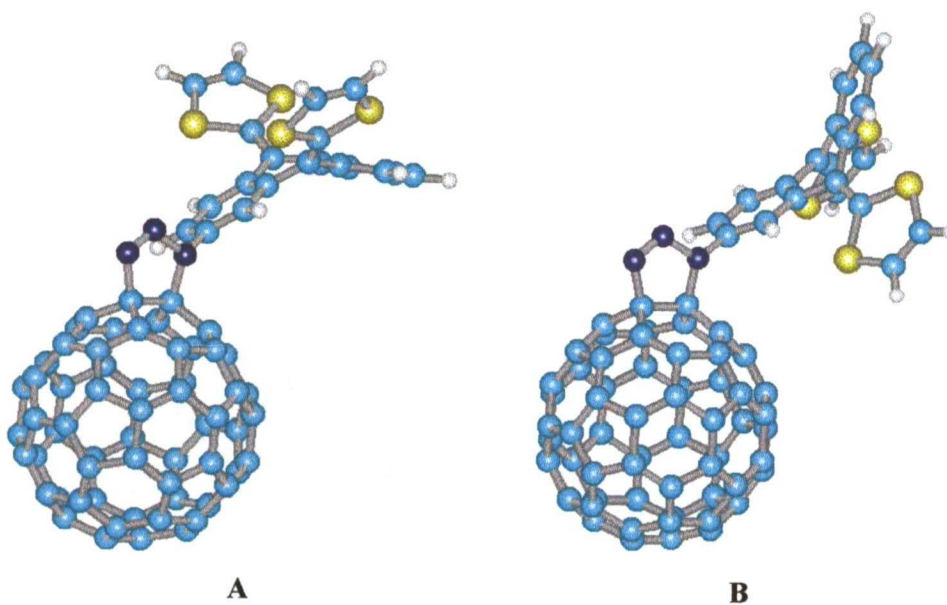
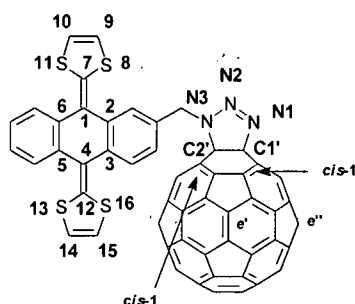


Figura 91. Conformaciones de mínima energía A y B calculadas para la díada 184a.

La Figura 91 muestra las dos conformaciones de mínima energía encontradas para este derivado, separadas únicamente por una diferencia de energía de 0,4 Kcal/mol.

Como veíamos en las tríadas y díadas estudiadas en el capítulo anterior, la subunidad de TTF π -extendido adopta una geometría alejada de la planaridad, en forma de “mariposa”, para evitar la repulsión entre los átomos de azufre y los hidrógenos en *peri* del esqueleto hidrocarbonado.



Distancias de enlace (Å)	Ángulos (°)
C1'-C2': 1,589	C1'-C2'-N3: 100,0
C1'-N1: 1,511	C2'-N3-N2: 110,0
N1-N2: 1,222	N3-N2-N1: 112,9
N2-N3: 1,401	N2-N1-C1: 113,5
N3-C2': 1,511	N1-C1'-C2': 102,7
<i>cis</i> -1: 1,369	C7-C2-C6-C5 (γ): 33,7
<i>e'</i> : 1,384	C2-C1-C4-C5 (α): 140,1
<i>ee''</i> : 1,382	

Figura 92. Distancias y ángulos más representativos de la tríada 184a. La numeración es arbitraria.

Para la estructura más estable (A, Figura 91), en la que los anillos de 1,3-ditiole se disponen hacia arriba, alejándose del C₆₀, los ángulos α y γ encontrados son de 140,1 ° y 33,7 °, valores que coinciden prácticamente con los descritos mediante difracción de rayos-X para sistemas dadores análogos.^{82b,c,83} En este caso, la distancia más corta entre la subunidad dadora y la aceptora es de 6,42 Å.

Si comparamos los datos de los enlaces C1'-C2', *cis*-1, e' y e'' con los previamente publicados para el 1'-(2-metoxietoximetil)triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno,^{214b} observamos que siguen la misma línea que los de la díada **181**. La longitud del enlace C1'-C2' (1,589 Å) es ligeramente mayor y las de los enlaces *cis*-1 (1,369 Å), e' (1,384 Å) y e'' (1,382 Å) son similares a las encontradas experimentalmente (1,362 Å, 1,383 Å y 1,383 Å, respectivamente)

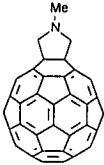
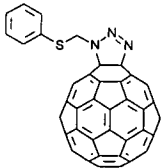
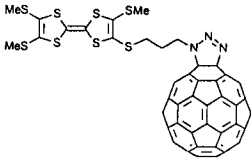
2.2.6.- ESTUDIOS FOTOFÍSICOS DE LAS DÍADAS DE C₆₀.

2.2.6.1.- Estudio fotofísico de la díada TTF-C₆₀, **181**.

Un método adecuado para el estudio de las propiedades electrónicas de los fullerenos y sus derivados es la espectroscopía de absorción y emisión. La emisión del estado excitado singlete del fullereno en la díada **181** muestra una fuerte desactivación, con rendimiento cuántico de la fluorescencia (Φ) oscilando entre $1,8 \times 10^{-4}$ y $0,44 \times 10^{-4}$ en tolueno (no polar) y benzonitrilo (polar), respectivamente. Bajo idénticas condiciones experimentales, las medidas para derivados de fullereno monofuncionalizados son independientes del disolvente utilizado y, lo que es más importante, muestran una intensidad de fluorescencia mucho mayor, del orden de $\Phi = 6 \times 10^{-4}$.^{31b} Este valor es análogo al encontrado para el rendimiento cuántico de fluorescencia de la triazolina de referencia (**176**), que es $5,3 \times 10^{-4}$ (tolueno) y $4,9 \times 10^{-4}$ (benzonitrilo).

Una dependencia similar del disolvente se advierte en las medidas complementarias de vida media de la fluorescencia a intervalos de tiempo. Mientras la vida media de fluorescencia de la triazolina **176** en tolueno es de 1,325 ns (similar a la de N-metilfulleropirrolidina), un tiempo de vida de sólo 0,402 ns se ha medido para la emisión del fullereno en la díada **181**. Aumentando la polaridad del disolvente a diclorometano ($\epsilon = 9,08$) y benzonitrilo ($\epsilon = 24,8$) se produce una mayor disminución del tiempo de vida de la fluorescencia, con valores de 0,215 y ~ 0,110 ns, respectivamente. Los correspondientes valores se recogen, junto con otras propiedades básicas fotofísicas de la díada **181** y el compuesto referencia **176**, en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros fotofísicos de la pirrolidina **47**, el fullereno de referencia **176** y la díada TTF-C₆₀ **181**.

Compuesto	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	Benzonitrilo
 47	$\Phi: 6,0 \times 10^{-4}$ $\tau_{\text{SINGLETE}}: 1740 \text{ ps}$		
 176	$\Phi_{\text{FLUOR}}: 5,3 \times 10^{-4}$ $\tau_{\text{FLUOR}}: 1325 \text{ ps}$ $\tau_{\text{SINGLETE}}: 1900 \text{ ps}$ $^1E_{0,0}: 1,76 \text{ eV}$ $^3E_{0,0}: 1,50 \text{ eV}$		$\Phi_{\text{FLUOR}}: 4,9 \times 10^{-4}$ $\tau_{\text{SINGLETE}}: 1900 \text{ ps}$
 181	$\Phi_{\text{FLUOR}}: 1,8 \times 10^{-4}$ $\tau_{\text{FLUOR}}: 402 \text{ ps}$ $\tau_{\text{SINGLETE}}: 334 \text{ ps}$ $k_{\text{ET}}: 2,9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ $\Delta G_{\text{S}}: 0,537 \text{ eV}^a$ $-\Delta G_{\text{SC}}: 0,09 \text{ eV}^a$ $-\Delta G_{\text{RC}}: 1,67 \text{ eV}^a$ $k_{\text{BET}}: 5,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ $\Phi_{\text{TRIPLETE}}: 0,44$	$\Phi_{\text{FLUOR}}: 1,0 \times 10^{-4}$ $\tau_{\text{FLUOR}}: 215 \text{ ps}$ $\tau_{\text{SINGLETE}}: 170 \text{ ps}$ $k_{\text{ET}}: 5,8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ $\Delta G_{\text{S}}: -0,146 \text{ eV}^a$ $-\Delta G_{\text{SC}}: 0,77 \text{ eV}^a$ $-\Delta G_{\text{RC}}: 0,99 \text{ eV}^a$ $k_{\text{BET}}: 4,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ $\Phi_{\text{TRIPLETE}}: 0,39$	$\Phi_{\text{FLUOR}}: 0,44 \times 10^{-4}$ $\tau_{\text{FLUOR}}: 110 \text{ ps}$ $\tau_{\text{SINGLETE}}: 86 \text{ ps}$ $k_{\text{ET}}: 1,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ $\Delta G_{\text{S}}: -0,299 \text{ eV}^a$ $-\Delta G_{\text{SC}}: 0,92 \text{ eV}^a$ $-\Delta G_{\text{RC}}: 0,84 \text{ eV}^a$ $k_{\text{BET}}: 3,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ $\Phi_{\text{TRIPLETE}}: 0,24$

^a Valores determinados siguiendo el modelo continuo. $\Delta G_{\text{RC}} = E_{\text{OX}} + E_{\text{RED}} + \Delta G_{\text{S}}$; $\Delta G_{\text{SC}} = \Delta E_{0,0} - \Delta G_{\text{CR}}$; $\Delta G_{\text{S}} = e^2 / (4\Delta\epsilon_0) [(1/(2R_+) + 1/(2R_-) - 1/R_{D-A}) / \epsilon_{\text{S}} - (1/(2R_+) + 1/(2R_-) - 1/\epsilon_{\text{R}})]$; $E_{\text{OX}} = (\text{TTF} / \text{TTF}^{+\cdot})$; $E_{\text{RED}} = (\text{C}_{60} / \text{C}_{60}^{\cdot-})$; R_+ = radio TTF (4,4 Å); R_- = radio fullereno (3,7 Å); ϵ_{S} = constante dieléctrica del disolvente utilizado para los estudios fotofísicos; ϵ_{R} = constante dieléctrica del disolvente utilizado para las medidas electroquímicas (tolueno/acetonitrilo 4/1 v/v) ($\epsilon_{\text{R}} = 9,24$); $\Delta E_{0,0}$ = energía del estado excitado singlete del fullereno (1,76 eV).

Una explicación para la rápida desactivación del estado excitado singlete del C_{60} , así como para la dependencia del disolvente observada, podría implicar un mecanismo de transferencia electrónica desde la subunidad dadora de electrones (TTF) al estado excitado singlete del fullereno (1,76 eV).

Esta hipótesis se comprobó con el estudio del comportamiento del estado fotoexcitado de **181** *via* espectroscopía de absorción transitoria a intervalos de tiempo. Al igual que ocurre para los compuestos de referencia **47** y **176**, la iluminación de **181** a 355 nm condujo a la formación instantánea de una banda de absorción correspondiente a la formación del estado excitado singlete del fullereno. Esta transición muestra un máximo alrededor de 880 nm, cuya vida media se modifica por la presencia del TTF. Al igual que en otras díadas C_{60} -TTF estudiadas previamente, esta observación se racionaliza mediante un rápido proceso de transferencia electrónica para formar el par radical $C_{60}^{\cdot-}$ -TTF $^{+\cdot}$. Un apoyo a esta suposición proviene de los cálculos (dentro del marco del modelo del dieléctrico continuo) de la fuerza motriz termodinámica ($-\Delta G_{ET}$) con valores típicos entre 0,1 eV (tolueno) y 0,92 eV (benzonitrilo).

Para confirmar la naturaleza del producto de recombinación de carga, la díada **181** fue estudiada mediante fotólisis a tiempos de nanosegundos mediante pulsos de láser de 50 ns. Sorprendentemente, el mismo espectro de absorción transitoria se registró, independientemente del disolvente utilizado (Figura 93). La nueva especie muestra un máximo a 740 nm con un hombro a 825 nm. Es interesante observar que el máximo a 740 nm es semejante al descrito para el estado excitado triplete del C_{60} ($\lambda_{max} = 750$ nm).^{31a} Por otro lado, el espectro del estado excitado de la triazolina de referencia **176** presenta la misma absorción triplete-triplete, lo que sugiere que en todos los disolventes el producto de recombinación de carga *intramolecular* es el estado excitado triplete del fullereno. El rendimiento cuántico triplete varía desde 0,44 en tolueno a 0,28 en benzonitrilo.

El estado excitado triplete está sujeto a otro proceso de desactivación *intermolecular*, como se deduce de la observada dependencia de la concentración. La caída de la absorción del fullereno triplete aumenta linealmente con el aumento en la concentración de la díada. Como se indica en la Tabla 10, en disolventes de baja polaridad (tolueno, CH_2Cl_2) la desactivación del estado excitado triplete del fullereno no conduce a ningún producto estable, recuperándose el estado fundamental singlete cuantitativamente.

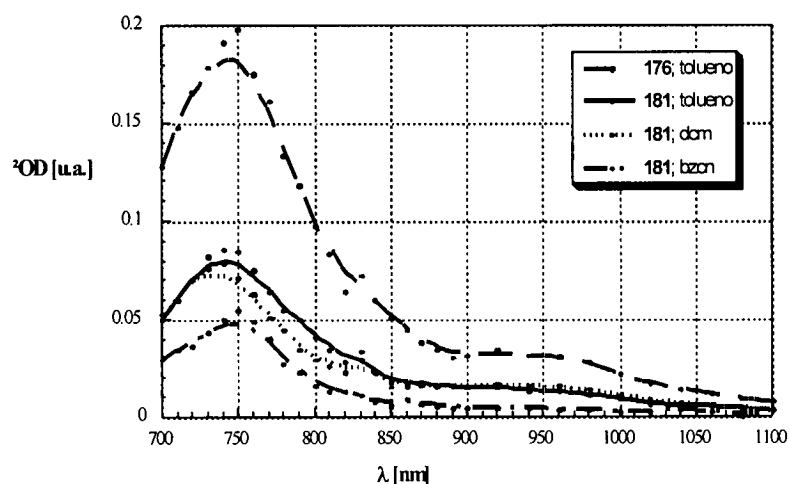


Figura 93. Espectro de absorción diferencial obtenido 200 ns después de la fotólisis mediante pulsos láser de 50 ns de la diada 181 en tolueno desoxigenado, diclorometano (dcm) y benzonitrilo (bzn) y de la triazolina de referencia 176 en tolueno. La absorbancia de la solución se ajustó a 0,5 a la longitud de onda de excitación de 337 nm.

El uso de disolventes más polares como benzonitrilo debería promover la estabilización del par radical mediante la ganancia exergónica de energía de solvatación, por solvatación de los dos iones-radical separados. De hecho, la formación del anión radical del C_{60} pudo detectarse mediante su banda de absorción a 1080 nm, mientras que el catión radical del TTF se observó a ~ 430 nm.

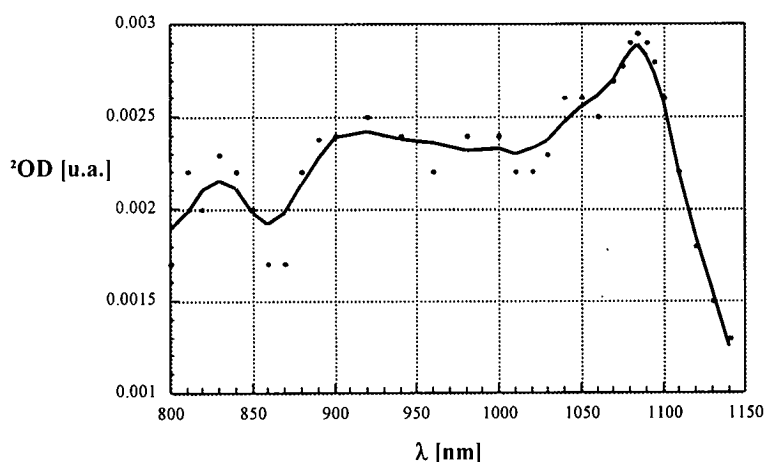


Figura 94. Espectro de absorción diferencial obtenido 20 μ s después de la fotólisis mediante pulsos láser de ~ 50 ns de la diada 181 en disolución de benzonitrilo desoxigenado (concentración de diada: $7,5 \times 10^{-5}$ M).

Los experimentos en benzonitrilo dieron lugar a una constante de velocidad para el proceso de transferencia electrónica de $2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este valor fue confirmado independientemente analizando la caída del triplete y la formación simultánea de anión-radical del C_{60} y el catión radical del TTF a 1080 y 430 nm, respectivamente.

Estas especies ion-radical decaen después de unos cientos de microsegundos al estado fundamental.

Una última confirmación se realizó llevando a cabo el estudio en presencia de oxígeno. Se observa la formación de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) y la supresión de la transferencia electrónica *intramolecular*.

Como resumen, el esquema fotofísico observado para las díadas C_{60} -TTF se ilustra en la siguiente Figura:

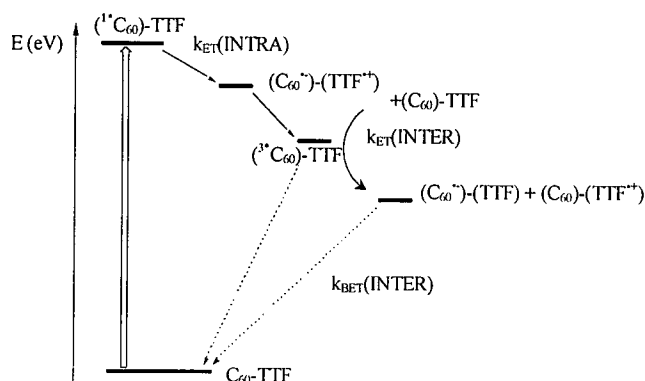


Figura 95. Esquema fotofísico para la diada 181.

En conclusión, la nueva fullerotriazolina sintetizada, conduce a la reducción del salto de energía HOMO-LUMO (-5,12 eV) del fullereno en relación con las díadas fullereno-dador previamente conocidas (-5,35 eV). Esto tiene un notable efecto sobre el grado de transferencia electrónica. En particular, la triazolina **181** da lugar a procesos similares a los observados en sistemas en los que la separación entre el dador y el aceptor es marcadamente menor. La dinámica de la transferencia de carga confirma la teoría de que, utilizando unidades derivadas de C_{60} con mejor capacidad aceptora, se consigue una disminución de la velocidad de recombinación de carga y, así, se llega a mejores sistemas para su uso potencial en la conversión de la energía solar en energía química.

2.2.6.2.- Estudio fotofísico de las díadas y tríadas C₆₀-TTF π -extendido (85a,b y 184a,b).

Como hemos observado a lo largo de esta exposición de resultados, los TTFs π -extendidos en sus estados oxidados no sólo son aromáticos (como es el caso del propio TTF) sino que presentan una estructura plana muy estabilizada. Esta estructura contribuye en gran medida al incremento en la vida media de los pares radicálicos de cargas separadas en las díadas y tríadas en las que estos compuestos actúan como fragmento dador de electrones. Son estas dos características las que determinan la importante actividad fotofísica de estos dadores.

Sobre las díadas y tríadas presentadas en los dos primeros capítulos de esta Memoria, se ha realizado un estudio fotofísico preliminar para determinar su capacidad en procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

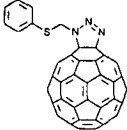
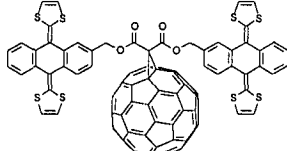
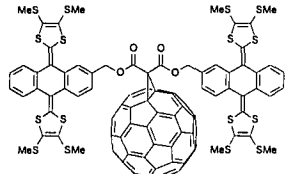
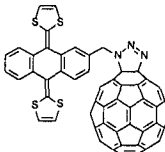
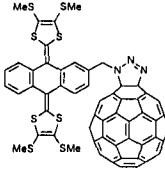
Una herramienta muy útil en el análisis de las propiedades de los estados excitados, es la espectroscopía de fluorescencia. En la Tabla 11 se muestran los valores del rendimiento cuántico de la fluorescencia en los sistemas **85a,b** y **184a,b** con respecto a la triazolina de referencia **176**.

Comparando los datos de la Tabla vemos cómo en disolventes poco polares como tolueno, tanto las díadas **184** como las tríadas **85**, presentan valores del rendimiento cuántico de la fluorescencia mucho menores que el de la triazolina de referencia (**176**). Además, puede observarse cómo el cambio a disolventes más polares, como el benzonitrilo, conlleva una mayor desactivación de la fluorescencia debido, seguramente, a una mayor estabilización del par radical de cargas separadas.

En el caso de las tríadas **85a,b**, se han registrado, además, espectros de absorción diferencial a intervalos de tiempo. En ellos se observa cómo inmediatamente después de la excitación láser se forma el estado excitado singlete del fullereno. Esta absorción singlete-singlete se desactiva rápidamente, con una constante que depende de la fortaleza del dador y de la polaridad del disolvente. Mientras que para **85a** el tiempo de vida del estado excitado singlete es de 236 ps en tolueno y 53 ps en benzonitrilo, para **85b** es de 284 ps y 89 ps, respectivamente.

Si comparamos los valores del rendimiento cuántico de la fluorescencia obtenidos para estos derivados, con los obtenidos previamente para la díada **181** ($1,8 \times 10^{-4}$ en tolueno y $0,44 \times 10^{-4}$ en benzonitrilo), comprobamos cómo el aumento en la aromaticidad y planaridad al formarse las especies catiónicas en los derivados de TTFs π -extendido con respecto al propio TTF, da lugar a una mayor desactivación de la fluorescencia, debido a la mayor estabilización del par radical de cargas separadas.

Tabla 11. Rendimientos cuánticos de la fluorescencia para las díadas **184a,b** y las tríadas **184a,b**, junto con la triazolina de referencia **176**.

Compuesto	Rdto. cuántico de la fluorescencia en tolueno [$\Phi \times 10^4$]	Rdto. cuántico de la fluorescencia en benzonitrilo [$\Phi \times 10^4$]
 176	5,30	4,90
 85a	0,7	0,12
 85b	0,85	0,25
 184a	0,68	0,32
 184b	0,48	0,20

Como introducíamos en el estudio electroquímico de los sistemas **181** y **184a,b**, la unión directa de átomos electronegativos al esqueleto de C_{60} , no sólo compensa la pérdida de capacidad aceptora por la saturación de un doble enlace, sino que tiene importantes consecuencias en las propiedades fotofísicas. Los datos recogidos hasta el momento para los sistemas **184a,b** que, además de contener la subunidad de triazolina tienen como fragmento dador un TTF π -extendido, los convierten en los sistemas más prometedores, en el caso de que esta desactivación de la fluorescencia del C_{60} se deba a un proceso de TE.

En estos momentos se está llevando a cabo un estudio fotofísico más profundo que nos permita detectar, de forma inequívoca, qué especies son las que se generan por excitación fotoinducida y qué vías de desactivación siguen.

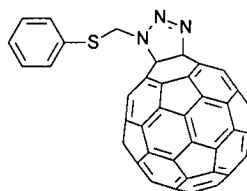
2.3. Parte Experimental

2.3.1.- TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS.

Las técnicas experimentales empleadas han sido descritas en el apartado 1.3.1. de la presente memoria.

2.3.2.- SÍNTESIS DE 3'-[FENILTOMETIL]TRIAZOLINO[4',5':1,2]-1,2-DIHIDRO[60]FULLERENO (176).

A una disolución de C₆₀ (0,30 mmol, 217 mg) en *o*-DCB (15 mL) a 60 °C y en atmósfera inerte se añade, gota a gota tiofenilmetilazida (0,30 mmol, 50 mg) disuelta en *o*-DCB (1 mL). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a 60 °C durante toda la noche (24 horas). Pasado este tiempo, se permite que la disolución adquiera temperatura ambiente y se centrifuga con hexano para eliminar el *o*-DCB, evitando calentar el crudo de reacción por encima de 60 °C. El producto resultante se purifica mediante columna cromatográfica sobre sílica gel usando mezcla ciclohexano/tolueno 1/1 como eluyente y con posteriores centrifugaciones sucesivas con hexano, metanol y éter.



Rdto.: 23% (57% basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2918; 2849; 1637; 1468; 1427; 1181; 1143; 1048; 993; 938; 860; 796; 738, 687, 574; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 7,68 (2H, d, *J* = 6,8 Hz, ArH); 7,42 (1H, t, *J* = 6,8 Hz, ArH); 7,41 (2H, t, *J* = 6,8 Hz, ArH); 5,98 (2H, s, CH₂).

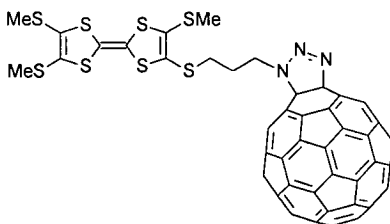
¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 75 MHz), δ: 146,21; 146,20; 146,00; 145,99; 145,85; 145,72; 145,33; 145,08; 144,12; 144,26; 143,89; 143,01; 142,90; 142,77; 142,65; 142,49; 142,36; 142,15; 142,05; 142,04; 141,90; 141,81; 140,89; 140,88; 140,62; 140,03; 136,23; 136,20; 133,32; 132,79; 131,73; 129,38; 129,16; 128,95; 128,29; 128,15; 127,68; 125,24; 120,39; 119,97; 119,55; 117,45; 112,16; 98,48 (C_{sp3}C₆₀); 77,21 (C_{sp3}C₆₀); 53,95 (CH₂N).

E.M. *m/z* (%): 886 (M⁺, 12); 720 (C₆₀, 83).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 428 (3,39); 318 (4,58); 274 (4,71); 254 (4,76) nm.

2.3.3.- SÍNTESIS DE 3'-[3-TRIS(METILTIO)TETRATIAFULVALENILTIO-PROPIL]TRIAZOLINO[4',5':1,2]-1,2-DIHDRO[60]FULLERENO (181).

A una disolución de C₆₀ (0,11 mmol, 78 mg) en *o*-DCB (6,3 mL) a 60 °C y en atmósfera inerte, se añade gota a gota (3-azidopropiltio)tris(metiltio)-tetratiafulvaleno (0,11 mmol, 50 mg) disuelto en *o*-DCB (1 mL). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a 60 °C durante toda la noche (24 horas). Pasado este tiempo, se permite que la disolución adquiera temperatura ambiente y se centrifuga con hexano para eliminar el *o*-DCB, evitando calentar el crudo de reacción por encima de 60 °C. El producto resultante se purifica mediante columna cromatográfica sobre sílica gel usando mezcla ciclohexano/tolueno 1/1 como eluyente y con posteriores centrifugaciones sucesivas con hexano, metanol y éter.



Rdto.: 25% (60% basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2922; 2860; 1465 (N=N); 1415; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 4,60 (2H, t, *J* = 6,9 Hz, CH₂N); 3,20 (2H, t, *J* = 6,9 Hz, CH₂S); 2,59 (2H, quint, *J* = 6,9 Hz, CH₂); 2,80 (3H, s, CH₃S); 2,40 (3H, s, CH₃S); 2,37 (3H, s, CH₃S).

¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 75 MHz), δ: 147,48; 147,33; 146,09; 146,02; 145,89; 145,82 (2C); 145,55; 145,28; 145,08; 145,00; 144,30; 142,22 (2C); 143,81; 142,97; 142,75; 142,71; 142,53; 142,40; 142,36; 142,08; 141,98; 141,95; 141,74; 140,58; 140,37; 140,10; 136,41; 135,97; 131,40 (TTF); 127,25 (TTF); 127,06 (TTF); 123,59 (TTF); 110,66 (TTF); 110,12 (TTF); 81,17 (C_{sp3}C₆₀); 77,21 (C_{sp3}C₆₀); 47,05 (CH₂N); 33,23 (CH₂S); 29,82 (CH₂); 19,12 (SCH₃); 18,99 (SCH₃); 18,90 (SCH₃).

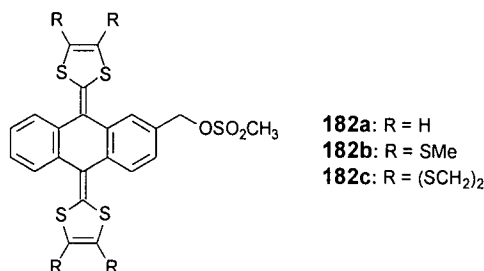
E.M. *m/z* (%): 1036 (M⁺-3MeS, 100), 720 (C₆₀, 83).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 428 (3,59); 422 (3,66); 312 (4,71); 252 (5,15) nm.

2.3.4.- SÍNTESIS DE TRIAZOLINO[4',5':1,2]-1,2-DIHIDRO[60]FULLERENOS DERIVADOS DE TTF π -EXTENDIDO.

2.3.4.1.- Mesilatos de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-dihidroantracenos (182a-c).

A una disolución de 1 mmol del alcohol de partida, sintetizado previamente (80a-c), y 0,1 mL (1,30 mmol, 1,3 eq.) de MeSO₂Cl en 30 mL de CH₂Cl₂ anhidro, a temperatura ambiente y en atmósfera de argón, se añaden 0,14 mL (1 mmol, 1 eq) de trietilamina anhidra. La disolución resultante se mantiene con agitación durante dos horas. Tras añadir 100 mL de agua se extrae la mezcla con 75 mL de CH₂Cl₂ y, posteriormente, se lava con agua (3 x 100 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente a vacío. El crudo de reacción se purifica mediante un rápido percolado en sílica gel con CH₂Cl₂ como eluyente.



Mesilato de 9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-2-hidroximetil-9,10-dihidroantraceno (182a).

Rdto.: 85 %.

P.F.: 170-172 °C (desc).

IRTF (CCl₄): 2927; 2856; 1547; 1516; 1454; 1429; 1363; 1261 (SO₂); 1111; 1012 (SO) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ : 7,71-7,67 (4H, m ArH); 7,45-7,29 (3H, m ArH); 6,32 (4H, s, CH=); 4,65 (2H, s, CH₂); 3,07 (3H, s, CH₃).

E.M. *m/z* 410 (M⁺-SO₂CH₃, 18); 394 (M⁺-OSO₂CH₃, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 432 (4,49); 416 (hombro, 4,43); 368 (4,28); 272 (hombro, 4,17); 242 (4,74) nm.

Mesilato de 9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-2-hidroxiometil-9,10-dihidroantraceno (182b).

Rdto.: 85 %.

P.F.: 110-112 °C (desc).

IRTF (KBr): 2986; 2916; 2853; 1632; 1532; 1495; 1453; 1420; 1311 (SO₂); 1283; 1258; 1213; 1159; 1050; 968; 890; 833; 795; 756 (SO); 703; 670; 644; 625; 590 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 7,58-7,54 (4H, m, ArH); 7,34-7,31 (3H, m, ArH); 4,66 (2H, s, CH₂); 3,67 (3H, s, CH₃); 2,40 (12H, s, CH₃S).

E.M. *m/z* (%): 578 (M⁺-CH₃SO₂-CH₃, 44); 563 (M⁺-CH₃SO₂-2CH₃, 4); 428 (M⁺-CH₃SO₂-2CH₃SC-CH₃S, 54).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 440 (4,33); 424 (hombro, 4,26); 372 (4,09); 274 (hombro, 4,23); 242 (4,60) nm.

Mesilato de 9,10-bis(1,3-ditio-4,5-etilenditio-2-iliden)-2-hidroxiometil-9,10-dihidroantraceno (182c).

Rdto.: 75 %.

P.F.: 167-170 °C.

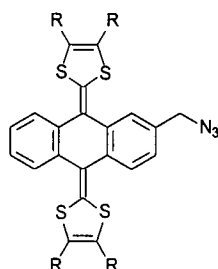
IRTF (KBr): 2954; 2922; 2853; 1633; 1545; 1509; 1453; 1420; 1377; 1284; 1260 (SO₂); 1108; 919; 798 (SO); 755; 703, 670 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ: 7,53-7,49 (4H, m, ArH); 7,34-7,31 (3H, m, ArH); 4,66 (2H, s, CH₂); 3,68 (3H, s, CH₃); 3,30 (8H, s, CH₂S).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 450 (4,37); 390 (4,08); 276 (hombro, 4,43); 244 (4,67) nm.

2.3.4.2.- Síntesis de derivados de 9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-2-azidometil-9,10-dihidroantraceno (183a-c).

A una disolución de 1 mmol del mesilato correspondiente (**182a-c**) en 20 mL de acetonitrilo, se añaden 1,95 g (30 eq) de NaN₃ previamente activada. La mezcla se calienta a reflujo (60 °C), en atmósfera de argón y agitando, durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se permite que la reacción alcance gradualmente temperatura ambiente y se añaden 100 mL de agua destilada. Se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) y se lava posteriormente con agua (3 x 200 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto final se purifica mediante columna cromatográfica sobre sílica gel utilizando mezcla hexano/cloruro de metileno 1/1 como eluyente.



183a: R = H
183b: R = SMe
183c: R = (SCH₂)₂

9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-2-azidometil-9,10-dihidroantraceno (183a).

Rdto.: 95 %.

P.F.: 202-205 °C.

IRTF (CCl₄): 2958; 2928; 2854; 2098 (-N=N⁺=N⁻); 1548; 1522; 1456; 1429; 1261 (-N=N⁺=N⁻); 1217; 1072; 1010; 979 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ: 7,70-7,67 (4H, m, ArH); 7,43-7,21 (3H, m ArH); 6,31 (4H, m, CH=); 4,40 (2H, s ancho, CH₂).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ: 146,99; 136,35; 136,13; 135,93; 135,47; 135,36; 135,21; 134,89; 133,01; 126,04; 125,63; 125,34; 125,22; 124,92; 124,70; 121,65; 121,59; 117,22; 117,11; 54,76 (CH₂).

E.M. *m/z* (%): 435 (M⁺, 41); 407 (M⁺-N₂, 100); 381 (M⁺-N₂(CH)₂, 71); 349 (M⁺-N₂(CH)₂S, 14).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 432 (4,37); 416 (hombro, 4,32); 366 (4,17); 272 (hombro, 4,05); 242 (4,58) nm.

9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-2-azidometil-9,10-dihidroantraceno (183b).

Rdto.: 36 %.

P.F.: 171-173 °C.

IRTF (KBr): 2920; 2854; 2095 (N=N⁺=N⁻); 1631; 1534; 1496; 1454; 1422; 1311 (N=N⁺=N⁻); 1282; 1093; 969; 892; 756; 643; 456 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ: 7,55-7,52 (4H, m, ArH); 7,35-7,23 (3H, m, ArH); 4,40 (2H, s ancho, CH₂); 2,40 (3H, s, CH₃S); 2,39 (9H, s, CH₃S).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ: 135,17; 134,59; 134,47; 133,44; 131,81; 130,39; 126,40; 126,00; 125,81; 125,43; 125,38; 125,11; 123,13; 123,03; 54,62 (CH₂N₃); 19,05 (4CH₃S).

E.M. *m/z* (%): 619 (M⁺, 13); 591 (M⁺-N₂, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 438 (4,42); 422 (hombro, 4,34); 370 (4,17); 271 (4,32); 242 (4,67) nm.

9,10-bis(1,3-ditio-4,5-etilenditio-2-iliden)-2-azidometil-9,10-dihidroantraceno (183c).

Rdto.: 50 %.

P.F.: 149-153 °C.

IRTF (KBr): 2923; 2854; 2095 (-N=N⁺=N⁻); 1641; 1545; 1510; 1453; 1284 (-N=N⁺=N⁻); 1136; 1074; 919; 883; 830; 792; 756; 642, 467 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ : 7,50-7,46 (4H, m, ArH); 7,37-7,24 (3H, m, ArH); 4,42 (2H, s, CH₂); 3,28 (8H, s ancho, CH₂S).

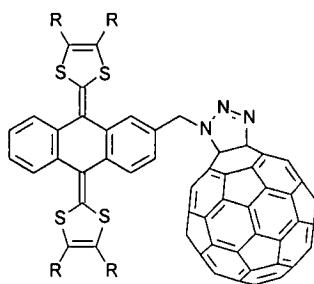
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ : 135,21; 134,60; 134,49; 133,60; 130,52; 128,81; 128,77; 126,45; 125,94; 125,91; 125,59; 125,54; 125,19; 123,54; 111,96; 110,85; 54,61 (CH₂); 29,58 (4CH₂S).

E.M. m/z (%): 615 (M⁺, 82).

UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 450 (4,47); 436 (hombro, 4,40); 386 (4,16); 276 (hombro, 4,39); 242 (4,75) nm.

2.3.4.3.- Síntesis de sistemas electroactivos mediante adición 1,3-dipolar de alquilazidas al C₆₀ (184a,b).

A una disolución de C₆₀ (0,11 mmol, 78 mg) en *o*-DCB (6,3 mL) a 60 °C y en atmósfera inerte se añade, gota a gota, la azida correspondiente (**183a,b**) (0,11 mmol) disuelta en *o*-DCB (1 mL). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a 60 °C durante toda la noche (24 horas). Pasado este tiempo, se permite que la disolución adquiera temperatura ambiente y se centrifuga con hexano para eliminar el *o*-DCB, evitando calentar el crudo de reacción por encima de 60 °C. El producto resultante se purifica mediante columna cromatográfica sobre sílica gel usando mezcla ciclohexano/tolueno 1/1 como eluyente y con posteriores centrifugaciones sucesivas con hexano, metanol y éter.



184a: R = H
184b: R = SMe

[9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetil]triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno (184a).

Rdto.: 8 % (14 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2921; 1635; 1544; 1508; 1453; 1423; 1339; 1264; 1184; 1085; 1057; 801; 753; 643; 576; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 8,10-7,50 (7H, m, ArH); 6,33-6,22 (4H, m, CH=); 5,73 (1H, AB, *J* = 16.1 Hz, CH₂N); 5,71 (1H, AB, *J* = 16.1 Hz, CH₂N).

¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 75 MHz), δ: 147,21; 146,05; 145,96; 145,75; 145,70; 145,57; 145,28; 144,94; 144,67; 144,15; 142,94; 142,71; 142,63; 142,48; 142,36; 142,06; 141,61; 140,51; 135,98; 135,37; 135,01; 134,95; 132,97; 126,81; 125,98; 125,27; 125,07; 125,06; 124,85; 124,70; 121,45; 117,17; 98,40 (C_{sp3}C₆₀); 77,20 (C_{sp3}C₆₀); 52,55 (CH₂N).

E.M. *m/z* (%): 1127 (M⁺-N₂, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 434 (3,40); 414 (3,37); 360 (3,53); 328 (3,81); 258 (4,64) nm.

[9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetil]triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno (184b).

Rdto.: 12 % (55 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2963; 2915; 1648; 1528; 1492; 1452 ; 1419; 1308; 1261; 1093; 1022; 964; 868; 803; 751; 525 (C₆₀).

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 7,90-7,14 (7H, m, ArH); 5,88 (1H, AB, *J* = 15,6 Hz, CH₂N); 5,59 (1H, AB, *J* = 15,6 Hz, CH₂N); 2,42-2,31 (12H, m, 4CH₃S).

¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 75 MHz), δ: 147,34; 147,16; 146,02; 145,97; 145,95; 145,90; 145,86; 145,80; 145,79; 145,72; 145,69; 145,67; 145,66; 145,60; 145,57; 145,48; 145,22; 144,96; 144,92; 144,89; 144,80; 144,42; 144,32; 144,21; 144,16; 144,13; 144,09; 143,73; 143,68; 143,66; 142,90; 142,63; 142,59; 142,53; 142,49; 142,46; 142,34; 142,28; 142,21; 142,05; 141,92; 141,86; 141,85; 141,76; 141,56; 140,69; 140,53; 140,50; 139,88; 139,70; 139,17; 139,07; 137,51; 136,40; 136,17; 136,17; 136,01; 135,85; 135,34; 134,60; 134,28; 134,15; 133,49; 132,97; 132,09; 128,87; 128,09; 127,42; 126,32; 125,73; 125,50; 125,25; 125,19; 125,17; 123,15; 122,57; 80,54 (C_{sp3}C₆₀); 77,20 (C_{sp3}C₆₀); 52,39 (CH₂N); 19,41 (CH₃S); 19,17 (CH₃S); 19,06 (CH₃S); 18,98 (CH₃S).

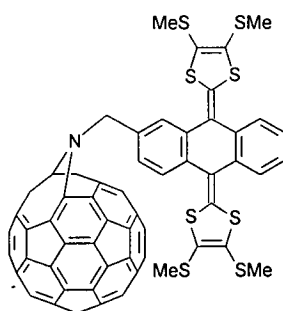
E.M. *m/z* (%): 1311 (M⁺-N₂, 100).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 438 (4,30); 420 (hombro, 4,26); 368 (hombro, 4,32); 316 (4,53); 254 (4,99) nm.

2.3.4.4.- N-[9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracencilmetil]azafulleroide (185).

Procedimiento A: A una disolución de C₆₀ (0,12 mmol, 87,2 mg) en *o*-DCB (6,3 mL) a 60 °C y en atmósfera inerte se añade, gota a gota, 9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-2-azidometil-9,10-dihidroantraceno (**183b**) (0,12 mmol) disuelto en *o*-DCB (1 mL). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a 120 °C durante 6 horas. Pasado este tiempo, se permite que la disolución adquiera temperatura ambiente y se vuelca sobre sílica gel compactada con ciclohexano. Después de eluir con ciclohexano el C₆₀ que no ha reaccionado, se aísla el producto usando mezcla ciclohexano/tolueno 1/1 como eluyente. La purificación se completa con tres centrifugaciones sucesivas en hexano, metanol y éter.

Procedimiento B: Una disolución de [9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracencilmetil]triazolino[4',5':1,2]-1,2-dihidro[60]fullereno (**184b**) (0,018 mmol, 25 mg) en *o*-DCB (7 mL) se calienta a 120 °C durante 4 horas. Pasado este tiempo, se permite que la disolución adquiera temperatura ambiente y se vuelca sobre sílica gel compactada con ciclohexano. El producto se separa del C₆₀ y la azida (**183b**) formados como subproducto de la reacción, mediante columna cromatográfica. Después de separar con ciclohexano el C₆₀ que no ha reaccionado, se aísla el producto usando se mezcla ciclohexano/tolueno 1/1 como eluyente. La purificación se completa con tres centrifugaciones sucesivas en hexano, metanol y éter.



185

Rdto. (Procedimiento A): 17 % (51 % basado en el C₆₀ recuperado).

Rdto. (Procedimiento B): 20 %.

IRTF (KBr): 2919; 2851; 1652; 1530; 1491; 1451; 1419; 1372; 1261; 1077; 961; 891; 800; 752; 525 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 8,07-7,27 (7H, m, ArH); 5,01 (2H, s, CH₂); 2,42-2,39 (12H, m, 4CH₃S).

^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1, 75 MHz), δ : 147,70; 147,61; 144,88; 144,54; 144,43; 144,40; 144,30; 144,14; 144,11; 144,01; 143,88; 143,86; 143,83; 143,81; 143,68; 143,51; 143,41; 143,26; 143,07; 143,03; 142,99; 142,78; 142,66; 142,54; 141,34; 141,31; 141,30; 140,72; 140,68; 140,66; 139,19; 138,42; 137,09; 136,15; 136,11; 135,58; 135,55; 135,52; 135,18; 135,01; 134,37; 134,33; 134,14; 133,95; 133,65; 133,56; 131,63; 127,57; 127,28; 126,95; 126,79; 126,75; 126,66; 126,30; 126,24; 126,07; 125,78; 125,61; 125,36; 123,68; 123,37; 54,45 (CH_2); 19,39 ($2\text{CH}_3\text{S}$); 19,27 ($2\text{CH}_3\text{S}$).

E.M. m/z (%): 1312 (M^+ , 98).

UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$ ($\log \epsilon$): 438 (4,67); 420 (hombro, 4,67); 320 (hombro, 4,23); 260 (3,93); 246 (3,98) nm.

Capítulo 3. Sistemas diméricos de C₆₀

3.1. Antecedentes bibliográficos

La formación de dímeros de fullereno C_{60} ha sido objeto de un creciente interés desde que, al irradiar con un láser películas de C_{60} , se observó la coalescencia del mismo.²⁵⁸ En un primer momento, los esfuerzos de los grupos de investigación se dirigieron a la obtención de dímeros de fullerenos compuestos únicamente por átomos de carbono, con el fin de encontrar nuevas formas alotrópicas del carbono. Los dímeros así creados, han sido propuestos como subunidades esenciales para clarificar la estructura y propiedades físicas y químicas de los polímeros de fullereno.²⁵⁹ Gracias al desarrollo de la química del [60]fullereno, ha sido posible la funcionalización del C_{60} con el fin de obtener una gran variedad de materiales diméricos con diferentes espaciadores. Las estrategias seguidas para la obtención de estos productos diméricos pueden dividirse en dos grupos principales: i) dimerización del [60]fullereno propiamente dicho o de un fullereno adecuadamente sustituido y ii) cicloadiciones bifuncionales al C_{60} .

Por otro lado, el diseño de nuevos organofullerenos que contienen subunidades electroactivas constituye un campo prometedor, debido a las propiedades ópticas y electrónicas que estos pueden poseer. Una aproximación interesante a este campo, es el estudio de dímeros en los que las dos esferas de fullereno se encuentran conectadas a través de un espaciador molecular electroactivo. Las interacciones electrónicas entre las unidades de C_{60} , o entre cada unidad de C_{60} y el espaciador electroactivo, han sido objeto de diferentes estudios, centrados especialmente en las propiedades electroquímicas y fotofísicas de estos compuestos.²⁶⁰

258. C. Yeretizian, K. Hauser, F. Diederich, R. Whetten, *Nature*, **1992**, 359, 44.

259. G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, **1997**, 357, 583.

260. Para una revisión reciente sobre dímeros de C_{60} , véase: J.L. Segura, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 13.

3.1.1.- REACCIONES DE DIMERIZACIÓN DEL [60]FULLERENO Y DERIVADOS.

El producto detectado en mayor abundancia en los espectros de masas de experimentos de coalescencia y diferentes polimerizaciones del [60]fullereno, es el C_{120} . Para determinar su estructura en el estado fundamental se han llevado a cabo diferentes estudios teóricos y experimentales. Estos estudios revelan que, en su estado neutro, el enlace energéticamente más favorable entre dos moléculas de C_{60} es el acoplamiento a través de una cicloadición [2+2], donde dos enlaces [6,6] de un par de moléculas adyacentes dan lugar a un anillo de cuatro carbonos (Figura 96).^{261,259}

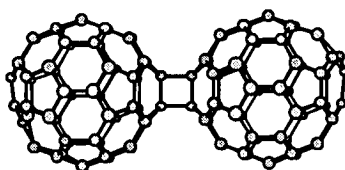
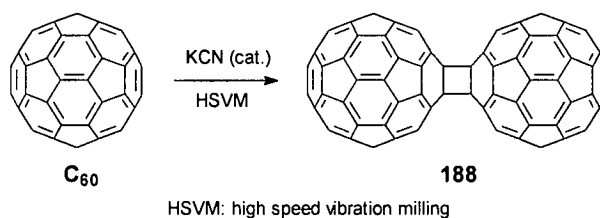


Figura 96. Estructura de C_{120} (**188**).

En 1997, Komatsu y *col.* llevaron a cabo la síntesis de C_{120} (**188**) por reacción mecanoquímica en estado sólido de C_{60} con KCN (Esquema 58). Dos mecanismos han sido propuestos para esta reacción: i) dimerización *vía* adición nucleófila, y ii) dimerización *vía* acoplamiento a través de un proceso de transferencia electrónica (TE).²⁶¹

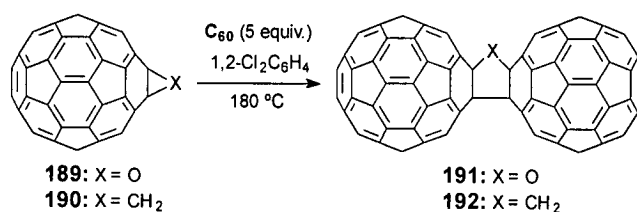


Esquema 58. Síntesis de C_{120} (**188**).

La voltamperometría cíclica de **188** muestra tres ondas reversibles de reducción, prácticamente idénticas a las que presenta el C_{60} en las mismas condiciones. La única diferencia entre ambas es un pequeño hombro en el primer pico de reducción, que indica que este dímero disocia rápidamente en dos unidades de C_{60} inmediatamente después de que el C_{120} adquiera una carga negativa.²⁶¹

261. K. Komatsu, G.-W. Wang, Y. Murata, T. Tanaka, K. Fujiwara, K. Yakamoto, M. Saunders, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 9583.

En 1995 dos grupos publicaron simultáneamente^{262,263} que la termolisis de $C_{60}O$ con estructura [6,6]-epóxido, en presencia de C_{60} , da lugar al correspondiente dímero con un puente oxigenado (**191**). En las mismas condiciones, a partir del derivado ciclopropánico **190** y C_{60} , se obtiene el derivado dimérico con un puente metilénico (**191**) (Esquema 59). Más recientemente, Taylor y *col.* han demostrado que, a temperatura ambiente y en estado sólido, el C_{60} se degrada a $C_{120}O$ (**191**), compuesto que se encuentra presente en una proporción del 1% en el C_{60} comercial.²⁶⁴



Esquema 59. Síntesis de $C_{120}O$ (**191**) y del dímero con puente metilénico (**192**).

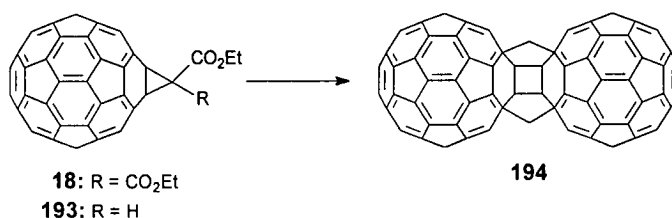
En el estudio electroquímico de **191** (X = O), aparecen dos picos asimétricos reversibles junto con otros dos reversibles. Cada pico asimétrico corresponde a la superposición de dos ondas muy próximas, resultantes de dos procesos con potenciales de reducción muy similares.²⁶⁵ Este comportamiento electroquímico indica que ambas subunidades no se reducen simultáneamente, lo que sugiere que los dos fullerenos interaccionan, a diferencia de lo que ocurría en el dímero **188**.

También mediante reacciones térmicas en estado sólido se han obtenido otros dímeros de [60]fullereno, tales como $C_{120}O_2$ y C_{119} ,²⁶⁶ ó $C_{120}OS$ cuando se lleva a cabo la termolisis en presencia de azufre.²⁶⁷

La síntesis y la completa caracterización del dímero $C_{122}H_4$ (**194**) fue publicada, muy recientemente, por Dragoe, Kitazawa y *col.*²⁶⁸ La estructura de este

262. A.B. Smith III, H. Tokuyama, R.M. Strongin, G.T. Furst, W.J. Romanov, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9359.
263. S. Lebedkin, S. Ballenveg, J. Gross, R. Taylor, W. Krätschmer, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 4971.
264. R. Taylor, M.P. Barrow, T. Drewello, *Chem. Commun.*, **1998**, 24917.
265. A.L. Balch, D.A. Costa, W.R. Fawcett, W.R. Winkler, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1554.
266. A. Gromov, S. Lebedkin, S. Ballanveg, A.G. Avent, R. Taylor, W. Krätschmer, *Chem. Commun.*, **1997**, 209.
267. S. Giesa, J.H. Gross, W.E. Hull, S. Lebedkin, A. Gromov, R. Gleiter, W. Krätschmer, *Chem. Commun.*, **1999**, 465.
268. N. Dragoe, H. Shimotani, M. Hayashi, K. Saigo, A. de Bettencourt-Dias, A.L. Balch, Y. Miyake, Y. Achiva, K. Kitazawa, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 3269.

dímero, obtenido junto con muchos otros productos en la termolisis de los metanofullerenos **18** ó **193** (Esquema 60), consiste en dos unidades del fullereno unidas directamente a través de dos enlaces C-C y un par de puentes metileno, formando un anillo que adopta conformación rígida tipo “bote”. En el espectro UV-Vis del compuesto **194**, se observa una pequeña banda aguda a 430 nm característica de dihidrofullerenos.^{262,96,269} Los cálculos de orbitales moleculares indican que el HOMO y el LUMO del dímero se superponen espacialmente debido a la proximidad de las dos unidades de C₆₀. Como consecuencia, la electroquímica del compuesto muestra un desdoblamiento en las ondas de reducción (a valores de potencial más negativos que las del propio C₆₀), lo que indica que existe comunicación electrónica entre ambas unidades.



Esquema 60

Algunos de los dímeros de fullereno mejor estudiados son aquellos de estructura general RC₆₀C₆₀R (R=H, halógeno, alquilo, fluoroalquilo), formados por recombinación de radicales RC₆₀[•], preparados, *in situ*, por adición de R[•] al C₆₀ (Figura 97).^{93,98,270}

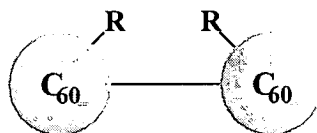


Figura 97. Dímeros de fórmula general RC₆₀C₆₀R.

269. Por ejemplo: a) K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi, T.S.M. Wan, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 8473; b) K. Komatsu, A. Kagayama, Y. Murata, N. Sugita, K. Kobayashi, S. Nagase, T.S.M. Wan, *Chem. Lett.*, **1993**, 2163; c) Y.-Z. An, J.L. Anderson, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4799.
270. a) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, S.A. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5454; b) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, E. Wasserman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1992**, 1425; c) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, L.B. Knight Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *204*, 481; d) M. Yoshida, A. Morishima, Y. Morinaga, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 9045; e) S. Osawa, E. Osawa, M. Harada, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 257; g) M. Yoshida, F. Sultana, N. Uchiyama, T. Yamada, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 735.

En 1999, Komatsu y col.²⁷¹ prepararon el 1,1',2,2'-tetrahidro[60]fulleren-1-il $C_{120}H_2$ (**195**) y su desprotonación al dianión **195**²⁻ (Figura 98), el cual se disocia rápidamente al anión radical $C_{60}^{\bullet-}$. El compuesto **195** fue sintetizado por dimerización de HC_{60}^{\bullet} , generado por protonación del anión radical $C_{60}^{\bullet-}$.²⁷² En el espectro UV-Vis de este compuesto puede observarse la típica banda de absorción a 433 nm.^{96,262,269}

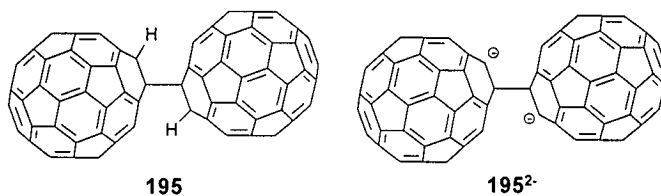


Figura 98

Una aproximación diferente a la obtención de un nuevo tipo de alótropos del carbono implica la combinación de fullereno con unidades acetilénicas. Dentro de este grupo podemos situar los polienos cíclicos **196** y **197** (Figura 99), sintetizados por cicloadición oxidativa de dietinilmetanofullereno, en los que la estructura de poliino se encuentra limitada por metanofullerenos.^{97,273}

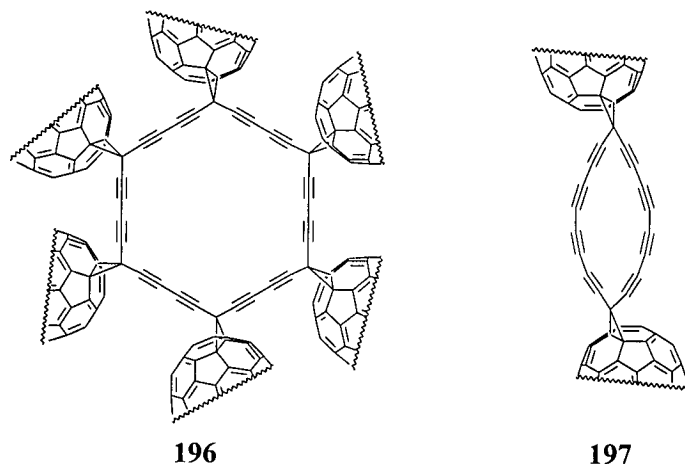


Figura 99. Polímeros cíclicos **196** y **197** con C_{60} periférico.

271. T. Tanaka, K. Komatsu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 1671.

272. a) D.E. Cliffel, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 8140; b) M.E. Nizayazybetov, D.H. Evans, S.A. Lerke, P.A. Cahill, C.C. Henderson, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 13093.

273. a) H.L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem., Ed. Int. Engl.*, **1994**, *106*, 1427; b) Y.-Z. An, Y. Rubin, C. Scholler, S.W. McElvany, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 2927.

Los dos miembros más pequeños de esta familia consisten en un ciclo- C_{15} , con tres fullerenos periféricos (**198a**) y en un ciclo- C_{20} (**198b**), con cuatro fullerenos unidos (Figura 100). Aunque era de esperar que estos compuestos fueran estables, su síntesis fue imposible, dando lugar a una mezcla de productos insolubles.^{97,273} Para resolver este inconveniente, los autores preparan los compuestos **199a,b** con grupos solubilizantes en su estructura. Para evitar la mezcla diastereomérica de macrociclos, estos grupos deben situarse de tal manera que sean químicamente equivalentes. Utilizando una metodología de funcionalización remota,^{114a} se llegó a un dietinil metanofullereno de simetría C_{2v} , que condujo a los derivados **199a,b** isoméricamente puros.^{114b}

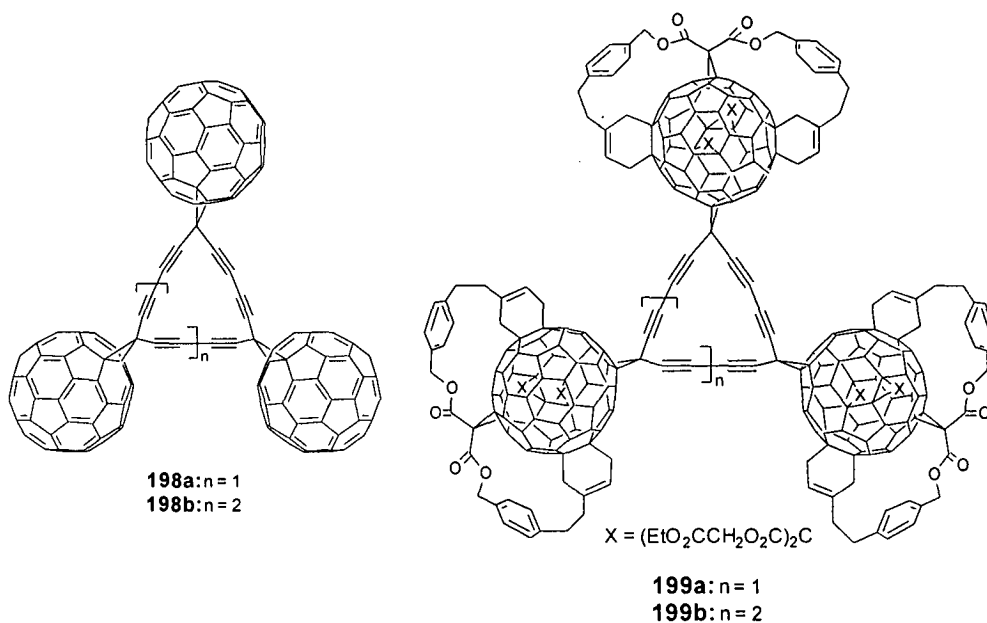
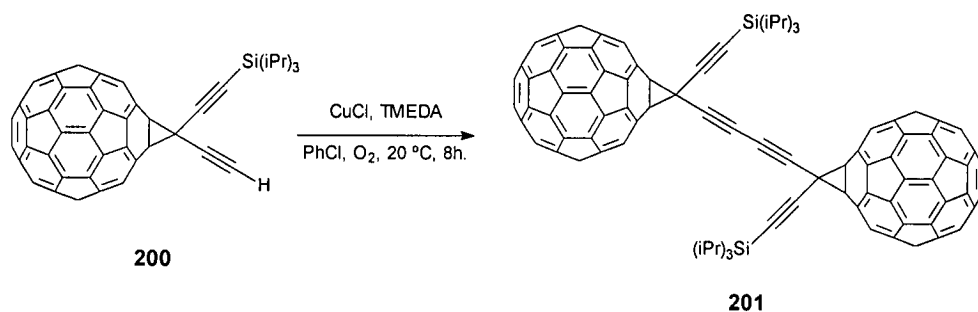


Figura 100

Dentro de este tipo de estructuras, Diederich y *col.* han desarrollado nuevas rutas para la síntesis de dietinilmetanofullerenos simétrica y no-simétricamente sustituidos para su uso en la preparación de derivados diméricos de fullereno. Así, el dietinilmetanofullereno monoprotectido **200**, bajo condiciones de acoplamiento de Hay (disolución en PhCl, a 20 °C y en presencia de CuCl, TMEDA y oxígeno), da lugar al correspondiente dímero unido por una unidad de butadiino (**201**, Esquema 61), el cual fue aislado con un rendimiento del 37% en forma de cristales negros brillantes, y resultó ser razonablemente soluble en ciclohexano, tolueno y CS_2 .^{273,274}

274. P. Timmerman, H.L. Anderson, R. Faust, J.F. Nierengarten, T. Habicher, P. Seiler, F. Diederich, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 4925.

Las medidas de voltamperometría cíclica del compuesto **201** muestran un único valor de potencial de reducción (-0,99 V, en CH₂Cl₂ vs Fc/Fc⁺), asignado a la transferencia de un electrón a cada una de las dos unidades de C₆₀, y dos potenciales muy próximos (-1,43 y -1,56 V) para el segundo proceso de reducción. Estos valores son similares a los de los análogos monoméricos, lo que sugiere que las interacciones, ya sean a través de enlaces o del espacio entre los dos fullerenos, no son muy eficientes.



Esquema 61. Síntesis del metanofullereno dimérico **201**.

Junto con estos dímeros metanofullerénicos, podemos encontrar otros derivados en los que el espaciador acetilénico se encuentra directamente unido a la estructura del C₆₀. En 1996, Diederich y col.²⁷⁵ sintetizaron los bisfullerenos **202** y **203** (Figura 101) e intentaron, sin éxito, llevar a cabo su conversión en el correspondiente dianión. Al igual que ocurría para el derivado **201**, la VC del compuesto **202** indica claramente que las dos unidades de C₆₀ se comportan de manera aislada.

También en 1996, Komatsu y col.²⁷⁶ sintetizaron un dímero de C₆₀ con una unidad de acetileno como espaciador (**204b**), en muy bajo rendimiento, por reacción de dilitioacetileno con C₆₀ en tolueno, seguido de adición de yoduro de dodecilo a reflujo (Figura 101). Siguiendo el mismo método experimental, sintetizaron el dímero **204a** en el que R=H y llevaron a cabo su conversión en el dianión C₁₂₂²⁻ (**204a**²⁻).²⁷¹

Como en ejemplos anteriores, en el espectro electrónico de **204** no se observa evidencia de interacción electrónica entre ambos fullerenos. La ausencia de interacción queda confirmada por las medidas de voltamperometría cíclica, que muestran dos mitades que se reducen simultáneamente.

275. P. Timmerman, L.E. Witschel, F. Diederich, C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 6.

276. K. Komatsu, N. Takimoto, Y. Murata, T.S.M. Wan, T. Wong, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 6153.

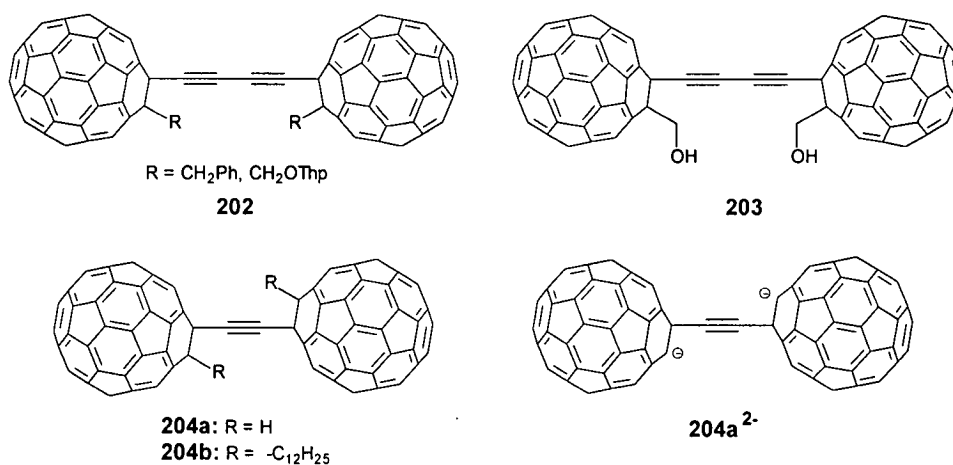


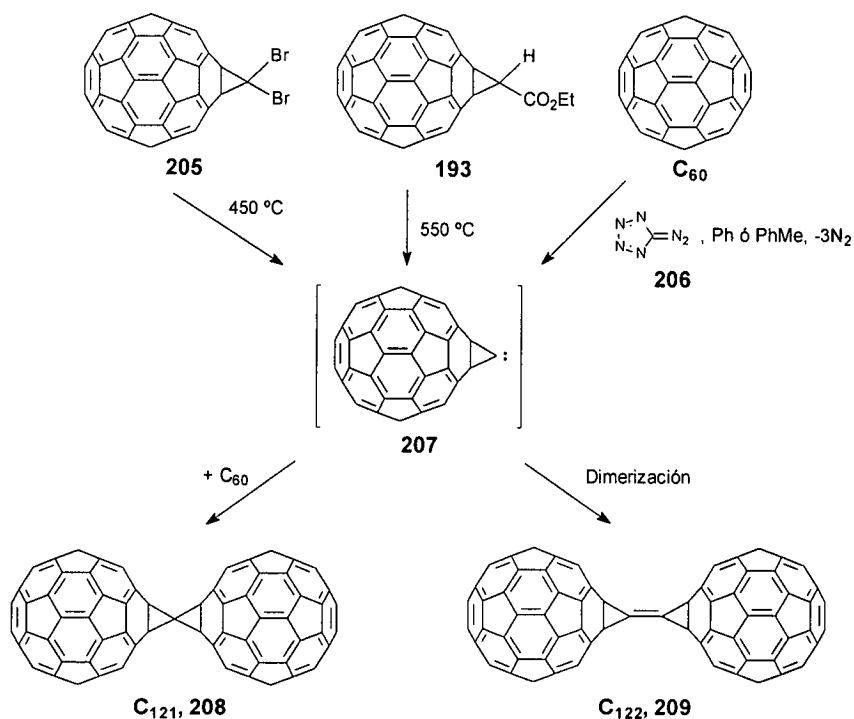
Figura 101

Más recientemente, la síntesis de los nuevos alótropos de carbono C_{121} (**208**) y C_{122} (**209**) ha sido el resultado de un interesante estudio sobre la dimerización del carbeno del metanofullereno C_{60}C : y de su adición a una molécula de C_{60} (Esquema 62).²⁷⁷ Cuando una mezcla de $\text{C}_{60}\text{CBr}_2$ (**205**) y C_{60} es calentada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de argón y se enfría a temperatura ambiente, se obtiene un polvo negro, soluble en CS_2 y *o*-DCB (el mismo producto se obtiene si se calienta a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y, en lugar de $\text{C}_{60}\text{CBr}_2$, se usa $\text{C}_{60}\text{CHCO}_2\text{Et}$, **193**). La mezcla se purifica mediante cromatografía de columna (GPC, tolueno). El carbeno formado a partir del metanofullereno **205**, había sido ya propuesto como precursor de estos dos compuestos por Osterodt y Vögtle, cuando detectaron su existencia por espectrometría de masas.²⁷⁸ En 1998, Strongin y *col.*, en un estudio previo al publicado por el grupo de Drago, ²⁷⁷ describieron, por primera vez, la síntesis del C_{122} a partir del precursor de carbono atómico diazotetrazol **206** y C_{60} .²⁷⁹

277. N. Drago, S. Tanibayashi, N. Nakahara, S. Nakao, H. Shimotani, L. Xiao, K. Kitazawa, Y. Achiba, K. Kikuchi, N. Nojimo, *Chem. Commun*, **1999**, 85.

278. J. Osterodt, F. Vögtle, *Chem. Commun*, **1996**, 547.

279. T.S. Fabre, D. Treleaven, T.D. McCarley, C.L. Newton, R.M. Landry, M.C. Saraiva, R.M. Strongin, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 3522.



Esquema 62. Síntesis de dímeros C_{121} y C_{122} vía carbeno $C_{60}C:$.

No sólo se han sintetizado dímeros de C_{60} con espaciadores vinileno o acetileno. En 1997, Hirsch y *col.*,¹⁰⁴ por reacción de un metanofullereno con un iminofullereno, llegaron a una estructura en la que ambos derivados se unían a través un grupo carboxilo.

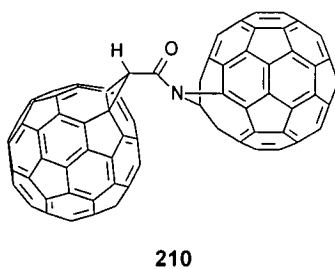
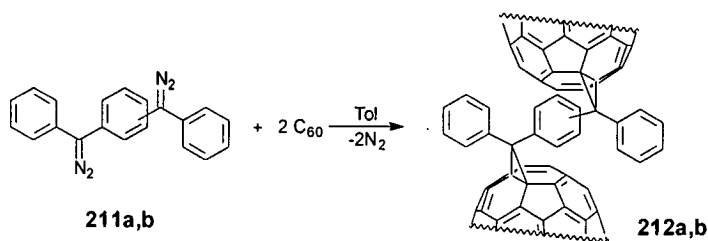


Figura 102

3.1.2.- CICLOADICIONES BIFUNCIONALES AL [60]FULLERENO.

El [60]fullereno es un excelente filodieno en reacciones de cicloadición,⁴²⁻⁴⁶ en las que, generalmente, reacciona por sus dobles enlaces [6,6]. Las cicloadiciones al C₆₀ han sido muy estudiadas y pueden ser desde [2+1], [2+2], [3+2], [4+2] hasta [8+2], dando lugar a los correspondientes monoadductos, fácilmente aislables con rendimientos de moderados a altos. Por el contrario, las reacciones de bisadición dan lugar a mezclas de bisadductos regioisoméricos difícilmente separables. Así pues, la derivatización del C₆₀ con moléculas bifuncionales, ha sido una alternativa eficiente para la preparación de materiales diméricos basados en [60]fullereno.

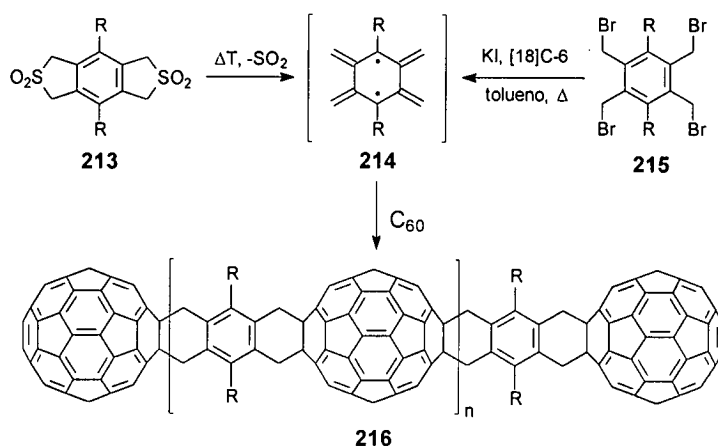
En 1992, Wudl y *col.*¹⁷⁹ describieron la primera síntesis de dímeros por reacción de bis(diazoderivados). La cicloadición de fenildiazometanos sustituidos permite acceder a una amplia variedad de derivados de fullereno con diferentes aplicaciones. Así, por ejemplo, la adición de *m*- y *p*-fenilenbis(diazometano) conduce a la obtención de los sistemas diméricos **212a,b** (Esquema 63).



Esquema 63

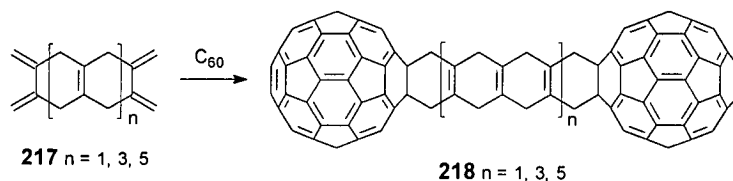
Las propiedades electrónicas (UV-Vis y VC) de estos dímeros son indistinguibles de las de otros metanofullerenos. Los datos de voltamperometría cíclica revelan que la adición de un electrón a una subunidad de [60]fullereno no tiene ningún efecto en las propiedades redox de la molécula de C₆₀ vecina.¹⁷⁹

Desde entonces, diferentes dímeros de fullereno han sido sintetizados. Muchas de estas reacciones se basan en el uso de bisdienos en cicloadiciones tipo Diels-Alder. En 1993, Müllen y *col.* publicaron cómo el bis-*o*-quinodimetano **214** (R=H), generado *in situ* a partir de la bis-sulfona **213** o de 1,2,4,5-tetraquis(bromometil)benceno (**215**, R=H), capturaba dos moléculas de fullereno para dar lugar a un bisadducto altamente insoluble (**216**, n=0, R=H, Esquema 64), que podía detectarse por espectroscopía de masas MALDI-TOF.^{45a} El compuesto de estructura **216**, en el que R = OH_{hex}, pudo ser caracterizado por espectroscopía RMN ya que es soluble en bencenos halogenados y únicamente existe como un regioisómero.



Esquema 64. Síntesis del compuesto **216** vía cicloadición Diels-Alder del C_{60} con el bis(o-quinodimetano).

Paquette y *col.* utilizaron también bisdienos para preparar sistemas tipo **218**, en los que dos unidades de C_{60} se unen a través de cadenas de ciclohexa-1,4-dienilo de diferente longitud (Esquema 65).²⁸⁰ Controlando la distancia entre ambas unidades se pretende conocer su posible interacción intramolecular. De todos modos, estos sistemas presentan una gran limitación, su elevada insolubilidad.



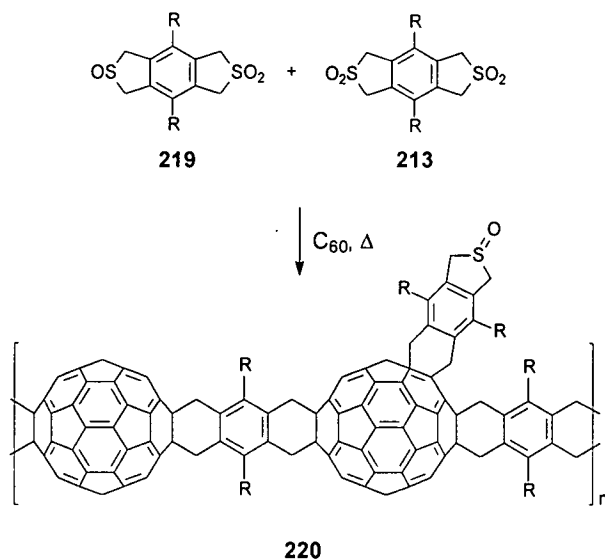
Esquema 65. Síntesis de los sistemas **218** vía cicloadición Diels-Alders del C_{60} con los bisdienos **217**.

Como hemos visto anteriormente, la introducción de sustituyentes solubilizantes en el bisdiene de partida, permite estudiar la formación de polímeros con unidades de [60]fullereno en la cadena principal.²⁸¹ Con el fin de evitar el entrecruzamiento de cadenas, Müllen y *col.*, posteriormente, hacen reaccionar una mezcla de mono- y bis-sulfona con C_{60} (Esquema 66). De esta manera es posible

280. a) L.A. Paquette, R.J. Graham, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2958; b) L.A. Paquette, W.E. Trego, *Chem. Commun.*, **1996**, 419.

281. A. Gügel, P. Belik, M. Walter, A. Kraus, E. Harth, M. Wagner, J. Spickermann, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5007.

sintetizar un polímero de C_{60} , de elevado peso molecular, con excelentes propiedades de solubilidad.



Esquema 66

Más recientemente, cicloadiciones [4+2] en estado sólido de pentaceno con C_{60} , mediante la técnica HSV, permitieron obtener el dímero **221** (Figura 103).²⁸²

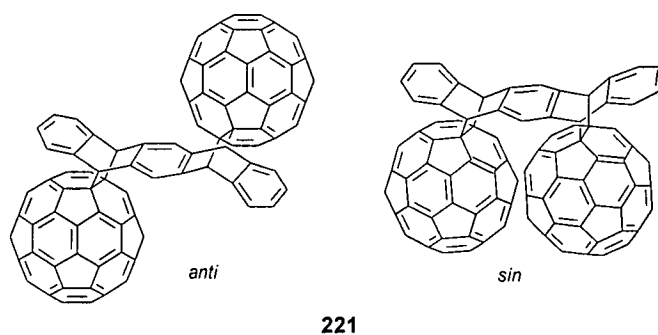


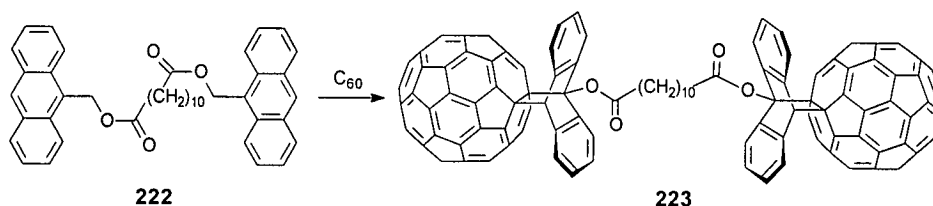
Figura 103. Isómeros *sin* y *anti* del dímero **221.**

Muchos grupos de investigación^{43b,85,283} han estudiado la reversibilidad de las cicloadiciones Diels-Alder entre fullereno y dienos ricos en electrones. La inusual

282. Y. Murata, N. Kato, K. Fujiwara, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 3483.

283. a) V.M. Rotello, J. Howard, T. Yadav, M. Conn, E. Viani, L. Giovane, A. Lafluer, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 1561; b) B. Nie, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1870; c) M. Mendice, R. Roers, G.J. Langley, A.G. Avent, A.D. Darwish, S. Firth, H.W. Kroto, R. Taylor, R.M. Walton,

estabilidad térmica de estos aductos es ideal para la creación de polímeros reversibles térmicamente. Un requisito imprescindible para la formación de estos polímeros es la existencia de diferentes temperaturas de poli- y despolimerización. Diversos estudios han demostrado que el C_{60} reacciona rápidamente con antraceno.^{269a,284} Como ejemplo, el llevado a cabo por Rotello y col.²⁸⁵ en 1999. En un paso de polimerización, una mezcla equimolecular de bisantraceno **222** y C_{60} en tolueno, a temperatura ambiente, da como producto el dímero **223** (Esquema 67). Bajo calefacción a 60 °C, **223** se disocia, casi en su totalidad, en las especies monoméricas. Este polímero presenta, además, una gran estabilidad frente a la reducción electroquímica.



Esquema 67

Las cicloadiciones 1,3-dipolares de iluros de azometino son también un método adecuado, y bastante general, para funcionalizar el C_{60} .⁸² El dímero **224** fue obtenido por doble cicloadición 1,3-dipolar del [60]fullereno al di-*N*-óxido de cianógeno (Figura 104).^{150b} La solubilidad de **224** en una mezcla de 1-cloronaftaleno/2-cloronaftaleno 9/1, permitió su caracterización por ^{13}C -RMN. La cicloadición ocurre en un enlace [6,6] del fullereno y el número de señales indica una simetría C_s .

En 1996, Martín y col. publicaron la primera síntesis del dímero **225** (Figura 104) mediante este tipo de cicloadición.²⁸⁶ Su espectro UV-Vis muestra la presencia de una banda alrededor de 410 nm, además de la débil banda de absorción a 430 nm, típica de dihidrofullerenos, lo que confirma la estructura de enlaces [6,6]-cerrados del dímero. Las medidas de voltamperometría cíclica indican que no existe una interacción significativa entre las dos unidades de fullereno en estado sólido.

J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1993**, 1342; d) P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, *Nature*, **1994**, 370, 637; e) Y. Sun, B. Ma, C. Bunker, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 117, 12706; f) J. Zheng, S.H. Goh, S.Y. Lee, *Macromolecules*, **1997**, 30, 8069.

284. J. Schlueter, J. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. Lykke, H. Wang, J. Willians, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 972.

285. F. Ilhan, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1455.

286. A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 52, 9391.

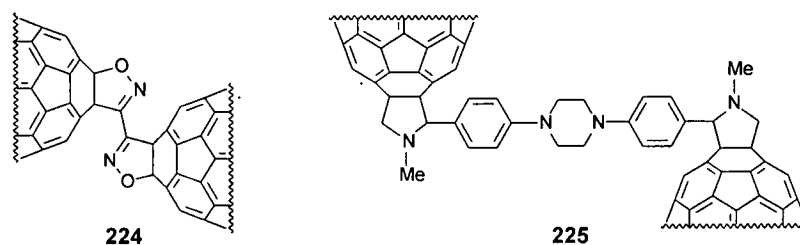


Figura 104. Estructuras de los dímeros **224** y **225** obtenidos por cicloadiciones bifuncionales al C_{60} .

Formalmente el compuesto **225** podría considerarse como el dímero de la fulleropirrolidina **150** (Figura 59),²³⁰ por lo que sería un sistema de tipo A-D-D-A. El estudio electroquímico de esta molécula pone de manifiesto una capacidad dadora de la subunidad de *N,N*-dimetilnilina en **150** ligeramente superior al fragmento electrodador en **225**. Los datos de voltamperometría cíclica indican, asimismo, que este producto se comporta como dos monómeros independientes, no observándose ninguna interacción electrónica entre las dos unidades de C_{60} (Figura 105).²⁸⁶

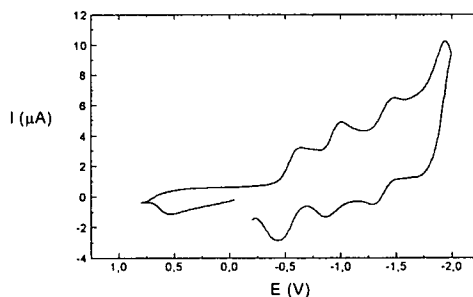


Figura 105. Voltamperometría cíclica del dímero **225**.

Otro ejemplo interesante de este tipo de reacciones son los sistemas **226a,b** (Figura 106).⁷⁵

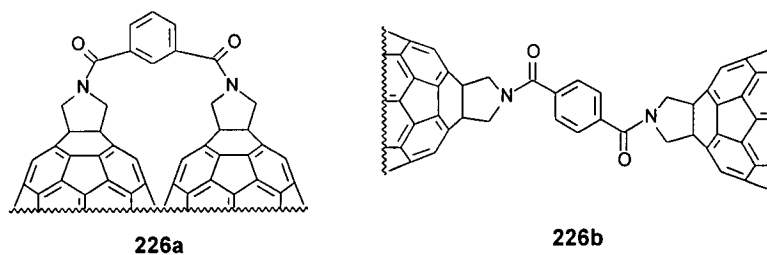


Figura 106. Fulleropirrolidinas diméricas **226a,b**.

El estudio de los espectros de EPR de estos derivados revela un efecto de acoplamiento interesante en el producto **226a**²⁻, en el que dos unidades de C₆₀¹⁻ se encuentran unidas por medio del puente 1,3-ftalimido. La proximidad de las dos unidades de C₆₀ da lugar a una interacción dipolo-dipolo entre los espines desapareados vecinos.

3.1.3.- DÍMEROS DE FULLERENO CONECTADOS A TRAVÉS DE PUENTES MOLECULARES ELECTROACTIVOS.

El diseño de díadas en las que subunidades con capacidad dadora de electrones se encuentran unidas covalentemente, próximas a la superficie del C₆₀, es una interesante aproximación a la síntesis de nuevos materiales electrónicos moleculares.⁵⁰ Menos estudiada, pero no menos interesante en cuanto a sus posibles aplicaciones, es la síntesis de dímeros de fullereno en los que dos unidades de C₆₀ se encuentran conectadas a través de un espaciador molecular electroactivo.

En diferentes díadas C₆₀-porfirina se han observado procesos de transferencia electrónica y de energía intramolecular. En 1998 fueron sintetizadas las tríadas C₆₀-porfirina-C₆₀, **227**, **228** y **229** (Figura 107). Las tríadas **227** y **228** se sintetizaron mediante cicloadición de Bingel de una porfirina sustituida en dos de sus posiciones laterales por bismalonatos,^{131a,c} mientras que **229**²⁸⁷ se obtuvo por ciclación 1,3-dipolar a partir de las correspondientes formilporfirinas, *N*-metilglicina y C₆₀ en tolueno, **228** se obtiene como mezcla de dos confórmers en un lento equilibrio y **229**, debido a la presencia de un carbono quiral en las unidades de pirrolidina, se aisló como una mezcla de esteroisómeros. Para las tres díadas, se observa una fuerte desactivación de la emisión de fluorescencia de la porfirina.

287. S. Higashida, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1998**, 605.

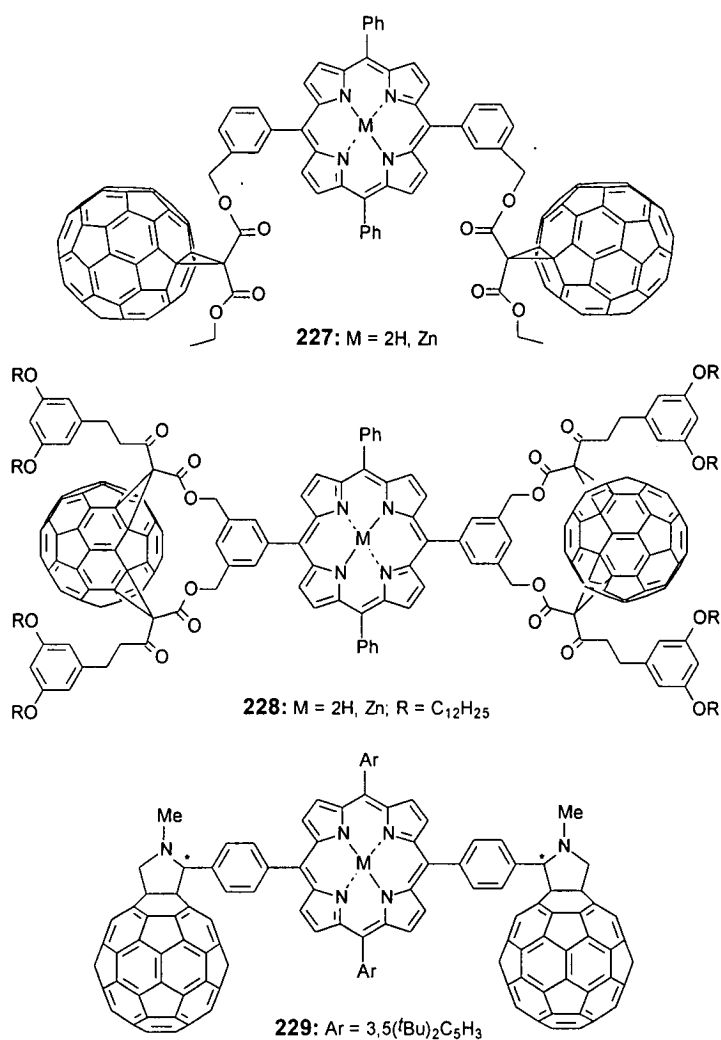


Figura 107. Estructuras de las tríadas C₆₀-porfirina-C₆₀ **227**, **228**, y **229**.

Otros espaciadores electroactivos utilizados para conectar las unidades de fullereno son los ligandos biperidina (bpir) y el fuerte dador de electrones tetraiafulvaleno (Figura 108). En 1998, Nierengarten y *col.* publicaron la síntesis de los derivados bis-C₆₀-biperidina **230**.²⁸⁸ La posterior reacción de **230** con [Ru(bpir)₂Cl₂] condujo a la obtención del complejo de rutenio (II) [Ru(**230**)bpir₂][PF₆]₂ (**231**). Los datos espectroscópicos de esta tríada sugieren la ausencia de transferencia de carga entre ambas unidades.

288. D. Armspach, E.C. Constable, F. Diederich, C.E. Housecroft, J.F. Nierengarten, *Chem Eur. J.*, **1998**, *4*, 723.

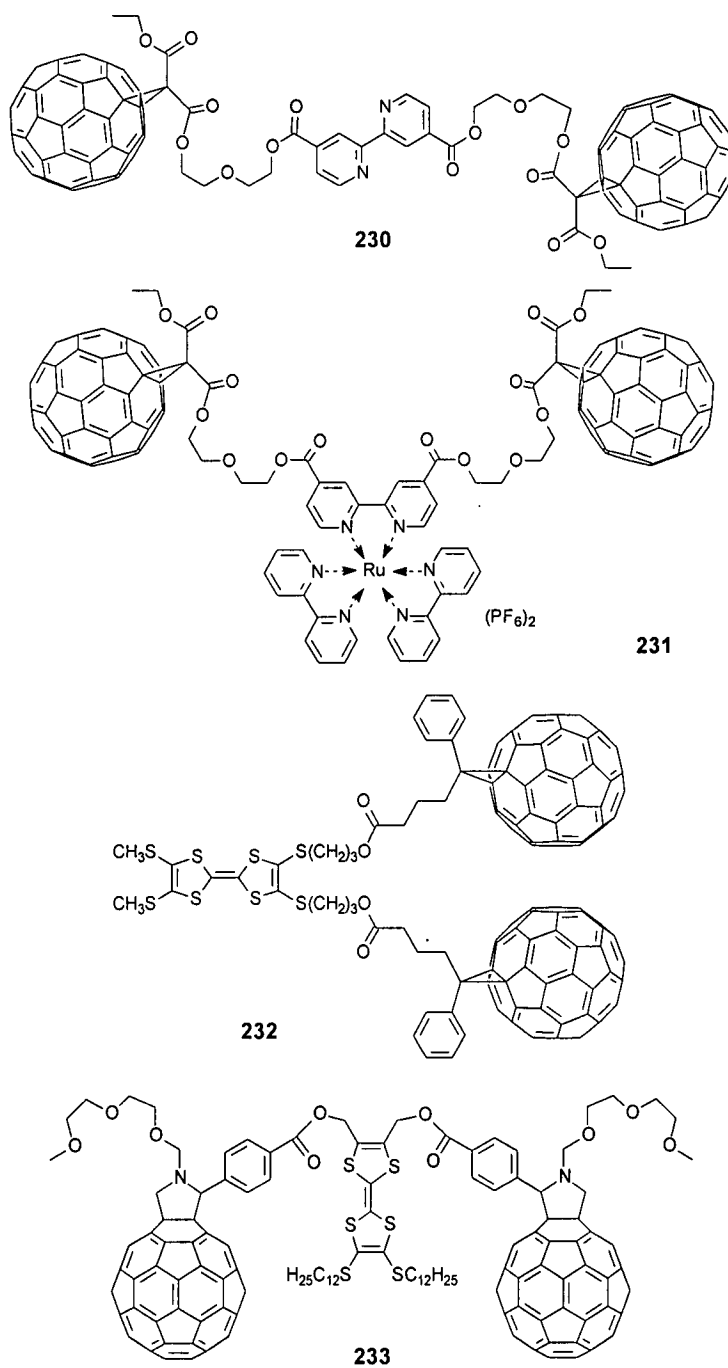


Figura 108. Estructura del derivado bis-C₆₀-bpir **230**, del complejo **231** y de las tríadas C₆₀-TTF-C₆₀ **232** y **233**.

El fullereno unido covalentemente a unidades de TTF, da lugar a sistemas muy atractivos en la preparación de dispositivos fotovoltaicos. Las subunidades de TTF forman, por oxidación, especies radical-catión y dicatión muy estables termodinámicamente debido al carácter aromático de los cationes de 1,3-ditiol. A pesar del interés de este tipo de estructuras, únicamente se ha podido encontrar en la literatura un ejemplo. En 1997, Delhaès y col.²⁸⁹ prepararon tres sistemas en los que un derivado de TTF se unía covalentemente a una, dos (**232**, Figura 108) e incluso cuatro moléculas de C₆₀ a través de cadenas flexibles. La espectroscopía UV-Vis, así como las medidas de voltamperometría cíclica, indican que no existe interacción entre los diferentes sistemas dador y aceptor en el estado fundamental.

Otra diáda basada en TTF (**233**) ha sido sintetizada por Martín, Guldi y col.²⁹⁰ En este caso, la unión al C₆₀ es a través de un anillo de pirrolidina, N-sustituido por una cadena de poliéter que le confiere una elevada solubilidad. Aunque las medidas de VC revelan que no existe una interacción apreciable entre los cromóforos en el estado fundamental, los datos fotofísicos muestran que, en el estado excitado, se produce una transferencia electrónica *intramolecular* que conduce a la formación de un par radical de cargas separadas de tiempo de vida largo.

La transferencia electrónica desde polímeros conductores derivados de polifenilvinileno y de politiofenos a C₆₀, ha sido utilizada para preparar células fotovoltaicas poliméricas de elevada eficacia. Mientras que la reacción de transferencia electrónica ocurre en escalas de tiempos de subpicosegundos, la recombinación es lenta (µs). La transferencia electrónica fotoinducida en diádas y tríadas de oligómeros conjugados unidos a fullerenos covalentemente, está siendo objeto de estudio con el fin de conocer si esta gran diferencia en las escalas de tiempos es una propiedad intrínseca a este tipo de estructuras.

En la literatura podemos encontrar dos ejemplos de oligómeros conjugados limitados por dos unidades de C₆₀ (**234** y **235**, Figura 109). Ambos han sido preparados mediante cicloadición 1,3-dipolar a partir de los correspondientes diformil oligómeros.^{291,292} La tríada **234** fue sintetizada en nuestro grupo de investigación. En ella se observó que la fluorescencia del oligómero conjugado es fuertemente desactivada por las unidades de fullereno. De manera similar a lo que ocurre en porfirinas análogas, el estudio electroquímico del compuesto **234** revela que no existe interacción entre el oligómero y las unidades de C₆₀ en el estado fundamental.

289. S. Ravaine, P. Delhaès, P. Lariche, M. Sallé, *Synth. Met.*, **1997**, *87*, 93.

290. J.L. Segura, E.M. Priego, N. Martín, C. Luo, D.M. Guldi, *Organic Lett.*, **2000**, *en prensa*.

291. J.L. Segura, N. Martín, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 3239.

292. a) R.A.J. Janssen, P.A. Van Hal, J. Knol, K. Hummelen, *European Conference on Organic Solar Cells* (ECOS 1998); b) P.A. Van Hal, J. Knol, B.M.W. Langeveld-Voss, S.C.J. Meskers, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 5974.

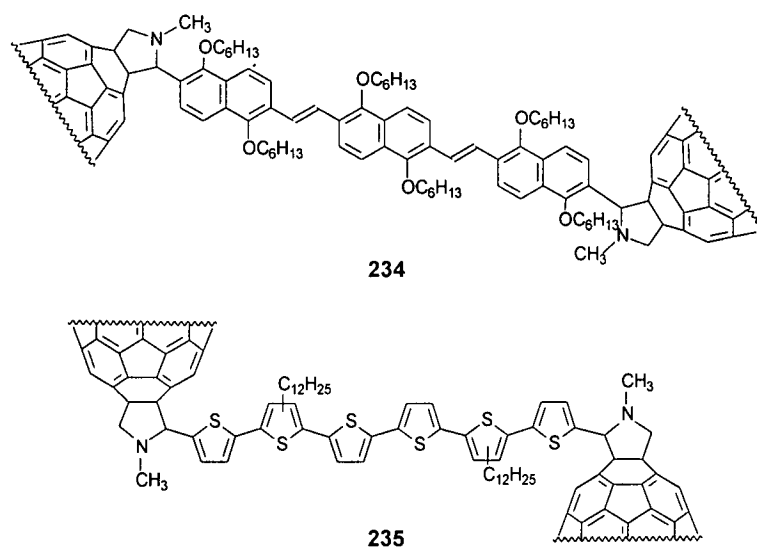


Figura 109. Estructura de los oligómeros conjugados **234** y **235**.

Finalmente, se han preparado algunos fullerenos diméricos con la esperanza de incorporar el [60]fullereno dentro de sistemas multicomponente moleculares, con objeto de poder acceder a la construcción de arquitecturas bi- o tridimensionales con geometrías definidas. Así, en 1998, Diederich, Nierengarten y *col.*²⁹³ sintetizaron el ciclofano tetracatiónico **236** (Figura 110).

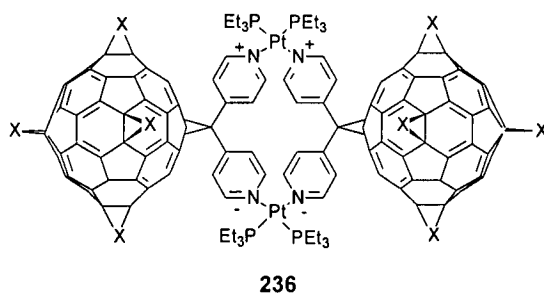


Figura 110. Estructura del dímero **236** con posibles aplicaciones en la construcción de arquitecturas supramoleculares.

293. T. Habicher, J.F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1916.

Otro ejemplo de esta química supramolecular es el rotaxano complejoado con Cu (I) **237** (Figura 111), sintetizado por el mismo grupo de investigación.²⁹⁴ El estudio electroquímico de este compuesto muestra un fuerte efecto de las subunidades de fullereno, que provoca un desplazamiento anódico significativo de la señal del potencial redox del Cu^{I/II} (+0,865 V vs SCE en CH₂Cl₂), con respecto a otros complejos descritos ($\Delta E^\circ = 0,2$ V). Por el contrario, el centro metálico no parece afectar a las propiedades redox de las unidades de fullereno, cuyo primer potencial de reducción aparece a 0,6 V.

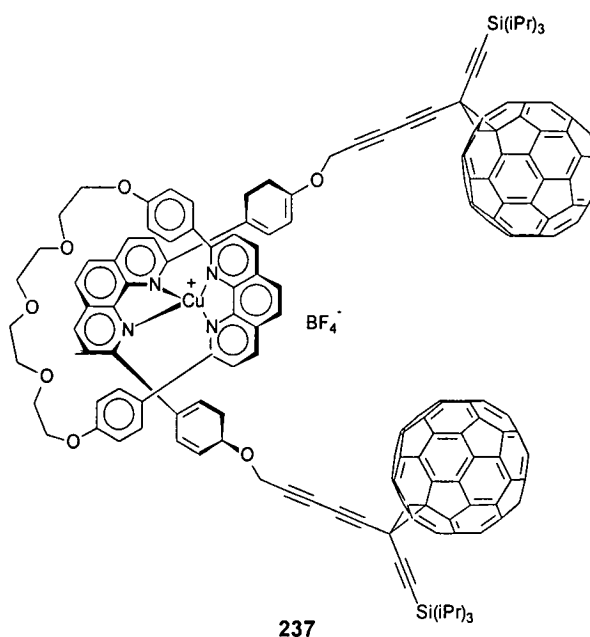
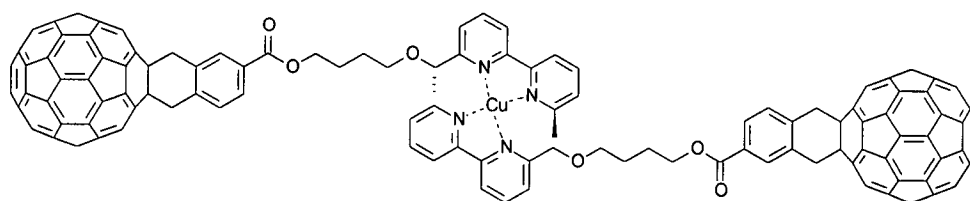


Figura 111. Estructura del rotaxano **237** con aplicaciones en la construcción de arquitecturas moleculares.

También, el dímero supramolecular sintetizado por Schubert, Müllen y *col.*²⁹⁵ se encuentra complejoado con el ión Cu(I) (Figura 112). Su caracterización se llevó a cabo por espectrometría de masas, ciclovoltamperometría y ESR. En el VC de **238** aparecen dos ondas de reducción reversibles alrededor de -0,6 y -0,7 V, y una a un potencial más negativo (-1,1 V) que parece corresponder al proceso redox del centro metálico.

294. N. Armaroli, F. Diederich, C.O. Detrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 406.

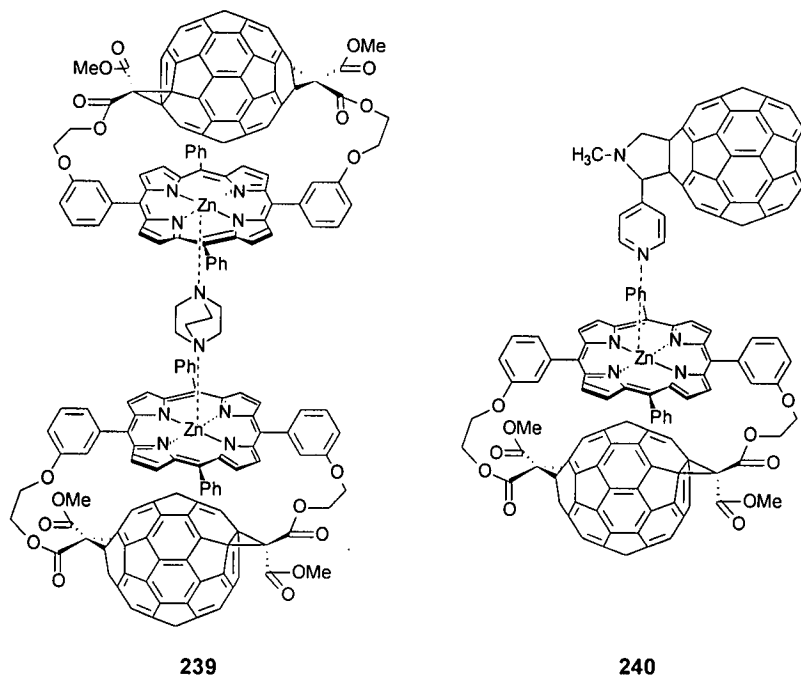
295. U.S. Schubert, C.H. Weidl, P. Rapta, E. Harth, K. Müllen, *Chem. Lett.*, **1999**, 949.



238

Figura 112

Guldi, Prato, Hirsch y *col.*²⁹⁶ han estudiado la cinética de la transferencia electrónica fotoinducida (TEF) en nuevos dispositivos multicomponentes de díadas fullereno-porfirina y ligandos diazabicyclooctano (DABCO) (péntada **239**) o fullero-pirrolidina (tríada **240**) (Figura 113). Las transferencias electrónicas fotoinducidas en estos sistemas multicomponente, dan lugar a estados de separación de carga cuyo tiempo de vida es marcadamente superior al de la díada C₆₀-ZnTPP.



239

240

Figura 113

296. D.M. Guldi, C. Luo, T. Da Ros, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 375.

Por último, una nueva familia de complejos con geometría de pseudorotaxano,²⁹⁷ ha sido creada por el grupo de Stoddart, en la Universidad de California. Las principales fuerzas de unión en la formación de estas superestructuras son enlaces de hidrógeno ($[N^+—H \cdots O]$ y $[C—H \cdots O]$), además de las contribuciones procedentes de los pares iónicos y de las interacciones dispersivas.²⁹⁸ Stoddart, junto con el grupo de Diederich (ETH, Zürich), y en colaboración con el grupo de Echegoyen, en la Universidad de Miami, llevaron a cabo la síntesis y el estudio del organofullereno **241**,²⁹⁹ en el que el C_{60} se encuentra incorporado a un derivado del poliéter macrocíclico DB24C8 y a una sal de amonio secundaria (Figura 114). La constante de asociación de este complejo fue determinada como $K_a = 970 \text{ M}^{-1}$ ($\Delta G^\circ = -17 \text{ kJmol}^{-1}$).

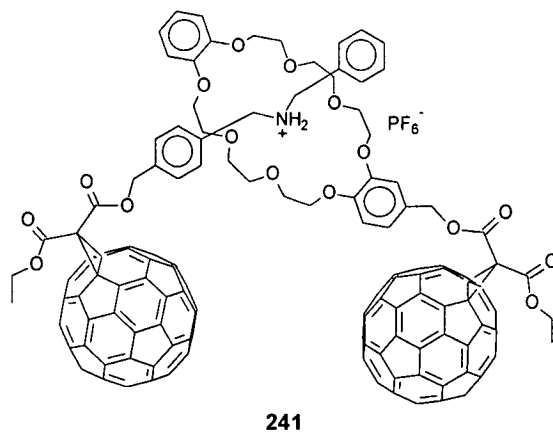


Figura 114. Estructura del complejo de fullereno **241**.

297. a) P.-L. Anelli, P.R. Ashton, N. Spencer, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1036; b) D.B. Amabilino, P.-L. Anelli, P.R. Ashton, G.R. Brown, E. Córdova, L.A. Godínez, W. Hayes, A.E. Kaifer, D. Philp, A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Trolley, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11142; c) J.-C. Chambron, C.-O. Dietrich-Buchecker, J.F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 801; d) G.S. Hanan, C.R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1122; e) P.R. Ashton, P.J. Campbell, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1865; f) P.R. Ashton, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1869; g) P.R. Ashton, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 709.
298. P.R. Ashton, M.C.T. Fyfe, S.K. Hickingbottom, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2117.
299. F. Diederich, L. Echegoyen, M. Gómez-López, R. Kessinger, J.F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1577.

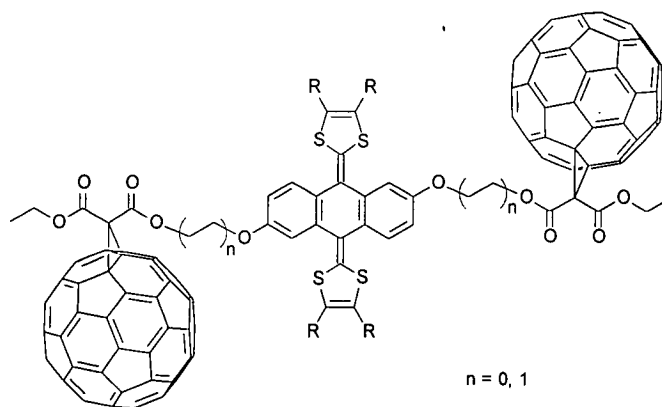
El estudio electroquímico muestra dos ondas de reducción ligeramente ensanchadas, cada una de las cuales corresponde a un proceso de transferencia de dos electrones, en el que se encuentran implicadas las dos subunidades de fullereno. No existe evidencia de interacción entre los dos fullerenos, hecho que los autores explican por la gran distancia espacial entre ambos en el complejo. El resultado de los estudios electroquímicos está de acuerdo con los estudios realizados en dímeros covalentes de fullereno.^{275,300}

300. C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H.L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 1334.

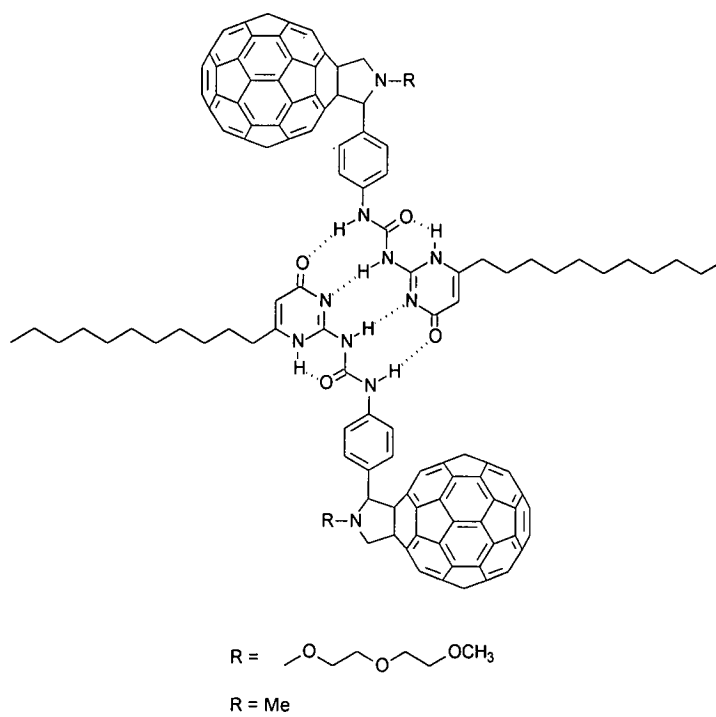
3.2. Exposición y Discusión de Resultados

Resumen Gráfico

Síntesis de dímeros de C₆₀ unidos por un espaciador electroactivo.



Síntesis de dímeros de C₆₀ unidos mediante enlaces de hidrógeno



En los últimos años, el diseño y síntesis de dímeros de [60]fullereno, ha cobrado creciente interés.²⁶¹ Se han adoptado dos estrategias sintéticas para la construcción de este tipo de dímeros: i) dimerización del propio C₆₀ o de un fullereno adecuadamente sustituido; o ii) una adición bifuncional, más compleja, al C₆₀. El resultado de ambas aproximaciones es, en definitiva, que dos unidades monoméricas se encuentran unidas a través de uniones covalentes, en el dímero resultante.

Entre las muchas metodologías biomiméticas que permiten el control sobre la modulación de la composición y, simultáneamente, dan lugar a arquitecturas perfectamente definidas, sólo en los enlaces de hidrógeno se unen los criterios de elevada direccionalidad y selectividad. Esto hace que este tipo de enlaces sean una de las uniones no covalentes más versátiles empleadas, tanto en la química de los materiales,³⁰¹ como en la química supramolecular.³⁰²

En este Capítulo hemos recogido la síntesis y caracterización de dos tipos de dímeros de C₆₀. El primero de ellos consiste en un dímero en el que las unidades de fullereno se unen covalentemente, a través de dos anillos ciclopropanicos, a una misma subunidad dadora, dando lugar a una tríada A-D-A. El segundo, se trata de uno de los primeros ejemplos de dímeros de C₆₀ conectados a través de de hidrógeno.

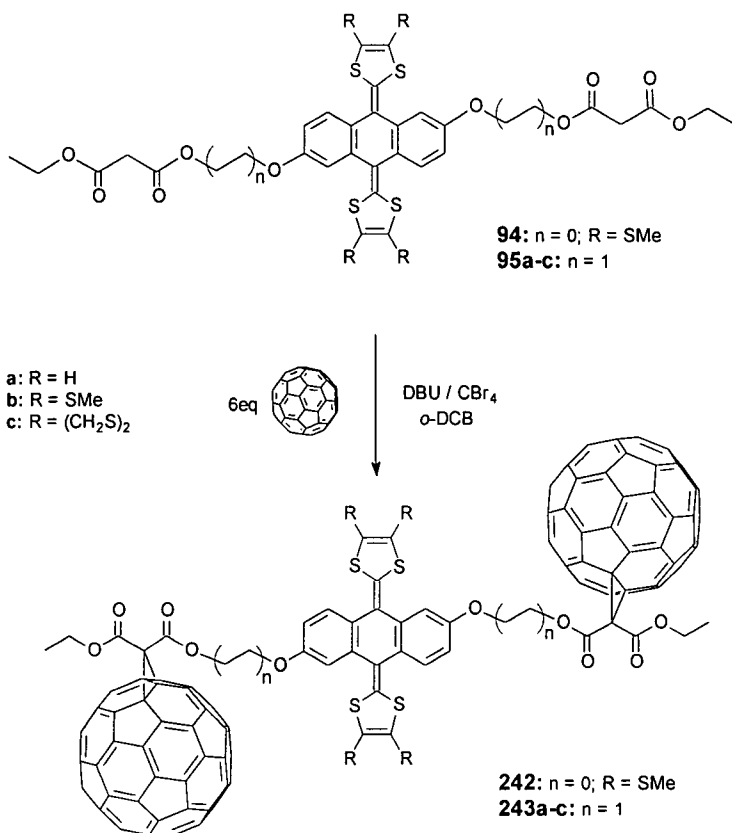
301. M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 1481.

302. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.

3.2.1.- SÍNTESIS DE DÍMEROS COVALENTES DE C₆₀ MEDIANTE ADICIÓN DE BINGEL.

La síntesis de los dímeros **242** y **243a-c** se llevó a cabo según el procedimiento descrito por Diederich y *col.*¹³¹ para la formación de tríadas A-D-A, en las que el fragmento dador consiste en una porfirina.

Para facilitar la formación del dímérico como producto mayoritario y no el monoadducto o el producto de bis-adición sobre la misma molécula de C₆₀, tal y como vimos en el primer capítulo, se utiliza un exceso de C₆₀ de 6 mmol por cada uno de bismalonato. Aun así, estos derivados aparecen, en cantidades despreciables, como subproductos de la reacción.



Esquema 68

Aunque la temperatura de la reacción se mantiene a 0 °C para ralentizar el proceso, al cabo de media hora se observa la formación del dímérico. La purificación del producto se realiza mediante cromatografía de columna sobre sílica gel utilizando mezcla tolueno/acetato de etilo (50/1) como eluyente. Se obtiene un

sólido verdoso que se centrifuga sucesivamente con hexano, metanol y éter. El rendimiento, en principio, es moderado (~12%), aunque podría considerarse bueno ya que se trata de una reacción de una doble adición de C₆₀ y que el producto que se forma es muy inestable en disolución en presencia de luz.

Como vimos en el primer capítulo, el producto **242** se forma también como producto principal aun cuando la proporción C₆₀/dador es 1/1.

En el espectro de IRTF aparecen bandas características del fragmento dador y del aceptor. Por un lado, las bandas anchas e intensas entre 1740 y 1746 cm⁻¹ de los grupos ésteres de los malonatos, y por otro la banda entre 524 y 526 cm⁻¹, propia del C₆₀ (Figura 115). En los espectros UV-Vis no se aprecia la banda del dihidrofullereno, alrededor de 430 nm, al quedar oculta por la correspondiente a los dadores π-extendidos.

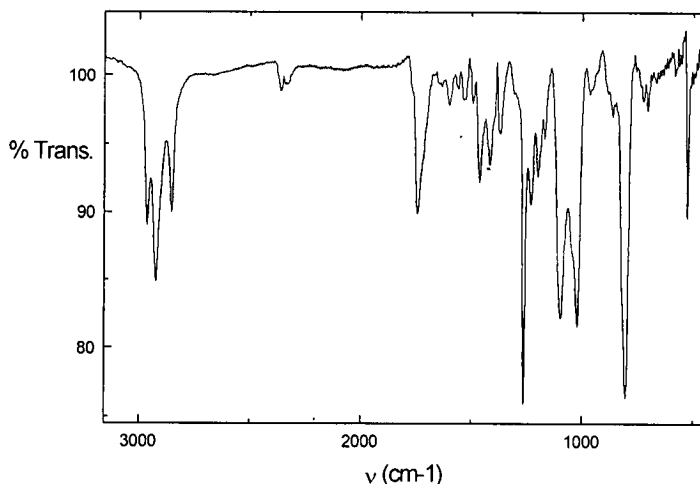


Figura 115. Espectro de IRTF del dímero **242**.

Según estos datos, los derivados obtenidos son sistemas en los que aparecen las dos subunidades, pero no aclaran la estequiometría de la molécula formada. En los espectros de resonancia magnética nuclear es donde se confirma la estructura propuesta.

En los espectros de ¹H-RMN (Figura 116), las señales correspondientes a los hidrógenos del fragmento de antraceno aparecen como dos dobletes y un doblete de dobletes, integrando cada uno de ellos para un protón. Esto indica que el sistema aromático sigue manteniendo un plano de simetría que hace que los hidrógenos de los anillos laterales sean equivalentes. Esta simetría se perdía si únicamente se unía un C₆₀ al bismalonato (véase Capítulo 1, apartado 1.2.2.1.3.). Por otro lado, la señal correspondiente a los hidrógenos ácidos de los malonatos desaparece completamente, es decir, ambos grupos pasan a ser cabeza de puente de los anillos

ciclopropánicos. En cuanto a los hidrógenos correspondientes a los grupos vinilo, metilto y etilendio, siguen apareciendo a 6,26 (**243a**), 2,41 y 2,37 (**242**), 2,37 (**243b**) y 3,30-3,26 ppm (**243c**), respectivamente.

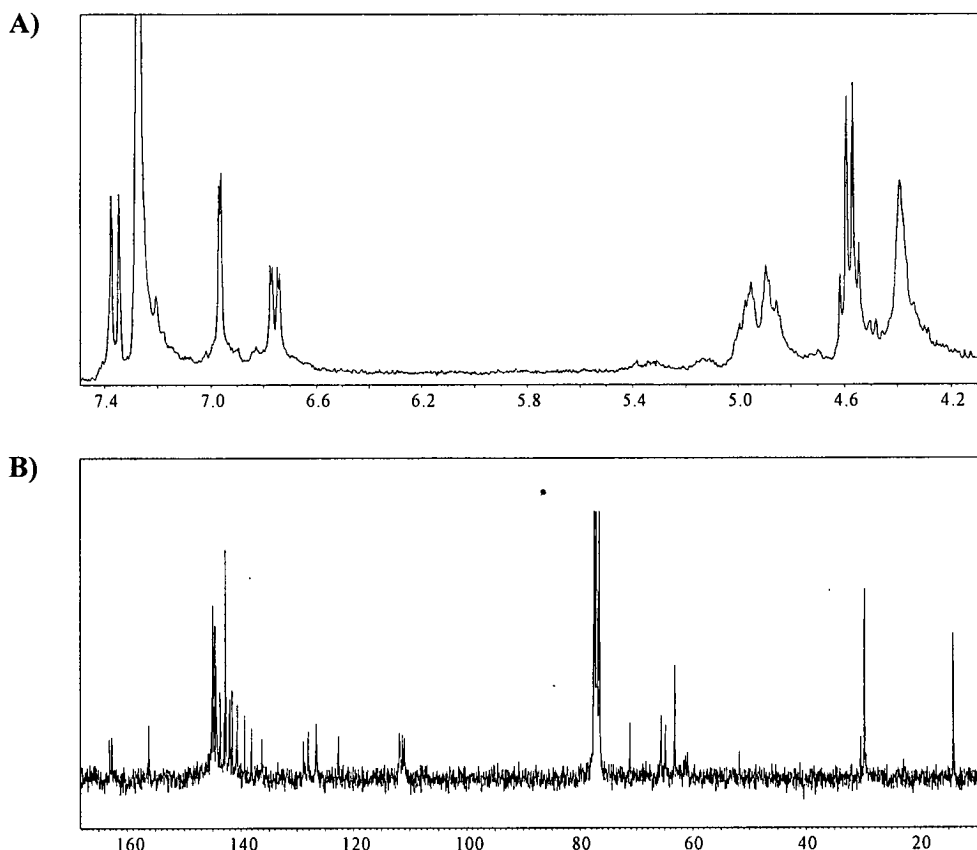


Figura 116. A) Espectro de ^1H -RMN de la triada **243b**; B) Espectro de ^{13}C -RMN de la triada **243b**.

Estos datos que apoyan la estructura dimérica, se completan con los de ^{13}C . En estos espectros vemos cómo desaparece la señal a ~ 41 ppm, correspondiente al carbono del malonato cuando aún mantiene sus hidrógenos, y como aparece una señal entre 51-52 ppm del carbono cabeza de puente (Figura 116B). También aquí, al seguir siendo el esqueleto aromático simétrico, sólo se ve una señal para sus dos carbonos unidos a oxígeno (154,1 ppm para **242** y $\sim 156,0$ ppm para **243a-c**).

En los espectros de masas de los compuestos **243a,b** además de aparecer el ion molecular como pico más intenso (2165 y 2349, respectivamente), también se ve el pico correspondiente a M^+-C_{60} (1618 y 1628, respectivamente).

3.2.2.- SÍNTESIS DE DÍMEROS DE C₆₀ UNIDOS MEDIANTE ENLACES DE HIDRÓGENO.

Las interacciones no covalentes, y en particular las interacciones por enlaces de hidrógeno, son importantes para la construcción de estructuras moleculares perfectamente definidas. De todos modos, a pesar del uso potencial de los enlaces de hidrógeno para la preparación de dímeros, oligómeros y polímeros, su utilización en la química del fullereno ha sido escasa.

En esta parte de la Memoria, describimos la síntesis del primer dímero de C₆₀ no covalente que forma un sistema rígido, en el que ambas subunidades moleculares se unen por cuatro enlaces de hidrógenos complementarios DDAA (dador-dador-aceptor-aceptor).^{299,303} El núcleo del dímero, basado en un fragmento de 2-ureido-4-pirimidona, garantiza el reconocimiento molecular en disolución y permite la construcción de un nuevo sistema modelo no covalente.

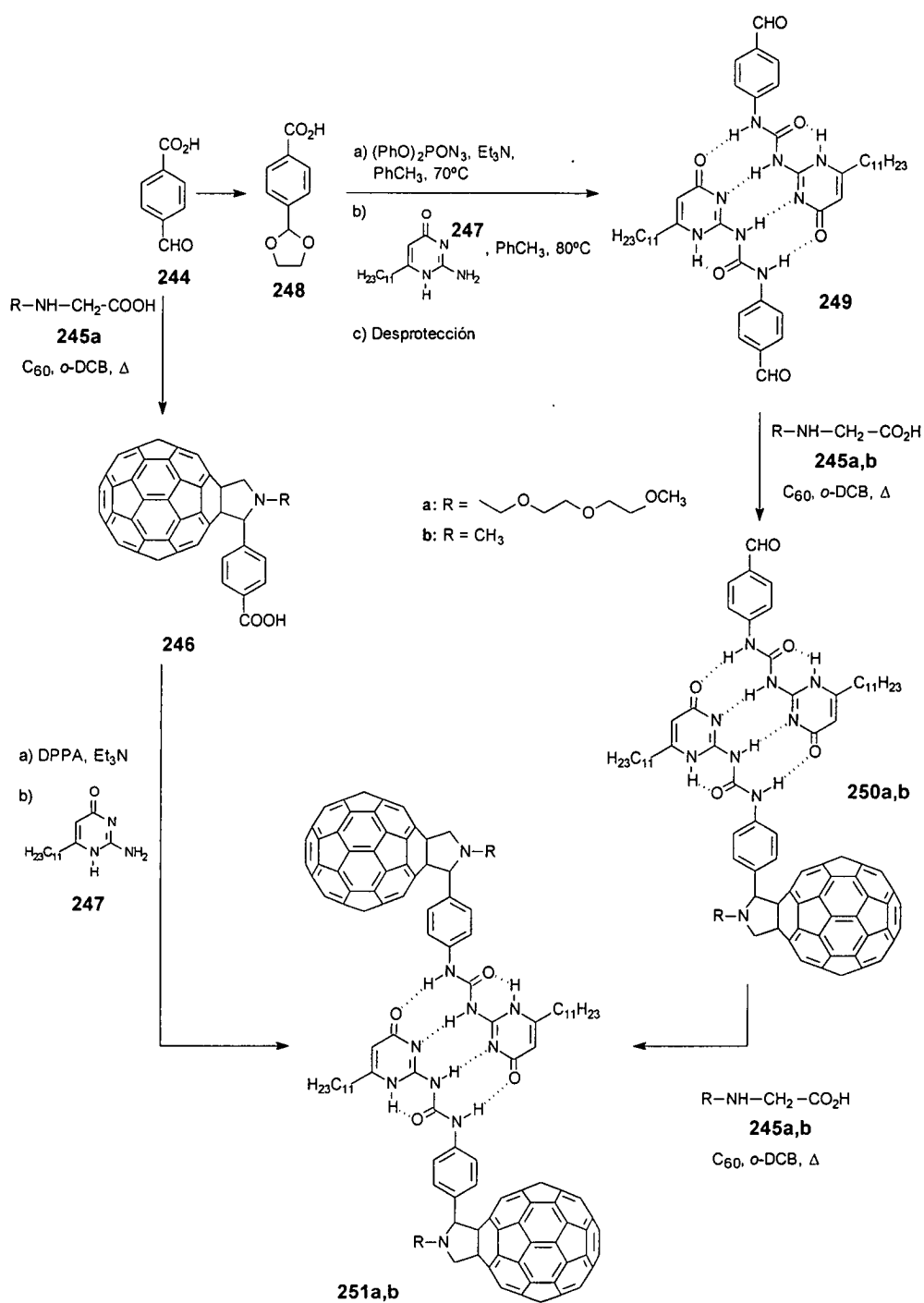
La síntesis de los dímeros **251a,b**, puede llevarse a cabo según las dos rutas sintéticas descritas en el Esquema 69. La fulleropirrolidina **246a** se preparó a partir de ácido formilbenzoico (**244**) y *N*-3,6,9-trioxadecilglicina (**245a**).¹⁶⁸ La cadena de poliéter, localizada en el anillo de pirrolidina, aporta al compuesto **246** suficiente solubilidad en los disolventes orgánicos habituales. En **246**, el grupo ácido se transforma en el correspondiente isocianato por reacción de Curtius de la acilazida intermedia generada con difenilfosforil azida (DPPA).³⁰⁴ La reacción con aminopirimidona (**247**) condujo al dímero **251a** con un rendimiento del 3 %. El escaso rendimiento de éste último paso, se puede justificar por la aparición de una reacción competitiva entre el grupo azido de la DPPA o del grupo amino en **247** con el C₆₀ en **246**.

La reacción directa entre el C₆₀ y el aldehído **249**, que ya contiene la ureidopirimidinona funcionalizada adecuadamente, evita de manera eficaz las posibles reacciones competitivas. Así, el tratamiento del acetal **248** con DPPA, seguido por reacción *in situ* del isocianato resultante con la aminopirimidona **247**, y su posterior desprotección con cantidades catalíticas de HClO₄, en mezcla dioxano/cloroformo 5/1, permitió la obtención de **249** con un 50% de rendimiento a partir de **248**.

El tratamiento del dímero **249**, C₆₀ y las glicinas *N*-sustituidas **245a,b**, en disolución de *o*-DCB, a 110 °C, es decir, bajo las mismas condiciones utilizadas en la preparación de fulleropirrolidinas (reacción de Prato), condujo a la formación de los dímeros respectivos (**251a,b**) con rendimientos moderados (50%).

303. a) B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, H. Kooijman, A.L. Spek, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9001; b) F.H. Beijer, R.P. Sijbesma, H. Kooijman, A.L. Spek, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6761; c) R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsueld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*, **1997**, *278*, 1601.

304. K. Ninomiya, T. Shioiri, S. Yamada, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 2151.



Esquema 69

Para asegurarnos de que la reacción se produce sobre ambos aldehídos, se pone un exceso de C_{60} y aminoácido, de 2 y 6 mmol, respectivamente, por cada uno de **249**.

La reacción se sigue por cromatografía en capa fina. Al cabo de 20 min. se observa la aparición de un producto de color marrón que, pasadas 6 h deja de evolucionar. Entonces se purifica por cromatografía de columna sobre sílica gel utilizando mezcla tolueno/metanol (70/1) como eluyente.

Cuando se realizó la resonancia magnética nuclear de protón a los productos así obtenidos, se obtuvieron unos espectros muy complejos que, debido a la presencia de una banda a 9,93 ppm, característica del grupo aldehído, hacían pensar que se había llegado a separar los productos de monoación **250a,b** (Figura 117).

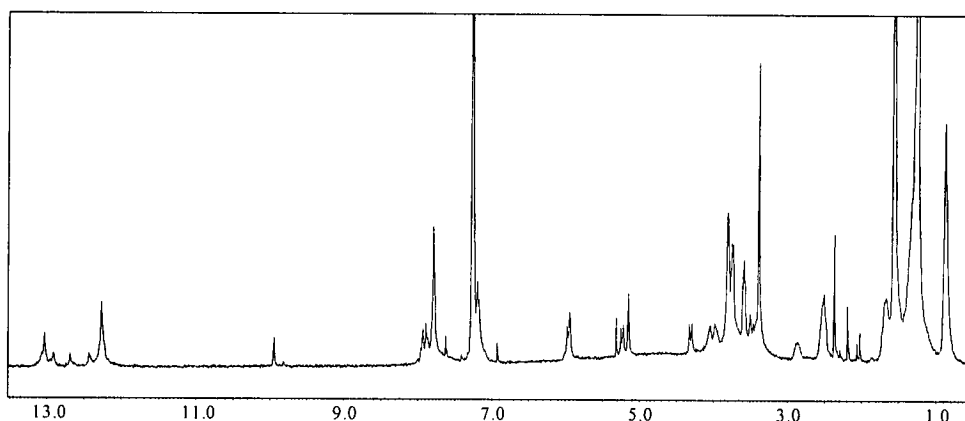


Figura 117. Espectro de 1H -RMN de **250a**.

Suponiendo que habíamos obtenido estos productos, volvimos a tratarlos con las mismas cantidades iniciales de C_{60} y aminoácido y los dejamos reaccionar durante 24 h para asegurar la total formación de los dímeros.

Al realizar de nuevo la RMN de protón, nos encontramos con unos espectros mucho más sencillos (Figura 118) en los que ha desaparecido por completo la señal a 9,93 ppm.

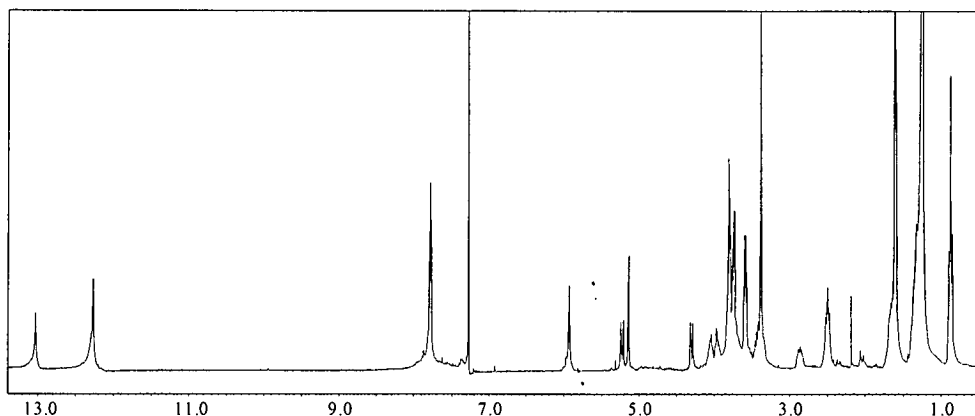


Figura 118. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ **251a**.

Tomando como ejemplo los derivados funcionalizados en el nitrógeno pirrolidínico con la cadena de poliéter, la primera y más acusada diferencia entre ambos espectros está en las señales correspondientes a los hidrógenos unidos a los átomos de N, que aparecen entre 13 y 12 ppm. Mientras que en el espectro del compuesto **251a**, únicamente se ven dos señales anchas, una a $\delta = 13,02$ y otra a $\delta = 12,26$, que integran para 2 ($\text{N}^{\cdots}\text{H}$) y 4 ($\text{N}-\text{H}$) protones, respectivamente, en el espectro asignado, en principio, al posible producto de monocondensación, esas dos señales aparecen como multipletes, acompañados por algunas señales más entre ellos. La segunda, la constituyen las señales del hidrógeno de la pirimidinona. Mientras que para uno (**251a**) es un singlete a 5,93 ppm, para el otro (**250a**), el singlete se desdobra en dos señales a 5,97 y 5,94 ppm, lo que parece indicar que las dos pirimidinonas del núcleo están sustituidas de manera diferente.

Otra posibilidad es que tuviésemos, en el caso de los productos “monocondensados”, una mezcla de los dímeros con parte de dialdehído sin reaccionar.

En un primer momento esta posibilidad parecía descartable, dado que el dialdehído **249** es un producto prácticamente insoluble en todos los disolventes orgánicos. Pero, al mezclar en distintas proporciones el dímero **251a** y el dialdehído, comprobamos que la solubilidad de éste, en presencia del derivado de C_{60} , aumenta sorprendentemente. Si se aísla el dímero de fullereno con impurezas de dialdehído, en disolución se produce un equilibrio, de tal manera que mediante ruptura y nueva formación de enlaces de hidrógeno en el medio existen tres especies: el dímero de C_{60} , el dialdehído, y el derivado monocondensado, con una unidad de aldehído y una de C_{60} . Al realizar la $^1\text{H-RMN}$ a esta mezcla nos encontramos con un espectro idéntico al asociado con la estructura **250a**; es decir, no estábamos ante un derivado con una única unidad de fullereno, sino ante el dímero impurificado con aldehído.

La caracterización estructural de los dímeros **251a,b** puros obtenidos tras su purificación cromatográfica ha sido realizada mediante las técnicas espectroscópicas habituales.

En el espectro de IRTF se ven bandas características derivadas de ambas subunidades, C_{60} y heterociclo (Figura 119). Por ejemplo, los grupos hidroxilo se identifican por una banda ancha a 3400 cm^{-1} , mientras que la banda específica del C_{60} se ve a 527 cm^{-1} .

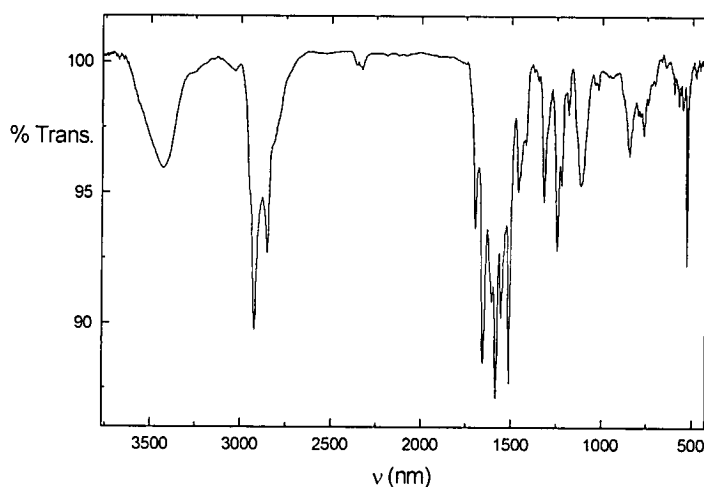


Figura 119. Espectro de IRTF del compuesto **251b**.

La banda a 430 nm , propia de dihidrofullerenos, puede apreciarse en el espectro UV-Vis de estos compuestos (Figura 120).

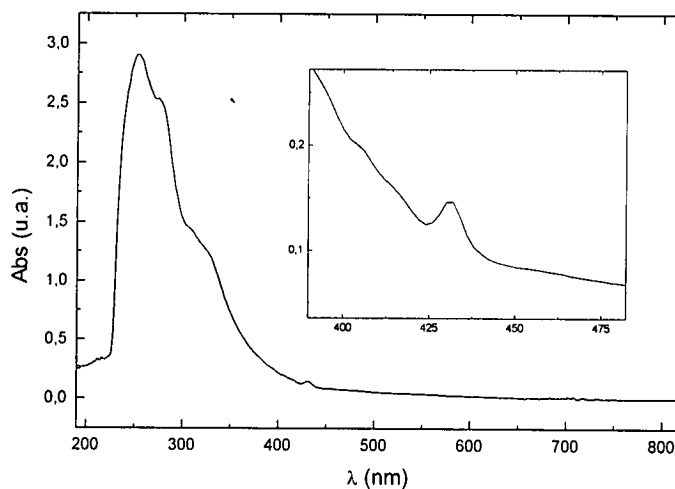


Figura 120. Espectro UV-Vis del compuesto **251a**.

Es importante destacar que, aunque se debería haber formado la mezcla diastereomérica, el espectro de ^1H -RMN (500 MHz) muestra la presencia de un compuesto puro. Los protones de la subunidad de pirrolidina se detectan como dos dobletes a 5,2 y 4,3 ppm ($J = 9,6$ Hz, hidrógenos geminales) y un singlete a 5,1 ppm (CH), de acuerdo con monoadductos similares.

Únicamente se ha podido realizar el ^{13}C -RMN del compuesto **251a** que, debido a la *N*-sustitución de la pirrolidina por una cadena poliéter, es mucho más soluble que el compuesto **251b**.

La espectrometría de masas mediante la técnica MALDI-TOF confirma la estructura propuesta

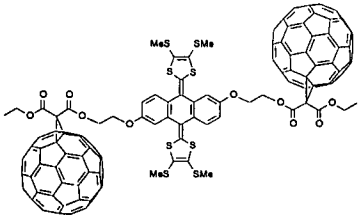
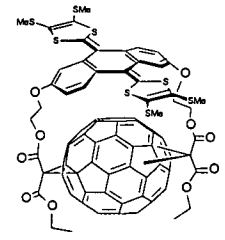
3.2.3.- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

3.2.3.1.- Estudio electroquímico de las tríadas 243.

El estudio electroquímico de los derivados **243** se ha llevado a cabo mediante medidas de voltamperometría cíclica a temperatura ambiente, empleando tolueno/acetonitrilo 4/1 como disolvente y perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte.

El estudio se comenzó con la tríada **243b** y los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 12, junto con los potenciales de reducción de la díada tipo ciclofano previamente descrita (**97b**), y con los del C₆₀ medidos en las mismas condiciones experimentales.

Tabla 12. Potenciales redox de las díadas **97b** y **243b**.^a

Compuesto	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E ³ _{red}	E ¹ _{ox}
 <p>243b</p>	-0,67	-1,02	-1,52	0,60
	-0,75*	-1,24*	-1,66*	
 <p>97b</p>	-0,78	-1,23	-1,80	0,55
C₆₀	-0,60	-1,07	-1,64	—

^a V vs SCE; electrodo de trabajo: GCE; 0,1 mmol/dm³ Bu₄N⁺ClO₄⁻; Tol/MeCN (4/1); 100 mV/s; * Señales correspondientes a **97b**.

Como ocurría en el caso de las díadas (Capítulo 1), sorprendentemente aparecen dos ondas de reducción por cada una del C₆₀. Como en la reacción de formación del dímero se forman como subproductos **97a-c** y **96a-c**, supusimos que las tríadas también se encontrarían impurificadas por los ciclofanos, como les ocurría a las díadas **96a-c**.

Al comparar las VC de **243b** y **97b** vemos cómo la segunda, cuarta y sexta ondas del dímero, coinciden prácticamente con la primera, segunda y tercera del derivado **97b**. Lo mismo ocurriría con cada una de la tríadas sintetizadas (Figura 121).

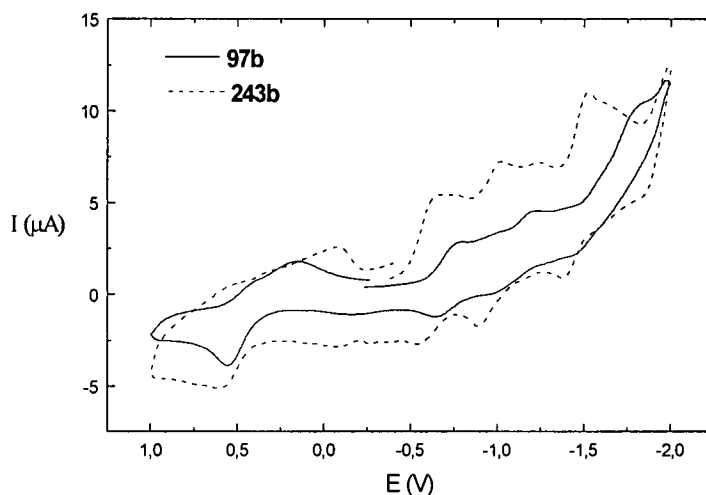


Figura 121. VC de los compuestos **97b** (línea continua) y **243b** (línea discontinua).

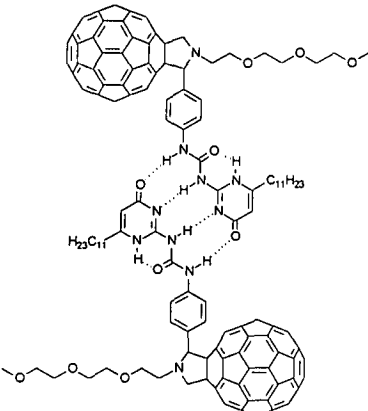
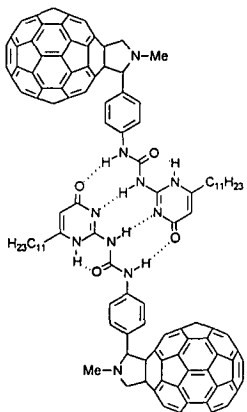
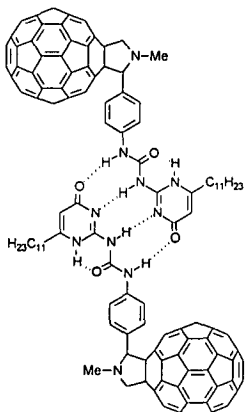
Una vez más, impurezas que no dificultan la caracterización estructural, impiden la determinación de las propiedades electroquímicas y, consecuentemente, de las fotofísicas; ya que las técnicas aplicadas para estos estudios, son mucho más sensibles que las técnicas analíticas y espectroscópicas empleadas.

3.2.3.2.- Estudio electroquímico de los dímeros no covalentes **251a,b**.

El estudio electroquímico de los dímeros no covalentes **251a,b** se ha llevado a cabo mediante medidas de voltamperometría cíclica a temperatura ambiente, con perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte. Como disolvente se ha empleado o una mezcla tolueno/acetonitrilo (4/1), o cloruro de metileno.

Los datos obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 13, junto con los del C_{60} medido en la mezcla tolueno/acetonitrilo como disolvente.

Tabla 13. Potenciales redox de las díadas 251a,b.^a

Compuesto	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E ³ _{red}	E ⁴ _{red}	E ⁵ _{red}	E ⁶ _{red}
	-0,62 ^b	-1,01	-1,14	-1,60	-1,85	-2,08
	-0,69 ^c	-1,05	-1,18	-1,61	—	—
251a						
	-0,70 ^c	-1,07	-1,23	-1,62	-1,78	—
251b						
C₆₀	-0,61 ^b	-1,05	—	-1,60	—	-2,21

^a V vs Ag/Ag⁺; electrodo de trabajo: GCE; 0,1 mmol/dm³ Bu₄N⁺ClO₄⁻; 200 mV/s;

^b Tol/MeCN (4/1); ^c CH₂Cl₂.

Las voltamperometrías cíclicas de los dímeros **251** muestran cuatro ondas de reducción en CH₂Cl₂ desoxigenado (Figura 122) y seis cuando se utiliza la mezcla tolueno/acetonitrilo (4/1) como disolvente (Figura 123).

Por comparación con el C_{60} y otras fulleropirrolidinas, las ondas a -0,62, -1,01, -1,60 y -2,08 V (tolueno/MeCN), y -0,69, -1,05, -1,61 V (en CH_2Cl_2), corresponden a los procesos de reducción de la subunidad de C_{60} . Estos valores se encuentran desplazados catódicamente con respecto al propio fullereno.¹⁸

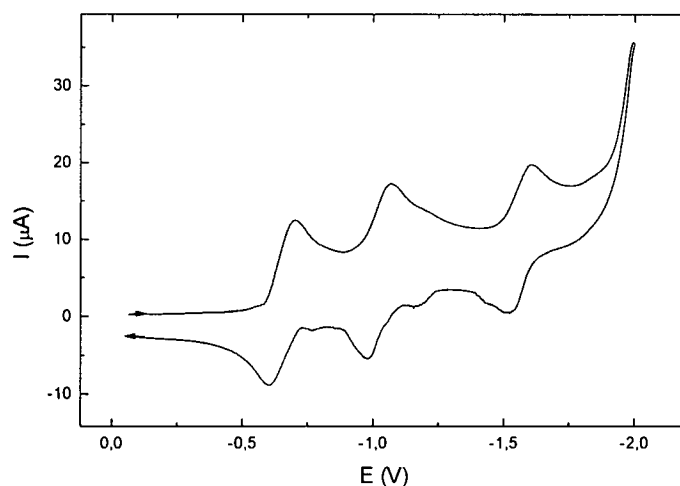


Figura 122. Voltamperograma cíclico del dímero **251a** en CH_2Cl_2 como disolvente.

Es importante destacar que los voltamperogramas de los dímeros **251** indican que los dos fragmentos de C_{60} se reducen simultáneamente. Esta observación, junto con la caracterización espectroscópica, apoya la teoría de que la interacción entre las dos unidades de fullereno, si existe, es muy pequeña.

Las señales restantes, a -1,14 y -1,85 V (en tolueno/MeCN) y -1,18 V (en CH_2Cl_2), se asocian con los procesos redox del fragmento de ureidopirimidina heterocíclico.

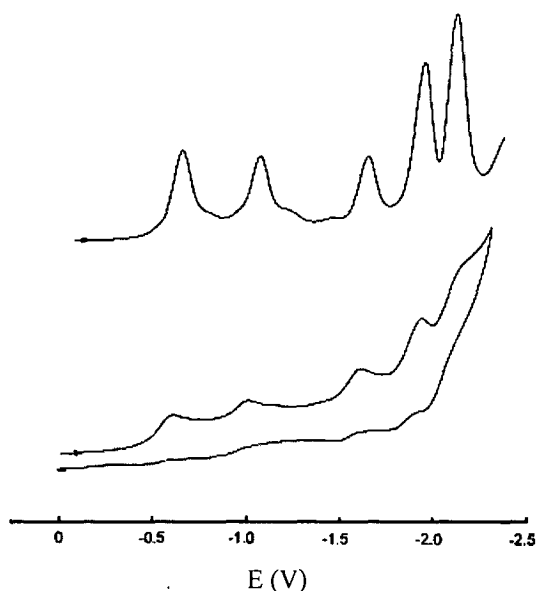
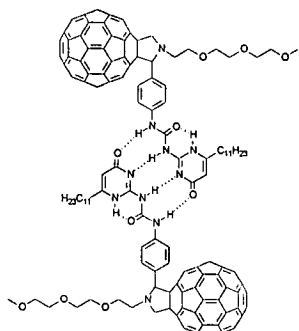


Figura 123. Voltamperogramas cíclico y de onda cuadrada del dímero **251a** en tolueno/actonitrilo (4/1) como disolvente.

3.2.4.- ESTUDIO FOTOFÍSICO DEL DÍMERO DE C₆₀ 251.

Las propiedades de los estados excitados de **251a** han sido estudiadas por sus espectros de fluorescencia y fotólisis de destello a intervalos de tiempo. Los resultados de los experimentos de emisión, llevados a cabo a una longitud de onda de excitación de 400 nm, varían en función del disolvente. Por ejemplo, condiciones que permiten que el dímero de C₆₀ con cuatro enlaces de hidrógeno se mantenga intacto (clorobutano o CH₂Cl₂), provocan una desactivación de la fluorescencia del fullereno, observada a 710 nm, del 50 % en relación con la fulleropirrolidina de referencia (Tabla 14). Esto implica una desactivación del estado excitado singlete del fullereno dentro del dímero especialmente rápida, pareciéndose a la tendencia previamente establecida para el dímero de fullereno más abundante, el C₁₂₀.

Tabla 14: Rendimientos cuánticos de la fluorescencia^a de **251a** en varios disolventes, así como de la fulleropirrolidina y del C₁₂₀ a temperatura ambiente como referencias.

Compuesto	Disolvente	Rendimiento cuántico de la fluorescencia
 <p>251a</p>	clorobutano	$3,0 \times 10^{-4}$
	diclorometano	$3,05 \times 10^{-4}$
	clorobutano / etanol	$3,3 \times 10^{-4}$
	clorobutano / trifluoroetanol	$3,65 \times 10^{-4}$
	clorobutano / hexafluoroisopropanol	$4,9 \times 10^{-4}$
fulleropirrolidina	diclorometano	$6,0 \times 10^{-4}$
C ₁₂₀ ^b	tolueno	$3,95 \times 10^{-4}$

^a Medido a 710 nm; ^b Véase referencia 305.

Añadiendo disolventes próticos, tales como etanol, trifluoroetanol y hexafluoroisopropanol a una solución de **251a** en CH₂Cl₂ se observa un aumento progresivo de la fluorescencia del fullereno. Los disolventes empleados poseen distintas fuerzas próticas y, por tanto, diferente afinidad a interferir interrumpiendo los enlaces de hidrógeno: etanol < trifluoroetanol < hexafluoroisopropanol. En el disolvente más prótico (hexafluoroisopropanol), el rendimiento cuántico de emisión casi alcanza el valor de la fulleropirrolidina de referencia. Estos resultados parecen indicar que, bajo estas condiciones experimentales, la disociación del dímero en las subunidades monoméricas es prácticamente completa. Por otro lado, el valor del rendimiento cuántico en el disolvente más débilmente prótico (etanol), es similar al determinado en clorobutano o CH₂Cl₂, lo que sugiere la presencia del dímero **251a** bajo estas condiciones.

Otra prueba para evaluar el estado de agregación (monómero vs dímero), es el tiempo de vida del estado excitado triplete del fullereno.^{31d} En general, esta propiedad intrínseca está sujeta a fuertes procesos de desactivación tales como triplete-triplete o triplete-estado fundamental. El tiempo de vida del estado triplete

305. a) M. Fujitsuka, C. Luo, O. Ito, Y. Murata, K. Komatsu, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 7155; b) B. Ma, J.E. Riggs, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 5999.

del dímero **251a** es mucho menor que la del correspondiente monómero a idénticas concentraciones de fullereno e idénticas fuentes láser. En particular, un tiempo de vida de 28 μs , en una mezcla clorobutano/hexafluoroisopropanol (1/1 v/v), es similar a los valores encontrados para otras fulleropirrolidinas.^{57b} Por el contrario, el tiempo de vida del estado triplete del dímero en disoluciones de clorobutano o CH_2Cl_2 , 22 μs , iguala el encontrado para el dímero C_{120} .

En conclusión, aunque los resultados electroquímicos indican que no existe interacción entre las dos unidades de C_{60} en el estado fundamental, los datos fotofísicos encuentran importantes diferencias entre el monómero y el dímero. Estas diferencias pueden ser la evidencia de un fuerte acoplamiento electrónico a través de los enlaces de hidrógeno. Además de detectar la presencia del dímero o el monómero, las medidas fotofísicas son útiles para comprobar la destrucción gradual de los enlaces de hidrógeno cuando, por ejemplo, se añaden disolventes que interaccionen fuertemente con ellos.

Estos resultados permiten concluir el interés que los enlaces de hidrógeno tienen en la química de los fullerenos, y abren el camino para la construcción de estructuras supramoleculares más complejas, así como para la formación de nuevos sistemas D-A derivados de C_{60} en los que las unidades electroactivas se encuentran unidas a través de enlaces de hidrógeno, los cuales transmiten muy eficazmente las interacciones electrónicas entre ambas especies.

Ambas líneas de trabajo se desarrollarán en nuestro grupo de investigación.

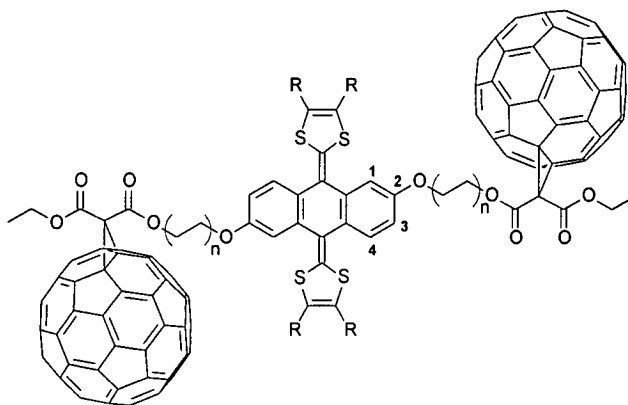
3.3. Parte Experimental

3.3.1.- TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS.

Las técnicas experimentales empleadas han sido descritas en el apartado 1.3.1. de la presente memoria.

3.3.2.- SÍNTESIS DE SISTEMAS DIMÉRICOS DERIVADOS DEL ÁCIDO ANTRAFLÁVICO (242 y 243a-c).

A una disolución en *o*-DCB (20 mL) de C₆₀ (432 mg, 0,60 mmol), CBr₄ (99,6 mg, 0,30 mmol) y el correspondiente malonato (0,10 mmol) (**94** y **95a-c**), previamente sintetizado, se le añade DBU (60µL, 0,40 mmol) disuelta en 1mL de *o*-DCB y se agita a 0 °C. La evolución de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina. Al cabo de 10-30 min., según el caso, se observa la aparición de productos secundarios de la reacción. La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía de columna, separando primero con tolueno el C₆₀ que no ha reaccionado y posteriormente usando mezcla tolueno/AcOEt 50/1 como eluyente. Se obtiene, en todos los casos, un sólido verdoso. La purificación del producto final se completa con sucesivas centrifugaciones utilizando hexano, metanol y finalmente éter, como disolventes.



242: n = 0; R = SMe

243a-c: n = 1; R = H, SMe, (SCH₂)₂

Dímero Bingel del dador 94 (242).

Rdto.: 8 %.

IRTF (KBr): 2961; 29,0; 2852; 1741 (C=O); 1600; 1531; 1491; 1462; 1416; 1371; 1261,3; 1229; 1198; 1095; 1020; 960; 801; 702; 877; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1, 300 MHz), δ: 7,60 (2H, d, *J*₁ = 8,4 Hz, ArH₄); 7,00 (2H, d, *J*₂ = 2,2 Hz, ArH₁); 6,78 (2H, dd, *J*₁ = 8,4 Hz, *J*₂ = 2,2 Hz, ArH₃); 4,69 (4H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂); 2,43-2,37 (12H, m, CH₃S); 1,63 (6H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1, 75 MHz), δ: 162,90 (4C=O); 154,12 (2C₂); 148,03; 145,40; 145,31; 145,19; 145,15; 145,08; 145,05; 145,02; 144,86; 144,77; 144,64; 144,57; 144,53; 144,27; 143,80; 143,74; 143,70; 142,98; 142,95; 142,90; 142,78; 142,76; 142,09; 141,93; 141,64; 140,97; 140,87; 139,98; 138,10; 136,29; 136,05; 127,29; 127,23; 126,82; 126,34; 126,25; 125,90; 122,48; 118,35; 118,17; 113,18; 113,09; 112,38; 77,21 (C_{sp3}C₆₀); 71,26 (C_{sp3}C₆₀); 63,58 (2CH₂O); 65,06 (2CH₂O); 51,00 (2-C-); 19,35 (2CH₃S); 19,13 (2CH₃S); 14,40 (CH₃); 14,20 (CH₃).

E.M. *m/z* (%): 1542 (M⁺-C₆₀, 30); 822 (M⁺-2C₆₀, 4).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 439 (4,13); 362 (hombro, 4,19); 324 (4,42); 255 (4,92); 236 (hombro, 4,87) nm.

Dímero Bingel del dador 95a (243a).

Rdto.: 13 %.

IRTF (KBr): 2953; 2923; 2853; 1746 (C=O); 1650; 1601; 1546; 1514; 1458; 1431; 1370; 1232; 1209; 1182; 1098; 1058; 1019; 639; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 300 MHz), δ: 7,48 (2H, d, *J*₁ = 8,6 Hz, ArH₄); 7,10 (2H, d, *J*₂ = 2,5 Hz, ArH₁); 6,73 (2H, dd, *J*₁ = 8,6 Hz, *J*₂ = 2,47 Hz, ArH₃); 6,26 (4H, s, CH=); 4,88 (4H, m, CH₂O); 4,48 (4H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂CH₃); 4,38 (4H, m, CH₂O); 1,49 (6H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1/1, 75 MHz), δ: 163,22 (2C=O); 162,90 (2C=O); 156,07 (2C₂); 145,23; 145,19; 145,04; 144,94; 144,85; 144,73; 144,66; 144,50; 144,45; 144,29; 144,22; 143,70; 143,56; 142,85; 142,76; 142,71; 142,65; 142,61; 142,05; 141,99; 141,59; 140,78; 140,68; 139,38; 138,23; 138,16; 137,00; 134,72; 128,87; 126,13; 125,18; 121,31; 117,16; 111,46; 111,34; 77,20 (C_{sp3}C₆₀); 71,26 (C_{sp3}C₆₀); 65,68 (2CH₂O); 65,06 (2CH₂O); 63,36 (2CH₂O); 51,36 (2-C-); 14,25 (2CH₃).

E.M. *m/z* (%): 2166 (M⁺, 5); 1446 (M⁺-C₆₀, 100); 721 (C₆₀+H, 10).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 426 (3,96); 406 (hombro, 3,96); 364 (hombro, 4,16); 326 (4,42); 258 (5,05) nm.

Dímero Bingel del dador 95b (243b).

Rdto.: 15%.

IRTF (KBr): 2922; 2856; 1741 (C=O); 1599; 1556; 1493; 1461; 1420; 1265; 1228; 1204; 1054; 951; 525 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ: 7,35 (2H, d, *J*₁ = 8,6 Hz, ArH₄); 6,96 (2H, d, *J*₂ = 2,3 Hz, ArH₁); 6,75 (2H, dd, *J*₁ = 8,6 Hz, *J*₂ = 2,31 Hz, ArH₃); 4,92 (4H, m, OCH₂); 4,57 (4H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂CH₃); 4,38 (4H, m, CH₂O); 2,37 (12H, s, CH₃S); 1,50 (6H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 62 MHz), δ: 163,71 (2C=O); 163,38 (2C=O); 156,46 (2C₂); 145,41; 145,17; 145,08; 145,06; 145,03; 144,91; 144,81; 144,79; 144,77; 144,74; 144,72; 144,63; 144,57; 144,55; 144,40; 144,26; 143,83; 143,61; 142,98; 142,89; 142,87; 142,82; 142,77; 142,72; 142,66; 142,23; 142,18; 142,09; 141,75; 141,72; 141,70; 141,65; 140,88; 140,80; 140,79; 140,77; 139,65; 138,11; 138,06; 136,52; 129,85; 129,01; 128,22; 128,10; 127,78; 127,45; 126,66; 126,11; 125,93; 122,48; 112,62; 112,13; 77,19 (C_{sp3}C₆₀); 71,39 (C_{sp3}C₆₀); 65,89 (2CH₂O); 65,18 (2CH₂O); 63,61 (2CH₂O); 52,00 (2-C-); 19,16 (2CH₃S); 19,06 (2CH₃S); 14,30 (CH₃); 14,11 (CH₃).

E.M. *m/z* (%): 2350 (M⁺, 90); 1629 (M⁺-C₆₀, 10)

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 428 (3,97); 414 (hombro, 3,95); 366 (hombro, 4,18); 326 (4,46); 256 (4,94) nm.

Dímero Bingel del dador 95c (243c).

Rdto.: 12 %.

IRTF (KBr): 2955; 2921; 2850; 1744 (C=O); 1672; 1592; 1559; 1456; 1436; 1323; 1291; 1230; 1204; 1156; 1139; 1119; 1097; 1061; 721; 694; 526 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃/CS₂, 1/1, 300 MHz), δ: 7,68 (2H, d, *J*₁ = 8,2 Hz, ArH₄); 6,88 (2H, d, *J*₂ = 2,5 Hz, ArH₁); 6,71 (2H, dd, *J*₁ = 8,2 Hz, *J*₂ = 2,46 Hz, ArH₃); 4,93-4,83 (4H, m, OCH₂); 4,55 (4H, q, *J* = 7,1 Hz, OCH₂CH₃); 4,37-4,29 (4H, m, CH₂O); 3,30-3,26 (8H, m, CH₂S); 1,50 (6H, t, *J* = 7,1 Hz, CH₃).

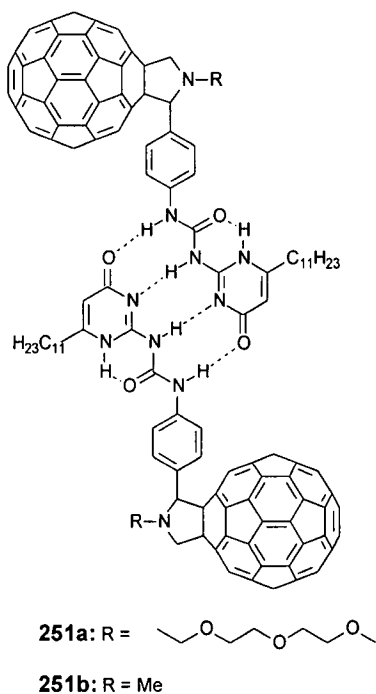
¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂, 1/1, 75 MHz), δ: 163,07 (C=O); 163,05 (C=O); 162,68 (C=O); 156,13 (2C₂); 136,30; 145,12; 145,10; 144,92; 144,85; 144,76; 144,64; 144,56; 144,44; 144,40; 144,36; 144,31; 144,19; 144,08; 143,62; 143,61; 143,58; 143,55; 143,53; 142,86; 142,74; 142,67; 142,56; 142,55; 142,04; 141,89; 141,56; 141,54; 141,47; 140,78; 140,74; 140,60; 139,30; 138,04; 136,25; 133,39; 128,88; 128,82; 128,54; 128,16; 128,12; 128,05; 128,03; 128,01; 126,64; 126,61; 126,56; 126,53; 126,51; 122,64; 111,90; 111,35; 111,33; 110,98; 77,21 (C_{sp3}C₆₀); 71,15 (C_{sp3}C₆₀); 65,64 (2CH₂O); 64,84 (2CH₂O); 63,22 (2CH₂O); 51,73 (2-C-); 30,40 (CH₂S); 29,81 (2CH₂S); 29,78 (CH₂S); 14,24 (2CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\text{máx}}$ (log ϵ): 446 (4,07); 428 (hombro, 4,06); 322 (4,59); 254 (5,05) nm.

3.3.3.- SÍNTESIS DE SISTEMAS DIMÉRICOS BASADOS EN C₆₀ UNIDOS POR ENLACES DE HIDRÓGENO.

Procedimiento General.

Se agita una suspensión de **249** (50 mg, 0,06 mmol), **245a,b** (0,36 mmol) y C₆₀ (174,5 mg, 0,24 mmol en *o*-DCB (20 mL), durante toda la noche a 110 °C. La purificación del producto resultante se lleva a cabo por columna cromatográfica en sílica gel, usando tolueno/metanol 70/1 como eluyente.



Síntesis del dímero de C₆₀ 251a.

Rdto.: 48 %.

IRTF (KBr): 3431; 1699 (C=O); 1655 (C=O); 527 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz), δ = 13.02 (2H, s, NH), 12.26 (4H, s, NH), 7.78 (8H, s ancho, ArH), 5.94 (2H s ancho, pirim), 5.23 (2H, d, *J* = 9.7 Hz, CH₂N), 5.14 (2H, s, NCHR), 4.30 (2H, d, *J* = 9.7 Hz, CH₂N), 4.05-3.93 (4H, 2m), 3.80 (8H, s ancho), 3.74 (4H, m), 3.58 (4H, m), 3.38 (8H, m), 2.80 (2H, m), 2.50 (4H, m, CH₂), 1.67 (4H, m, CH₂), 1.26 (32H, m, CH₂), 0.88 (6H, m, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz), δ: 173,38; 157,07; 154,99; 154,94; 154,80; 154,10; 154,06; 153,17; 147,68; 147,27; 146,94; 146,81; 146,68; 146,62; 146,59; 146,53; 146,50; 146,46; 146,31; 146,28; 146,16; 145,99; 145,94; 145,91; 145,87; 145,69; 145,63; 145,59; 145,51; 145,11; 145,03; 144,80; 143,52; 143,37; 143,04; 142,92; 142,90; 142,72; 142,70; 142,52; 142,47; 142,41; 142,33; 142,29; 142,05; 141,90; 140,53; 140,49; 140,33; 139,98; 138,91; 137,32; 137,02; 136,21; 136,08; 132,77; 130,52; 128,78; 128,17; 120,68; 106,63; 82,49; 76,80; 72,47; 71,19; 71,11; 71,06; 71,02; 69,69; 68,16; 59,48; 52,44; 33,15; 32,30; 30,09; 29,99; 29,86; 29,72; 29,62; 29,27; 27,38; 23,09; 14,54.

E.M. (MALDI-TOF) *m/z* (%): 1292 (M⁺, 100), 1028 (M-pirim⁺, 40).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 430 (3,90); 324 (hombro, 4,84); 274 (hombro, 4,18); 252 (5,20) nm.

Síntesis del dímero de C₆₀ 251b.

Rdto.: 50 %.

IRTF (KBr): 3020 (ancha); 1779 (C=O); 1723 (C=O); 1656 (C=O); 525 (C₆₀) cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz), δ: 12,99 (2H, s, NH); 12,31-12,19 (4H, m, NH); 7,78-7,36 (8H, m, ArH); 5,89 (2H, s ancho, pirim); 4,96 (2H, d, *J* = 9,7 Hz, CH₂N); 4,24 (2H, s, NCHR); 4,02 (2H, d, *J* = 9,7 Hz, CH₂N); 3,07 (6H, m, CH₃N); 2,58-2,45 (4H, m, CH₂); 1,64 (4H, m, CH₂), 1,25 (32H, s ancho, CH₂); 0,84 (6H, m, CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz), δ: no ha podido hacerse debido a su insolubilidad.

E.M. (MALDI-TOF) *m/z* (%): 1160 (M⁺, 20).

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{máx} (log ε): 438 (3,96); 304 (hombro, 4,96); 250 (5,26) nm.

Conclusiones

Los resultados más destacables que se han presentado en esta Memoria a lo largo de sus tres capítulos, se han recogido en las siguientes conclusiones:

Capítulos 1 y 2.

- 1.- Mediante reacción de Bingel se han sintetizado díadas D-A y tríadas de estequiometría D-A-D y A-D-A constituidas por C_{60} como subunidad aceptora y TTFs π -extendidos como unidades dadoras.
- 2.- Los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica permiten concluir que, desde el punto de vista electroquímico, díadas y tríadas presentan un comportamiento análogo, sin que la presencia de una segunda unidad de TTF π -extendido (D-A-D) o de C_{60} (A-D-A) afecte de manera significativa a la otra unidad de TTF o al propio [60]fullereno.
- 3.- Se ha comprobado la versatilidad de la reacción de Bingel al obtener, en una única reacción, tres derivados de estequiometrías diferentes: una tríada A-D-A y dos díadas A-D, en las que el C_{60} actúa como fragmento aceptor y un derivado de TTF π -extendido como fragmento aceptor.
- 4.- La bisadición al C_{60} da lugar a sistemas con peor capacidad aceptora de electrones debido a la saturación de dos dobles enlaces, que provoca una mayor pérdida de conjugación de los dobles enlaces del esqueleto del C_{60} .
- 5.- Mediante reacción de adición 1,3-dipolar de azidas al C_{60} , se han sintetizado díadas de fullerotriazolinas en las que el fragmento dador se compone de una subunidad de TTF o de TTF π -extendido.
- 6.- La extrusión de nitrógeno en las fullerotriazolinas conduce al azafulleroide [5,6]-abierto.
- 7.- Como puede observarse en el estudio electroquímico de las díadas **181** y **184a,b**, la pérdida de la capacidad aceptora de electrones que supone la saturación de un doble enlace en la estructura del C_{60} , se ve compensada al unir átomos electronegativos directamente al esqueleto de fullereno.
- 8.- La unión de átomos de nitrógeno a la superficie del C_{60} en las fullerotriazolinas sintetizadas en la presente Memoria, conduce a la reducción del salto de energía HOMO-LUMO en relación a otras díadas ya conocidas.
- 9.- La mejora en las propiedades electroquímicas en la díada **181** conlleva una mejora de las propiedades fotofísicas de este sistema, que da lugar a procesos fotofísicos similares a los observados en sistemas en los que la separación entre el dador y el aceptor es marcadamente menor.

10.- El aumento de aromaticidad y planaridad al formar las especies catiónicas de los dadores π -extendidos frente al propio TTF, conduce a una mayor estabilización del par radical de cargas separadas y, por tanto, a unas mejores propiedades fotofísicas de estos sistemas y, especialmente, a estados con separación de carga que presentan tiempos de vida en la escala de nanosegundos.

Capítulo 3.

11.- Se han sintetizado los primeros dímeros de C_{60} unidos por un sistema de cuatro enlaces de hidrógeno. En ellos los resultados electroquímicos indican que no existe interacción entre las dos subunidades de fullereno en el estado fundamental.

12.- Las medidas fotofísicas en sistemas unidos a través de puentes de hidrógeno son de enorme utilidad en la detección de la destrucción gradual de estos enlaces cuando, por ejemplo, se añaden disolventes que interaccionen fuertemente con ellos.

13.- Las diferencias detectadas fotofísicamente entre los monómeros y los dímeros de enlaces de hidrógeno parecen indicar una fuerte interacción entre ambas subunidades a través de este tipo de enlaces.

Bibliografia

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
2. a) W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354; b) W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Dusty Objects in the Universe*, E. Bussoletti, A.A. Vittone, Eds.; Kluwer, Dordrecht, 1990; c) W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 170, 167.
3. a) A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramírez, A.R. Kortan, *Nature*, **1991**, 350, 600; b) K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R.B. Kaner, K.-J. Fu, R.L. Whetten, F. Diederich, *Science*, **1991**, 252, 1154; c) R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 127; d) M.J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 5, 1497.
4. P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J.D. Thompson, *Science*, **1991**, 253, 301.
5. a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978; b) Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 781.
6. a) L.W. Tutt, A. Kost, *Nature*, **1992**, 356, 225; b) F. Kajzar, C. Taliani, R. Danieli, S. Rossini, R. Zamboni, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 217, 418.
7. Para una revisión reciente, véase: a) A.W. Jensen, S.R. Wilson, D.L. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.*, **1996**, 4, 767; b) T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.*, **1999**, 663.
8. a) M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1097; b) M. Prato, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, 199, 173.
9. T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, G.E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 203.
10. N. Matsuzawa, D.A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7594.
11. R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1797.
12. R.C. Haddon, *Science*, **1993**, 261, 1545.
13. R. Rycko, G. Dabbagh, R.C. Haddon, *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters*, p. 25, G.S. Hammond, V.J. Kuck Eds., American Chemical Society, Symposium Series 481, **1992**.
14. a) P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, W.J. Denenstien, J.P. McCauley, A.B. Smith III, D.E. Cox, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 2911; b) A. Dworkin, H. Swarc, S. Leach, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1991**, 3/2 II, 979; c) J.S. Tse, D.D. Klug, D.A. Wislon, Y.P. Handa, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 183, 387.
15. H.D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C.S. Foote, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 63.

16. R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 3379.
17. N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, C.K. Mathews, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 6077.
18. L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 593.
19. a) G. Saito, T. Teramoto, A. Otsuka, Y. Sugita, T. Ban, K. Kusunoki, *Synth. Met.*, **1994**, *64*, 359; b) L.S. Wang, J. Conceição, C. Jin, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *182*, 5.
20. a) A.D. Haymet, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *122*, 421; b) R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *125*, 459; c) S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *130*, 545; d) P.D. Hale, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6087; e) S. Larsson, A. Volosov, A. Rosen, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, *137*, 501; f) A. Rosen, B. Wastberg, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2525.
21. R.E. Haufler, J. Conceição, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 8634.
22. P.M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1050.
23. D. Dubois, K.M. Kadish, S. Flanagan, R.E. Haufler, P.F. Chibante, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4364.
24. D. Dubois, K.M. Kadish, S. Flanagan, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7773.
25. F. Arias, Q. Xie, Y. Wu, Q. Lu, R.R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6388.
26. D. Dubois, G. Moninot, W. Kutner, M.T. Jones, K.M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 7173.
27. Q. Xie, F. Arias, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9818.
28. C. Jebolet, A.J. Bard, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5456.
29. S. Nonell, J.W. Argobast, C.S. Foote, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4169.
30. Ch.A. Reed, K.-Ch. Kim, R.D. Bolskar, J.L. Mueller, *Science*, **2000**, *289*, 101.
31. a) C.S. Foote, *Top. Curr. Chem.*, **1994**, *169*, 347; b) Y.-P. Sun, *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 1, V. Ramamurthy, K.S. Schanze, Eds.; Marcel Dekker: New York, 1997; pag. 325-390; c) Y.-P. Sun, G.E. Lawson, J.E. Riggs, B. Ma, N. Wang, D.K. Moton, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5520; d) D.M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 695; e) D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 321.

32. R.V. Bensasson, T. Hill, C. Lambert, E.J. Land, S. Leach, T.G. Truscott, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *201*, 326.
33. B. Ma, Y.-P. Sun, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 2157.
34. D. Samuels, R. Weisman, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *295*, 105.
35. D.M. Guldi, H. Hungerbühler, E. Janata, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, *6*, 84.
36. D.M. Guldi, R.E. Huie, P. Neta, H. Hungerbühler, K.-D. Asmus, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *223*, 511.
37. V.A. Nadtochenko, N.N. Denison, I.V. Rubtsov, A.S. Lobach, A.P. Moravskii, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *208*, 431.
38. a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Akoi, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *263*, 545; b) D.M. Guldi, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5744.
39. R.A. Marcus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1111.
40. a) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966; b) R. Marcus, N. Sutin, *Biophys. Acta*, **1985**, *811*, 265.
41. a) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 157; b) R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature*, **1993**, *363*, 685; c) A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1138; d) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994; e) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, *23*, 243; f) A. Hirsch, *Synthesis*, **1995**, 895; g) *The Chemistry of Fullerenes*, R. Taylor, Ed.; World Scientific, Singapore, 1995; h) *Tetrahedron Symposia-in-Print Number 60, Fullerene Chemistry*, A.B. Smith, Ed.; 1996, *52*; i) F. Diederich, C. Thilgen, *Science*, **1996**, *271*, 317; j) A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, 199; k) R. Taylor, *Lecture Notes on Fullerene Chemistry. A Handbook for Chemists*, Ed, Imperial College Press, London, 1999.
42. a) A. Vasella, P. Uhlman, C.A.A. Waldaff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1388; b) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kuromo, M. Ohashi, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 6911; c) H. Tokuyama, M. Nakamura, E. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 7429.
43. a) S.H. Hoke II, J. Molstad, D. Dielatto, M.J. Jay, D. Carlson, B. Kahr, R.G. Cooke, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 5069; b) N. Zhang, S.R. Schricker, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, G. Scorrano, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 441; c) X. Zhang; A. Romero, Ch.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4271.
44. M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798.
45. a) P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 78; b) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 854; c) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, A. De la Hoz, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7585; d) J.L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.*, **1999**,

- 99, 3199; e) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. De la Cruz, F. Langa, F. Wudl, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *45*, 8307.
46. E. Beer, M. Feuerer, A. Knorr, A. Milrach, J. Daub, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1087.
47. R.A. Marcus, *Modern Physics*, **1993**, *65*, 599.
48. M.N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 18.
49. T.J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, 163.
50. N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2527.
51. a) P.A. Liddell, J.P. Sumida, A.N. McPherson, L. Noss, G.R. Seely, K.N. Clark, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1994**, *60*, 537; b) R.M. Williams, M. Koeberg, J.M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M.N. Paddon-Row, J.W. Verhoeven, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5055.
52. Véase a modo de ejemplo: a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 537; b) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Res. Chem. Intermed.*, **1997**, *23*, 621; c) T. Drovetskaya, C.A. Reed, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 7971; d) H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 199; e) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11771; f) M.G. Ranasinghe, A.M. Oliver, D.F. Rothenfluh, A. Salek, M.N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4797; g) P.S. Baran, R.R. Monaco, A.U. Khan, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8386.
53. a) R.M. Williams, J.M. Zwiier, J.W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4093; b) J.M. Lawson, A.M. Oliver, D.F. Rothenfluh, T. An, G.A. Ellis, M.A. Ranasinghe, S.I. Khan, A.G. Franz, P.S. Ganapathi, M.J. Shephard, M.N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5032.
54. a) Y. Nakamura, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 2351; b) G. Torres-García, H. Luftmann, C. Wolf, J. Mattay, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2752.
55. N.S. Saricifti, F. Wudl, A.J. Heeger, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Bourassa, P.C. Ford, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *247*, 510.
56. H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G.R. Seely, L. Sereno, J.C. de Silber, T.A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1995**, *62*, 1009.
57. a) M. Maggini, A. Karlsson, G. Scorrano, G. Sandona, G. Farnia, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1994**, 589; b) D.M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 974; c) D.M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *Res. Chem. Intermed.*, **1997**, *23*, 561.
58. T.G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 103.

59. K. Dürr, S. Fiedler, T. Linssen, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1375.
60. a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 5979; b) M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandoná, G. Farnia, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5221; c) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 5690; d) M.A. Herranz, B. Illescas, N. Martín, C. Luo, D.M. Guldi, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 5728; e) D.M. Guldi, S. González, N. Martín, A. Antón, J. Garín, J. Orduna, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1978; f) S.-G. Liu, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1157.
61. a) M. Iyoda, F. Sultana, S. Sakati, M. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1994**, 1929; b) W. Bidell, R.E. Douthwaite, M.L.H. Green, A.H.H. Stephens, J.F.C. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1641; c) M. Iyoda, S. Sakati, F. Sultana, M. Yoshida, Y. Kuwatani, S. Negase, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7987; d) M. Iyoda, F. Sultana, A. Kato, M. Yoshida, Y. Kuwatani, M. Komatsu, S. Negase, *Chem. Lett.*, **1997**, 63; e) T. Ohno, N. Martín, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1306; f) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 2015; g) B. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 5986; h) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, S. González, M.A. Herranz, D.M. Guldi, *Carbon*, **2000**, *38*, 1577.
62. P.A. Liddell, D. Kuciauskas, J.P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1405. Para una revisión reciente: H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445.
63. M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1111.
64. a) A. Hirsch, I. Lamparth, H.R. Karfunkel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 437; b) A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H.R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9385; c) I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1067; d) I. Lamparth, A. Herzog, A. Hirsch, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5065 e) F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1537; f) X. Camps, H. Schönberger, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 561.
65. a) *Molecular Electronic-Science and Technology*; A. Aviram, Ed; Engineering Foundation: New York, 1989; b) A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *29*, 277; c) R.M. Metzger, C. Panetta, *C. New J. Chem.*, **1991**, *15*, 209; d) R.M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M.V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T.V. Hughes, H. Sakurai, J.W. Baldwin, C. Hosch, M.P. Cava, L. Brehmer, G.J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10455; e) S. Scheib, M.P. Cava, J.W. Baldwin, R.M. Metzger, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1198; f) M. González, B. Illescas, N. Martín, J.L. Segura, C. Seoane, M. Hanack,

- Tetrahedron*, **1998**, *54*, 2853; g) J.L. Segura, N. Martín, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron Lett*, **1996**, *37*, 2503; h) J.P. Launy, Molecular Electronics, en *Granular Nanoelectronics*; D.K. Ferry, Ed; New York, 1995; i) *Introduction to Molecular Electronics*; M.C. Petty, M.R. Bryce, D. Bloor, Eds.; Oxford University Press: New York, 1995.
66. a) P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymer*; Wiley: New York, 1991; b) M.S. Nalwa, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 341; c) N.J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 21.
67. a) *Photoinduced Electron Transfer*, M.A. Fox, M. Chanon, Eds; Elsevier, Amsterdam, 1988; b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 849; c) H.A. Staab, A. Feurer, R. Hauck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2428.
68. K.M. Creegan, J.L. Robbins, W.K. Robbins, J.M. Millar, R.D. Sherwood, P.J. Tindall, D.M. Cox, A.B. Smith III, J.P.Jr. McCauley, D.R. Jones, R.T. Gallager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1103.
69. a) M. Keshavarz-K., B. Knight, G. Srdanov, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11371. b) M. Keshavarz-K., B. Knight, R.C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5149.
70. P. De la Cruz, A. De la Hoz, F. Langa, N. Martín, M.C. Pérez, L. Sánchez, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3433.
71. B. Illescas, N. Martín, I. Pérez, C. Seoane, *Synth. Met.*, **1999**, *103*, 2344.
72. M. Eiermann, R.C. Haddon, B. Knight, Q. Li, M. Maggini, N. Martín, T. Ohno, M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1591.
73. T. Da Ros, M. Prato, M. Carano, P. Ceroni, F. Pauloxi, S. Roffia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11645.
74. Para una revisión reciente véase: a) J.C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, F. Wudl, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, *199*, 93; b) A. Hirsch, B. Nuber, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 795.
75. M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519.
76. K.A. Jolliffe, S.J. Langford, M.G. Ranasinghe, M.J. Shephard, M.N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1238.
77. a) K.G. Thomas, V. Biju, M.V. George, D.M. Guldi, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5341; b) K.G. Thomas, V. Biju, D.M. Guldi, P.V. Kamat, M.V. George, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 10755.
78. a) F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1453; b) S. Hünig, G. Kesslich, D. Schentzow, R. Zahradnik, P. Carsky, *Int. J. Sulfur Chem.*, **1971**, *6*, 109.

79. a) S. González, M.A. Herranz, B. Illescas, J.L. Segura, N. Martín, en "Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials", P.V. Kamat, D.M. Guldi, K.M. Kadish, Eds., *en prensa*; b) D.M. Guldi, M. Maggini, N. Martín, M. Prato, *Carbon*, **2000**, *38*, 1615.
80. N. Martín, L. Sánchez, M.A. Herranz, D.M. Guldi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4648.
81. D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 2189.
82. a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1052; b) M.R. Bryce, A.J. Moore, M. Hasan, G.J. Ashwell, A.I. Fraser, W. Clegg, M.B. Hursthouse, A.I. Karanlow, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1450; c) M.R. Bryce, M.A. Coffin, M.B. Hursthouse, A.I. Karaulov, K. Müllen, H. Schiech, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 6029.
83. N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1268.
84. N. Martín, L. Sánchez, D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 113.
85. F. Wudl, A. Hirsch, K.C. Khemani, T. Suzuki, P.M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb, *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*; ACS Symposium Series 468; American Chemical Society, p. 161, G. S. Hammond, V. S. Kuck Eds.; Washington, DC, 1992.
86. P.J. Krusic, E. Wasserman, P.N. Keizer, J.M. Morton, K.F. Preston, *Science*, **1991**, *254*, 1183.
87. a) P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 134; b) P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *Science*, **1991**, *252*, 1160; c) A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10984; d) M. Rasinkangas, T.T. Pakkanen, T.A. Pakkanen, M. Ahlgren, J. Rouvinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *32*, 3577.
88. a) C. Rütchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, H.-D. Beckaus, E.E.B. Campbell, R. Tellgmann, H. Schwarz, T. Weiske, S. Pitter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 584; b) C.C. Henderson, P.A. Cahill, *Science*, **1993**, *259*, 1885; c) C.C. Henderson, R.A. Assink, P.A. Cahill, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 786.
89. a) J.H. Holloway, E.G. Hope, R. Taylor, G.L. Langley, A.G. Advent, T.J. Denis, J.H. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1991**, 96; b) A.A. Gakh, A.A. Tuinman, J.L. Adcock, R.A. Sachleben, R.N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 819; c) P.R. Birkett, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature*, **1992**, *357*, 479; d) I.S. Neretin, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, Y.L. Slovokhotov, O.V. Boltalina, P.A. Trashin, A.Y. Lukonin, L.N. Sidorov, R. Taylor, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 3273.

Bibliografía

90. a) G.A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfeld, N.J. Trivedi, D.K. Sensharma, G.K. Prashash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9387; b) R. Taylor, G.L. Langley, M.F. Meidine, J.P. Parsons, A.K. Abdul-Sada, T.J. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 667.
91. S. Yamago, M. Yanagawa, E. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2093.
92. A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1309.
93. G. Schick, K.-D. Kampe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2023.
94. S.N. Davey, D.A. Leigh, A.E. Moody, L.W. Tetler, F.A. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 397.
95. a) K.-D. Kampe, N. Egger, M. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1174; b) K.-D. Kampe, N. Egger, *Liebigs Ann.*, **1995**, 115.
96. A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1061.
97. H.L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1366.
98. P.J. Fagan, P.J. Krusic, D.H. Evans, S.A. Lerke, E. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9697.
99. H. Nagashima, H. Terasaki, E. Kimura, K. Nakajima, K. Itoh, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 1246.
100. C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957.
101. a) C. Bingel, presentación en la reunión *New Perspectives in Fullerene Chemistry and Physics*, Roma (Italia), 1994; b) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2101; c) J.-F. Nierengarten, A. Herrmann, R.R. Tykwinski, M. Rüttimann, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 293.
102. X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 1595.
103. I. Lamparth, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1727
104. I. Lamparth, G. Schick, A. Hirsch, *Liebigs. Ann./Recueil*, **1997**, 253.
105. a) C.F. Richardson, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1011; b) M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S.-G. Liu, L. Echegoyen, O. Enger, F. Diederich, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 339.
106. D.M. Guldi, H. Hungerbuhler, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 9380.
107. a) A. Hirsch, I. Lamparth, G. Schick, *Liebigs Ann.*, **1996**, 1725; b) F. Djojo, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 344.

108. a) S.R. Wilson, Y. Wu, N.A. Krapinidis, D.I. Schuster, C.J. Welch, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 6548; b) B. Gross, V. Schurig, I. Lamparth, A. Herzog, F. Djojo, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1997**, 1117.
109. Q. Lu, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 4764.
110. L. Pasimeni, A. Hirsch, I. Lamparth, A. Herzog, M. Maggini, M. Prato, C. Corvaja, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12896..
111. L. Pasimeni, A. Hirsch, I. Lamparth, M. Maggini, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12902
112. F. Djojo, A. Hirsch, S. Grimme, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3027.
113. S.R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 5707.
114. a) L. Isaacs, R.F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2339; b) L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1466; c) F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Chem. Commun.*, **1996**, 797; d) R.F. Haldimann, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **1997**, 237; e) F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R.F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordassi-Denti, W. Thiel, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 343; f) G. Rapenne, J. Crassous, A. Collet, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **1999**, 1121.
115. Y.-Z. An, G.A. Ellis, A.L. Viado, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 6353.
116. W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 2356.
117. W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 3133.
118. a) J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, B. Heinrich, D. Guillon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 5747; b) J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 2747; c) N. Tirelli, F. Cardullo, T. Habicher, U.W. Suter, F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 193; d) T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schönberger, *Chem. Commun.*, **1999**, 2103; e) N. Armaroli, C. Boudon, D. Felder, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Marconi, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, V. Vicinelli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 3730; f) J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 269; g) D. Felder, J.-L. Gallani, D. Guillon, B. Heinrich, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 201.
119. M. Brettreich, A. Hirsch, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 2731.
120. a) M. Hetzer, H.C. Schuamenn, S. Bayerl, X. Camps, O. Vostowsky, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 1962; b) M. Hetzer, T. Gutberlet, M. Brown, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, T.M. Bayerl, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 637; c) A. Herzog, A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 171; d) M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 1845;

- e) F. Djojo, E. Ravanelli, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1051.
121. R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1919.
122. R. Kessinger, M. Gómez-López, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8545.
123. L.E. Echegoyen, F.D. Djojo, A. Hirsch, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4994.
124. N.S. Fender, B. Nuber, D.I. Schuster, S.R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1924.
125. a) N.N.P. Moonen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **2000**, 335; b) R. Kessinger, N.S. Fender, L.E. Echegoyen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2184.
126. M.W.J. Beulen, L. Echegoyen, J.A. Rivera, M.A. Herranz, A. Martín-Domenech, N. Martín, *Chem. Commun.*, **2000**, 917.
127. D. Armspach, E.C. Constable, F. Diederich, C.E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **1996**, 2009.
128. R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.*, **1998**, 537.
129. I.G. Safonov, P.S. Baran, D.I. Schuster, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8133.
130. P.R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J.-F. Nierengarten, J.A. Preece, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1448.
131. a) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, *81*, 1835; b) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Roder, *Chem. Commun.*, **1998**, 1981; c) N. Armaroli, G. Marconi, L. Echegoyen, J.-P. Bourgeois, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1629.
132. D.M. Guldi, C. Luo, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 373.
133. P. Cheng, S.R. Wilson, D.I. Schuster, *Chem. Commun.*, **1999**, 89.
134. D.I. Schuster, P. Cheng, S.R. Wilson, V. Prokhorenko, M. Katterle, A.R. Holzwarth, S.E. Braslavsky, G. Klihm, R.M. Williams, C. Lou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11599.
135. a) E. Dietel, A. Hirsch, J. Zhou, A. Rieker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 1357; b) X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2362.
136. M. Diekers, A. Hirsch, C. Luo, D.M. Guldi, K. Bauer, U. Nickel, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2741.

137. a) H.J. Bestmann, D. Hadawi, T. Röder, T. Moll, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 9017; b) Y. Wang, J. Cao, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 6843; c) B. Ma, C.E. Bunker, R. Guduru, X.-F. Zhang, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 5626; d) J. Li, T. Yoshizawa, M. Ikuta, M. Ozawa, K. Nakahara, T. Hasegawa, K. Kitazawa, M. Hayashi, K. Kinbara, M. Nohara, K. Saigo, *Chem. Lett.*, **1997**, 1037.
138. a) M.A. Herranz, N. Martín, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 2005; b) Compuestos **67a-c**: resultados sin publicar.
139. N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis*, **1995**, 215.
140. G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorous & Sulfur*, **1979**, *7*, 49.
141. M.R. Bryce, A.J. Moore, *Synthesis*, **1991**, 26.
142. M.R. Bryce, A.J. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1991**, 157.
143. a) G.J. Marshallsay, M.R. Bryce, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6847; b) G.J. Marshallsay, T.K. Hansen, A.J. Moore, M.R. Bryce, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 926.
144. a) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *Chem. Lett.*, **1992**, 419; b) Y. Yamashita, S. Tanaka, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 5517.
145. H. Imahori, M. Hasegawa, S. Tanaguchi, M. Aoki, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1998**, 721.
146. J. Chlistunoff, D. Cliffler, A.J. Bard, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers"; Cap. 7, vol. 1, H.S. Nalwa (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., 1997.
147. a) H. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1628; b) J. Osterodt, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1607.
148. W.C. Still, M. Kahn, *J. Org. Chem.*, **1978**, *48*, 2923.
149. D.D. Perrin, I.F. Amarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: Oxford, **1980**.
150. a) P.J.J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 209; b) P.J.J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 221.
151. a) M.S. Meier, M. Poplawska, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4524; b) H. Irngartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4137; c) M.S. Meier, M. Poplawska, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5043; d) T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, M. De Amici, C. De Micheli, *Chem. Commun.*, **1997**, 59; e) A. Yashiro, Y. Nishida, K. Kobayashi, M. Ohno, *Synlett*, **2000**, 361; f) H. Irngartinger, P.W. Fettel, T. Escher, P. Tinnfeld, S. Nord, M. Sauer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 455; g) B. Illescas, J. Rifé, R.M. Ortuño, N. Martín, *J.*

Bibliografia

- Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6246; h) H. Irngartinger, P.W. Fettel, T. Escher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1647.
152. W. Duczec, H.J. Niclas, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 2457.
153. M. Ohno, A. Yashiro, S. Eguchi, *Synlett*, **1996**, 815.
154. J.W. Lown, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley: New York, 1984.
155. O. Tsuge, S. Kanemasa, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1989**, *45*, 23.
156. M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 305.
157. a) L.B. Gan, D.J. Zhou, C.P. Luo, H.S. Tan, C.H. Huang, M.J. Lu, J.Q. Pan, Y. Wu, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1954; b) L. Gan, J. Jiang, W. Zhang, Y. Su, C. Huang, J. Pan, M. Lü, Y. Wu, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 4240.
158. L.-H. Shu, G.-W. Wang, S.-H. Wu, H.-M. Wu, X.-F. Lao, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 3871.
159. S.R. Wilson, Y. Wang, J. Cao, X. Tan, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 775.
160. X. Tan, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 4187.
161. S.-H. Wu, W.-Q. Sun, D.-W. Zhang, L.H. Shu, H.-M. Wu, J.-F. Xu, X.-F. Lao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 1733.
162. a) M. Maggini, A. Karlsson, L. Pasimeni, G. Scorrano, M. Prato, L. Valli, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 2985; b) M. Maggini, L. Pasimeni, M. Prato, G. Scorrano, L. Valli, *Langmuir*, **1994**, *10*, 4164.
163. W. Zhang, L. Gan, C. Huang, *Synthetic Metals*, **1998**, *96*, 223.
164. H. Imahori, T. Azuma, S. Ozawa, H. Yamada, K. Ushida, A. Ajavakom, H. Norieda, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 557.
165. M. Iyoda, F. Sultana, M. Komatsu, *Chem. Lett.*, **1995**, 1133.
166. A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, G. Marconi, C. Villani, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4072.
167. F. Novello, M. Prato, R. Da Tos, M. De Amici, A. Bianco, C. Toniolo, M. Maggini, *Chem. Commun.*, **1996**, 903.
168. T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, E. Banfi, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9070.
169. A. Kurz, C.M. Halliwell, J.J. Davis, H.A.O. Hill, G.W. Canters, *Chem. Commun.*, **1998**, 433.
170. a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, A. Renier, R. Signorini, M. Meneghetti, R. Bozio, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 404; b) R. Signorini, M. Zerbetto, M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, C. De Faveri, M. Prato, G. Scorrano, *Chem. Commun.*, **1996**, 1891; c) M. Maggini, C. De Faveri, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, M.

- Guglielmi, M. Meneghetti, R. Signorini, R. Bozio, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2501.
171. F. Arena, F. Bullo, F. Conti, C. Corvaja, M. Maggini, M. Prato, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 789.
172. B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, *38*, 2015, **1997**.
173. G.R. Deviprasad, M.S. Rahman, F. D'Souza, *Chem. Commun.*, **1999**, 849.
174. T. Da Ros, M. Prato, V. Lucchini, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4289.
175. a) G. Schick, M. Levitus, L. Kvetko, B.A. Johnson, I. Lamparth, R. Lunkwitz, B. Ma, S.I. Khan, M.A. García-Garibay, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3246; b) K. Hutchison, J. Gao, G. Schick, Y. Rubin, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5611.
176. G. Agostini, C. Corvaja, M. Maggini, L. Pasimeni, M. Prato, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13416.
177. P. Zhou, G.-Q. Chen, C.-Z. Li, F.-S. Du, Z.-C. Li, F.-M. Li, *Chem. Commun.*, **2000**, 797.
178. A.B. Smith III, R.M. Strongin, L. Brard, G.T. Furst, W.J. Romanow, K.G. Owens, R.C. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5829.
179. T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7300.
180. T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science*, **1991**, *254*, 1186.
181. S. Shi, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10656.
182. M. Prato, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 5578.
183. L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, *76*, 1231.
184. A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 335.
185. T. Ishida, K. Shinozuka, M. Kubota, M. Ohashi, T. Nogami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1841.
186. H.J. Bestmann, C. Moll, C. Bingel, *Synlett*, **1996**, 729.
187. L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, *76*, 2454.
188. G. Schick, A. Hirsch, *Tetrahedron*, **1998**, 4283.
189. a) C.F.-F. Shen, H.-H. Yu, C.G. Jou, K.M. Chien, G.-R. Her, T.-T. Luh, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 744; b) E.-U. Wallenborn, R.F. Haldimann, F.-G. Kläner, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2258.
190. C.C. Zhu, Y. Xu, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1996.
191. R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 544.
192. R. González, J.C. Hummelen, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2618.

Bibliografia

193. M. Eiermann, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8364.
194. K.L. Wooley, C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9836.
195. R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J.A. Castor, C. Wilkins, S.H. Friedman, D.L. DeCamp, G.L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6510.
196. S.H. Friedman, D.L. DeCamp, R.L. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G.L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6506.
197. H. Tomioka, K. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1995**, 63.
198. J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 532.
199. C. Toniolo, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, M. Marastoni, R. Tomatis, S. Spisani, G. Palú, E.D. Blair, *J. Med. Chem.*, **1994**, *37*, 4558.
200. F. Wudl, T. Suzuki, M. Prato, *Synth. Met.*, **1993**, *59*, 297.
201. a) B. Knight, N. Martín, T. Ohno, E. Ortí, C. Rovira, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, P. Viruela, R. Viruela, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9871; b) T. Ohno, N. Martín, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1306.
202. R. González, B.W. Knight, F. Wudl, M.A. Semones, A. Padwa, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 7949.
203. a) N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, *258*, 1474; b) R.A.J. Janssen, M.P.T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 2628; c) G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science*, **1995**, *270*, 1789; d) R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, K. Lee, K. Pakbaz, N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 788; e) B. Kraabel, J.C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 4267.
204. A.S. Boutorine, H. Tokuyama, M. Takasugi, H. Isobe, E. Nakamura, C. Hélène, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2462.
205. R.V. Bensasson, E. Bienvenüe, C. Fabre, J.-M. Janot, E.J. Land, S. Leach, V. Leboultaire, A. Rassat, S. Roux, P. Seta, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 270.
206. M.D. Meijer, M. Rump, R.A. Gossage, J.H.T.B. Jastrzebski, G. Van Koten, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 6773.
207. M.R. Banks, J.I.G. Cadogan, I. Gosney, P.K.G. Hodgson, P.R.R. Langridge-Smith, J.R.A. Millar, A.T. Taylor, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 9067.
208. a) M.R. Banks, J.I.G. Cadogan, I. Gosney, P.K.G. Hodgson, P.R.R. Langridge-Smith, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1364.

209. J. Averdung, H. Luftmann, J. Mattay, K.-U. Claus, W. Abraham, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 2543.
210. a) N. Jagerovic, J. Elguero, J.-L. Aubagnac, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 6733; b) M. Yan, S.X. Cai, J.F.W. Keana, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5951.
211. M.R. Banks, J.I.G. Cadogan, J. Gosney, P.K.G. Hodgson, P.R.R. Langridge-Smith, J.R.A. Millar, J.A. Parkinson, D.W.H. Rankin, A.T. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 887.
212. G. Schick, T. Grösser, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2289.
213. M. Prato, Q.C. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1148.
214. a) T. Grösser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1343; b) B. Nuber, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1996**, 1799.
215. I. Lamparth, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2257.
216. M. Cases, M. Duran, J. Mestres, N. Martín, M. Solà, *J. Org. Chem.*, **2000**, *en prensa*.
217. J. Zhou, A. Rieker, T. Grösser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 1.
218. C.J. Hawker, K.L. Wooley, J.M.J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 925.
219. Véase a modo de ejemplo: a) C.J. Hawker, P.M. Saville, J.W. White, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 3503; b) A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7091; c) A. Ikeda, C. Fukuhara, M. Kawaguchi, M. Numata, S. Shinkai, S.-G. Liu y L. Echegoyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 307.
220. J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science*, **1995**, 269, 1554.
221. a) L.-L. Shiu, K.-M. Chien, T.-Y. Liu, T.-I. Lin, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1159; b) C.K.-F. Shen, K.-M. Chien, C.-G. Juo, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 9242; c) G.-X. Dong, J.-S. Li, T.-H. Chan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1725.
222. G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 935.
223. J. Averdung, H. Luftmann, I. Schlachter, J. Mattay, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 6977.
224. B. Nuber, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1996**, 1421.
225. J.P. Launay, "Molecular electronics" in *Granular nanoelectronics*, D. K. Ferry, Ed., Plenum Press; New York, 1991.

226. M.S. Wong, Ch. Bosshard, F. Pan, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 677.
227. a) A.W. Cordes, R.C. Haddon, R.T. Oakley, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, K.M. Young, N.M. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 582; b) N. Martín, J.L. Segura, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, A. Albert, F.H. Cano, J. Gancedo, C. Rovira, J. Veciana, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 3041.
228. Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 5372.
229. Y. Nakamura, T. Minowa, Y. Hayashida, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 377.
230. R.M. Williams, J.M. Zwier, J.W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4093.
231. S.-G. Liu, L. Shu, J. Rivera, H. Liu, J.-M. Raimundo, J. Roncali, A. Gorgues, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 4884.
232. a) J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chem. Commun.*, **1999**, 617; b) J.-F. Nierengarten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7467.
233. N. Armaroli, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **2000**, 599.
234. a) J.L. Segura, R. Gómez, N. Martín, Ch. Luo, D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 701; b) J.L. Segura, R. Gómez, N. Martín, Ch. Luo, A. Swartz, D.M. Guldi, *Org. Lett.*, **2000**, *enviado*.
235. a) D. Hirayama, T. Yamashiro, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, H. Norieda, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett*, **2000**, 570; b) T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, *Chem. Lett*, **1999**, 443.
236. a) V. Balzani, en *Supramolecular Photochemistry*, D. Riedel; Dordrech, The Netherlands, 1987; b) D. Gust, T.A. Moore, *Photoinduced Electron Transfer*, J. Mattay, Ed.; Springer: Berlín, 1991, vol III; c) F.L. Carter, *Molecular Electronics Devices*, Marcel Dekker: New York, 1987.
237. M.A. Herranz, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, D.M. Guldi, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *599*, 2.
238. a) M.R. Bryce, A.J. Moore, M. Hasan, G.J. Ashwell, A.T. Fraser, W. Clegg, M.B. Hursthouse, A.I. Karaulov, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1450; b) M.R. Bryce, A.J. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 157; c) Ch. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 570; d) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, C. Fernández, *Synth. Met.*, **1995**, *78*, 137; e) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **1996**, *62*, 870; f) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1268.

239. a) T. Akiyama, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1994**, 1447; b) T. Akiyama, H. Imahori, A. Ajawako, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 907.
240. X. Shi, W.B. Caldwell, K. Chen, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11598.
241. D. Kuciauskas, S. Lin, G.R. Seely, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, Ch.A. Reed, P. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15926.
242. K. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 895.
243. H. Imahori, Y. Tanaka, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1993**, 1215.
244. Y. Tabata, Y. Murakami, Y. Ikada, *Jpn. Cancer. Res.*, **1997**, *88*, 1108.
245. R. Fong II, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 729.
246. H. Murakami, Y. Okusa, S. Kiyonaka, I. Hamachi, S. Shinkai, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **2000**, 46.
247. A. Sastre, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Doan, B.J. Schwart, F. Wudl, L. Echegoyen, J. Rivera, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1807.
248. a) J. Helaja, A.Y. Tauber, Y. Abel, N.V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, I. Kilpeläinen, P.H. Hynninen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 2403; b) N.V. Tkachenko, L. Rantala, A.Y. Tauber, J. Helaja, P.H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9378.
249. M. Maggini, A. Donó, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 845.
250. D. Carbonera, M. Di Valentin, C. Corvaja, G. Agostini, G. Giacometti, P.A. Lidell, D. Kaciuskas, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4398.
251. H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2626.
252. a) M.R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 435; b) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 198.
253. M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, K. Yamada, H. Yamada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 721.
254. a) H. Imahori, Y. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 1165; b) C. Luo, D.M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6535.
255. H. Imahori, Y. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2099.
256. K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 625.

Bibliografía

257. H.M. S. Kumar, B.V.S. Reddy, S. Anjanegulu, J.S. Yadav, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 7385.
258. C. Yeretizian, K. Hauser, F. Diederich, R. Whetten, *Nature*, **1992**, *359*, 44.
259. G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, **1997**, *357*, 583.
260. Para una revisión reciente sobre dímeros de C₆₀, véase: J.L. Segura, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 13.
261. K. Komatsu, G.-W. Wang, Y. Murata, T. Tanaka, K. Fujiwara, K. Yakamoto, M. Saunders, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 9583.
262. A.B. Smith III, H. Tokuyama, R.M. Strongin, G.T. Furst, W.J. Romanov, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9359.
263. S. Lebedkin, S. Ballenveg, J. Gross, R. Taylor, W. Krätschmer, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 4971.
264. R. Taylor, M.P. Barrow, T. Drewello, *Chem. Commun.*, **1998**, 24917.
265. A.L. Balch, D.A. Costa, W.R. Fawcett, W.R. Winkler, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1554.
266. A. Gromov, S. Lebedkin, S. Ballanveg, A.G. Avent, R. Taylor, W. Krätschmer, *Chem. Commun.*, **1997**, 209.
267. S. Giesa, J.H. Gross, W.E. Hull, S. Lebedkin, A. Gromov, R. Gleiter, W. Krätschmer, *Chem. Commun.*, **1999**, 465.
268. N. Dragoë, H. Shimotani, M. Hayashi, K. Saigo, A. de Bettencourt-Dias, A.L. Balch, Y. Miyake, Y. Achiva, K. Kitazawa, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 3269.
269. Por ejemplo: a) K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi, T.S.M. Wan, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 8473; b) K. Komatsu, A. Kagayama, Y. Murata, N. Sugita, K. Kobayashi, S. Nagase, T.S.M. Wan, *Chem. Lett.*, **1993**, 2163; c) Y.-Z. An, J.L. Anderson, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4799.
270. a) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, S.A. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5454; b) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, E. Wasserman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1992**, 1425; c) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, L.B. Knight Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *204*, 481; d) M. Yoshida, A. Morishima, Y. Morinaga, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 9045; e) S. Osawa, E. Osawa, M. Harada, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 257; g) M. Yoshida, F. Sultana, N. Uchiyama, T. Yamada, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 735.
271. T. Tanaka, K. Komatsu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 1671.
272. a) D.E. Cliffl, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 8140; b) M.E. Nizayazybetov, D.H. Evans, S.A. Lerke, P.A. Cahill, C.C. Henderson, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 13093.

273. a) H.L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem., Ed. Int. Engl.*, **1994**, *106*, 1427; b) Y.-Z. An, Y. Rubin, C. Scholler, S.W. McElvany, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 2927.
274. P. Timmerman, H.L. Anderson, R. Faust, J.F. Nierengarten, T. Habicher, P. Seiler, F. Diederich, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 4925.
275. P. Timmerman, L.E. Witschel, F. Diederich, C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 6.
276. K. Komatsu, N. Takimoto, Y. Murata, T.S.M. Wan, T. Wong, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 6153.
277. N. Dragoë, S. Tanibayashi, N. Nakahara, S. Nakao, H. Shimotani, L. Xiao, K. Kitazawa, Y. Achiba, K. Kikuchi, N. Nojimo, *Chem. Commun.*, **1999**, 85.
278. J. Osterodt, F. Vögtle, *Chem. Commun.*, **1996**, 547.
279. T.S. Fabre, D. Treleaven, T.D. McCarley, C.L. Newton, R.M. Landry, M.C. Saraiva, R.M. Strongin, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 3522.
280. a) L.A. Paquette, R.J. Graham, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2958; b) L.A. Paquette, W.E. Trego, *Chem. Commun.*, **1996**, 419.
281. A. Gügel, P. Belik, M. Walter, A. Kraus, E. Harth, M. Wagner, J. Spickermann, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5007.
282. Y. Murata, N. Kato, K. Fujiwara, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 3483.
283. a) V.M. Rotello, J. Howard, T. Yadav, M. Conn, E. Viani, L. Giovane, A. Lafluer, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 1561; b) B. Nie, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1870; c) M. Mendice, R. Roers, G.J. Langley, A.G. Avent, A.D. Darwish, S. Firth, H.W. Kroto, R. Taylor, R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1342; d) P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, *Nature*, **1994**, *370*, 637; e) Y. Sun, B. Ma, C. Bunker, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *117*, 12706; f) J. Zheng, S.H. Goh, S.Y. Lee, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8069.
284. J. Schlueter, J. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. Lykke, H. Wang, J. Willians, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 972.
285. F. Ilhan, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1455.
286. A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *52*, 9391.
287. S. Higashida, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1998**, 605.
288. D. Armspach, E.C. Constable, F. Diederich, C.E. Housecroft, J.F. Nierengarten, *Chem Eur. J.*, **1998**, *4*, 723.
289. S. Ravaine, P. Delhaès, P. Lariche, M. Sallé, *Synth. Met.*, **1997**, *87*, 93.

Bibliografía

290. J.L. Segura, E.M. Priego, N. Martín, C. Luo, D.M. Guldi, *Organic Lett.*, **2000**, *enviada*.
291. J.L. Segura, N. Martín, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 3239.
292. a) R.A.J. Janssen, P.A. Van Hal, J. Knol, K. Hummelen, *European Conference on Organic Solar Cells (ECOS 1998)*; b) P.A. Van Hal, J. Knol, B.M.W. Langeveld-Voss, S.C.J. Meskers, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 5974.
293. T. Habicher, J.F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1916.
294. N. Armaroli, F. Diederich, C.O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 406.
295. U.S. Schubert, C.H. Weidl, P. Rapta, E. Harth, K. Müllen, *Chem. Lett.*, **1999**, 949.
296. D.M. Guldi, C. Luo, T. Da Ros, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 375.
297. a) P.-L. Anelli, P.R. Ashton, N. Spencer, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1036; b) D.B. Amabilino, P.-L. Anelli, P.R. Ashton, G.R. Brown, E. Córdova, L.A. Godínez, W. Hayes, A.E. Kaifer, D. Philp, A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Trolley, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11142; c) J.-C. Chambron, C.-O. Dietrich-Buchecker, J.F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 801; d) G.S. Hanan, C.R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1122; e) P.R. Ashton, P.J. Campbell, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1865; f) P.R. Ashton, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1869; g) P.R. Ashton, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 709.
298. P.R. Ashton, M.C.T. Fyfe, S.K. Hickingbottom, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2117.
299. F. Diederich, L. Echegoyen, M. Gómez-López, R. Kessinger, J.F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1577.
300. C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H.L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 1334.
301. M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 1481.
302. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.

303. a) B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, H. Kooijman, A.L. Spek, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9001; b) F.H. Beijer, R.P. Sijbesma, H. Kooijman, A.L. Spek, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6761; c) R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsueld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*, **1997**, *278*, 1601.
304. K. Ninomiya, T. Shioiri, S. Yamada, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 2151.
305. a) M. Fujitsuka, C. Luo, O. Ito, Y. Murata, K. Komatsu, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 7155; b) B. Ma, J.E. Riggs, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 5999.

