

UNIVERSIDAD DE SONORA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION EN POLIMEROS Y MATERIALES

Síntesis Fotoquímica de un Derivado de
 C_{60} con 2,2'-Dipiridilamina



TESIS

que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS DE POLIMEROS
Y MATERIALES**

Presenta:

Francisco Brown Bojórquez

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
OBJETIVOS	iv
RESUMEN	v
INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES DE ESTUDIOS DE FULLERENOS	3
Descubrimiento de C_{60}	3
Síntesis de C_{60}	5
Síntesis por vaporización con laser	5
Síntesis por calentamiento resistivo	5
Síntesis en flamas	8
Estructura de C_{60}	8
Propiedades Físicas de C_{60}	10
Reactividad de C_{60}	10
PARTE EXPERIMENTAL	14
Síntesis Fotoquímica	14
Mediciones Espectroscópicas	16
RESULTADOS Y DISCUSION	18
Espectroscopía Infrarroja	18
Espectroscopía Ultravioleta-visible	20
Resonancia Magnética Nuclear de Protón	22
Mecanismo de Reacción Propuesto	24
CONCLUSIONES	29
BIBLIOGRAFIA	30

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.- Ilustración esquemática de una molécula de C_{60} . Los átomos de carbono están situados en los vértices de un icosaedro truncado	4
2.- Diagrama del aparato generador de C_{60} por medio de pulsaciones laser	6
3.- Aparato usado para producir C_{60} a partir de varillas de grafito	7
4.- Cámara de combustión y equipo asociado para producir C_{60}	9
5.- Estructuras de algunos fullerenos	11
6.- Sistema de reacción para la síntesis fotoquímica del derivado C_{60} -DPA	15
7.- Espectro de infrarrojo obtenido para el derivado C_{60} -DPA	19
8.- Espectro de ultravioleta-visible	21
9.- Espectro de RMN 1H del derivado C_{60} -DPA y el compuesto tratado con agua	23
10.- Mecanismo propuesto para la adición de aminas alifáticas a C_{60} .	25
11.- Estructuras para C_{60} -O	27

OBJETIVOS

Los objetivos planteados en este trabajo son los siguientes:

- Estudiar la reactividad de buckminsterfullereno (C_{60}) con la amina aromática 2,2'-dipiridilamina ($Py_2NH = DPA$), con el objetivo de incorporar grupos quelantes a la molécula de C_{60} .
- Caracterizar los productos mediante análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de ultravioleta-visible y resonancia magnética nuclear de protón (RMN 1H).

RESUMEN

Recientemente se ha descubierto una nueva forma alotrópica de carbono: buckminsterfullereno (C_{60}), el cual ha despertado gran interés por su estructura y propiedades, y se espera que sea precursor para la síntesis de nuevos materiales.

En este trabajo se sintetizó un nuevo tipo de derivado de C_{60} mediante reacción fotoquímica con la amina aromática 2,2'-dipiridilamina ($Pi_2NH = DPA$), la cual tiene grupos funcionales con capacidad de quelar metales. Dicho derivado fue caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de ultravioleta-visible y resonancia magnética de protón. La composición del producto fue $C_{60}(Pi_2N)_2(OH)_{16}O_8$, donde Pi es el grupo 2-piridilo ($-C_5H_4N$). La fotoexcitación de C_{60} y la presencia de oxígeno son esenciales para que se lleve a cabo esta reacción, por lo que el mecanismo de reacción es diferente al propuesto para la reacción entre C_{60} y aminas alifáticas.

Se espera que el nuevo método fotoquímico sea útil para funcionalizar C_{60} con varios tipos de aminas.

INTRODUCCION

Gracias a estudios asociados con los procesos que involucran carbono en las estrellas y en el espacio, se ha descubierto una forma alotrópica del carbono llamada fullerenos. A partir de este descubrimiento y del desarrollo de una tecnología para su preparación [12,13,20], se ha desarrollado una gran cantidad de investigación tendiente a conocer las propiedades de fullerenos. Se espera que los fullerenos sean precursores de una nueva clase de compuestos orgánicos por su singular forma esferoidal y su novedosa estructura electrónica [10,11,12]. El miembro prototipo de esta familia es buckminsterfullereno, C_{60} .

La química de C_{60} ha llamado la atención en diferentes áreas de investigación, ya que, por sus características estructurales y electrónicas, se espera que sus derivados presenten propiedades físicas y químicas importantes [30].

Estudios de voltametría cíclica muestran que C_{60} posee características de un agente oxidante [3,13]. En esta propiedad se basaron las primeras investigaciones acerca de la química del C_{60} [6].

Se ha reportado la síntesis de complejos metálicos de C_{60} con rutenio y platino. En la formación de estos complejos, C_{60} actúa como un alqueno deficiente de electrones (tal como tetracianoetileno), y no muestra las propiedades típicas de las moléculas aromáticas ricas en electrones como benceno [7,8,9].

Además, se ha encontrado que C_{60} es un excelente electrófilo, ya que C_{60} experimenta reacciones de adición con una amplia variedad de nucleófilos tales como aminas alifáticas primarias y secundarias, reactivos de Grignard, dienos y otros [15,29,30]. Los reactivos anteriores son

versátiles para funcionalizar fullerenos [25]. Sin embargo, también se ha reportado que C_{60} se comporta como nucleófilo, dado que experimenta reacciones de adición electrofílica en presencia de electrófilos [2].

En este trabajo se planteó estudiar la reactividad de buckminsterfullereno con la amina aromática 2,2'-dipiridilamina (DPA), con el fin de incorporar grupos quelantes a la molécula de C_{60} . Esta amina no reaccionó con C_{60} bajo las condiciones comúnmente empleadas para hacer reaccionar C_{60} con aminas alifáticas: por ejemplo, reflujo de una solución de C_{60} y un gran exceso de la amina alifática. En esta investigación se ha descubierto que cuando C_{60} es activado con luz ultravioleta en presencia de aire, la reacción se lleva a cabo fácilmente. El producto obtenido se ha caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica y resonancia magnética nuclear de protón.

El descubrimiento hecho en este trabajo representa un método nuevo y versátil para funcionalizar C_{60} .

ANTECEDENTES DE ESTUDIOS DE FULLERENOS

Descubrimiento de C_{60}

En 1972 se observó que las nubes de polvo negro de la vía láctea contienen moléculas con 7-9 átomos de carbono. Estas observaciones constituyeron un gran descubrimiento sobre el contenido de carbono en el espacio. Trabajos posteriores dirigieron la atención hacia las estrellas rojas gigantes, las cuales expulsaron un gran número de moléculas de carbono, y sugirieron que podría haber conexión entre estas moléculas de carbono y la formación de hollín [27].

Primeramente el C_{60} fue producido como un subproducto de los experimentos dirigidos a entender las propiedades de compuestos de carbono que podrían ser formados en el medio interestelar. Durante 1980-84 Smalley y colaboradores desarrollaron una técnica de espectroscopía de masas para estudiar grupos refractarios encontrados en plasma producido por pulsaciones laser sobre un sólido blanco. La técnica para producir plasma ofreció una forma de simular la química en las estrellas rojas, y en septiembre de 1985 los autores probaron esta idea utilizando grafito. El espectro de masas obtenido, mediante la técnica de espectroscopía de masas desarrollada por este grupo, reveló un pico dominante en 720 una correspondiendo al peso molecular de C_{60} . Para explicar la estabilidad de esta molécula, los autores propusieron que esta especie tuviera la estructura de jaula cerrada, tal como se muestra en la figura 1, y se llamara buckminsterfullereno, por su gran parecido a las estructuras elaboradas por el arquitecto Buckminster Fuller [24,28].

Otro grupo de investigación del Instituto Max Planck y la Universidad de Arizona, interesado en las propiedades ópticas del polvo interestelar,

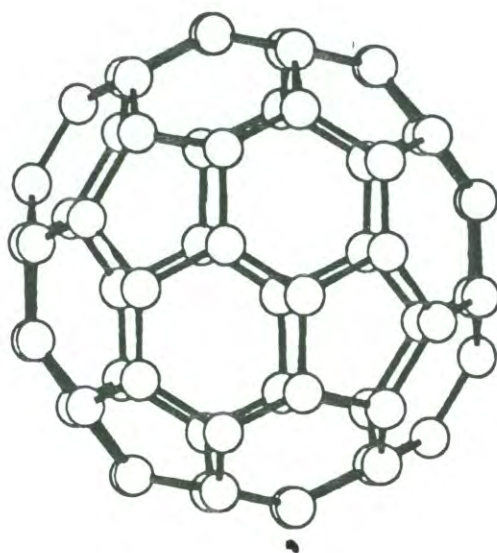


Figura 1. Ilustración esquemática de una molécula de C_{60} . Los átomos de carbono están situados en los vértices de un icosaedro truncado.

Fuente: [14].

estudió las propiedades de depósitos de carbono producidos mediante un arco eléctrico. Los datos de infrarrojo obtenidos sugirieron la presencia de C_{60} . Este grupo descubrió que C_{60} se disuelve en solventes orgánicos tales como benceno y hexano, y además, desarrolló una técnica para sintetizar C_{60} en cantidades macroscópicas [20]. Estos resultados fueron confirmados por otros grupos de investigación, estableciéndose así la existencia de C_{60} [28].

Síntesis de C_{60}

Básicamente hay tres métodos para la síntesis de C_{60} : mediante vaporización de grafito por rayos laser, calentamiento resistivo de grafito y combustión de mezclas benceno-oxígeno [5,14,17,20,23,28].

Síntesis por vaporización con laser.

C_{60} se obtiene mediante la vaporización de grafito por irradiación con laser pulsada, dentro de un gran flujo de gas helio. La figura 2 muestra el esquema del aparato generador de C_{60} . Aquí, un pulso de 5 ns de haz laser es dirigido hacia la superficie de un disco de grafito en rotación. El tiempo que dura el laser es suficiente para generar un plasma de vapor de carbono sobre el punto irradiado en el cual la temperatura sobrepasa los 10,000 °C. Para enfriar este plasma, y generar fullerenos, se utiliza una ráfaga de gas helio. Por control del tiempo relativo entre las pulsaciones laser y las de gas helio, de la geometría de flujo y del tiempo de condensación, se optimiza el rendimiento de C_{60} [5,23].

Síntesis por calentamiento resistivo.

En la figura 3 se puede observar el aparato utilizado para sintetizar fullerenos a partir de varillas de grafito. Para producir fullerenos, a

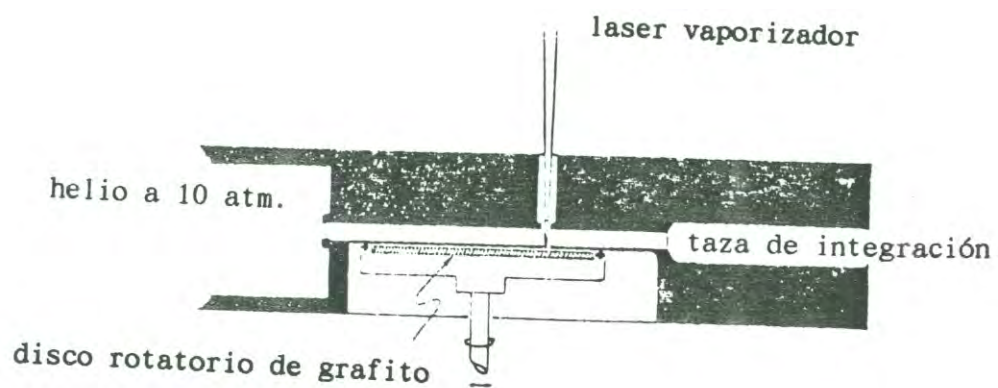


Figura 2. Diagrama del aparato generador de C_{60} por medio de pulsaciones laser.

Fuente: [22].

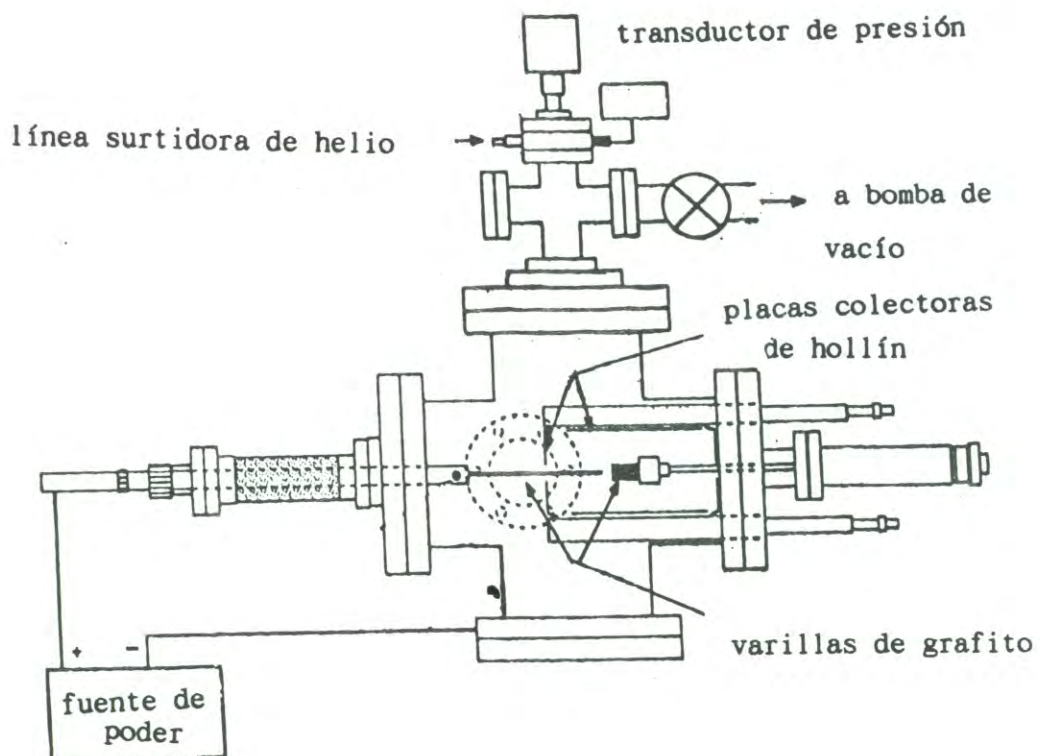


Figura 3. Aparato usado para producir C₆₀ a partir de varillas de grafito.

Fuente: [27].

la cámara se le hace vacío y luego se introduce helio hasta una presión de aproximadamente 200 Torr. Las varillas de grafito, conectadas a una fuente de poder, se ponen en contacto provocando su calentamiento. Posteriormente, son separadas a una determinada distancia formando un plasma entre ellas. El hollín formado se deposita en placas colectoras, éste se recolecta para la extracción de fullerenos con solventes orgánicos. Posteriormente los fullerenos son purificados por métodos cromatográficos. El rendimiento de C_{60} varía de un 14 a un 28 % [1,20,27].

Síntesis en flamas.

C_{60} también puede ser generado mediante combustión controlada de benceno. En la figura 4 se muestra el esquema de la cámara de combustión empleada para ello. En este método se generan flamas laminares de benceno y oxígeno con argón como diluyente en un quemador situado dentro de una cámara de baja presión (aproximadamente 20 Torr). Los fullerenos son recolectados dentro de la cámara de combustión y en el filtro en forma de hollín. El rendimiento de C_{60} depende de varios factores, tales como temperatura, presión de la cámara, proporción benceno:oxígeno, concentración de argón, velocidad del flujo del gas en el quemador y otros. El rendimiento de C_{60} más C_{70} es de 0.003-9 % de la masa total de hollín producida [17].

Estructura de C_{60}

Para la elucidación y confirmación de la estructura de fullerenos, en especial de C_{60} , los estudios de rayos-X, espectroscopía de masas, resonancia magnética de carbono 13, espectroscopía de infrarrojo y ultravioleta-visible fueron fundamentales [20,27].

Todos los fullerenos tienen la composición $C_{20 + 2n}$. Los átomos de

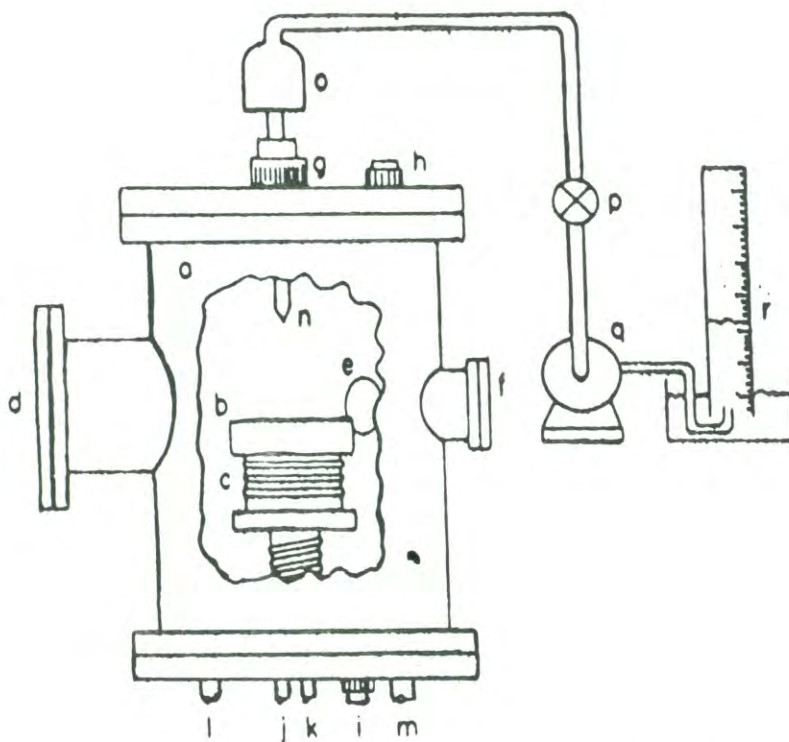


Figura 4. Cámara de combustión y equipo asociado para producir C_{60} :
 a, cámara de baja presión; b, quemador; c, enfriador; d,
 e y f, ventanas; g, h e i, alimentadores; j, tubo alimentador
 de la flama anular; k, tubo alimentador de la flama central;
 l y m, tubos de escape; n, sonda de muestreo; o, filtro; p,
 válvula; r, gasímetro.

Fuente: [17].

carbono están arreglados en forma de una jaula hueca cerrada, tal y como se muestra en la figura 5. La molécula de C_{60} presenta grupo puntual de simetría I_h : consta de 12 pentágonos distribuidos simétricamente entre 20 hexágonos. Los sesenta átomos de carbono son equivalentes y reposan sobre la superficie de una esfera, donde cada átomo de carbono es parte de dos anillos hexagonales y de un anillo pentagonal fusionados. En C_{60} cada átomo de carbono está unido a tres carbonos vecinos. Sin embargo, debido a que su estructura no es planar, se dice que los átomos tienen hibridación pseudo- sp^2 [15].

Propiedades Físicas de C_{60}

C_{60} es un sólido color negro de densidad 1.65 g/cm^3 . Estudios de difracción de rayos-X muestran que C_{60} forma una red cúbica centrada en las caras [14].

C_{60} presenta cuatro bandas de absorción infrarroja centradas a 1429, 1183, 577 y 528 cm^{-1} , las cuales han sido asignadas a cuatro modos vibracionales dipolo activos de la simetría icosaédrica que se encuentra en C_{60} [3]. También se ha reportado que C_{60} posee absorción electrónica a 621, 598, 591, 568, 540, 492, 404, 328, 256 y 211 nm [20]. Por otro lado, se ha determinado que C_{60} tiene afinidad electrónica y un potencial de ionización de 2.8 y 7.6 eV, respectivamente [26].

Reactividad de C_{60}

La química de C_{60} se está desarrollando rápidamente. Los primeros estudios de reactividad de C_{60} no fueron muy exitosos, dado que probablemente se fundamentaron en la reactividad química de hidrocarburos aromáticos cíclicos. Sin embargo, C_{60} difiere en muchos aspectos de las

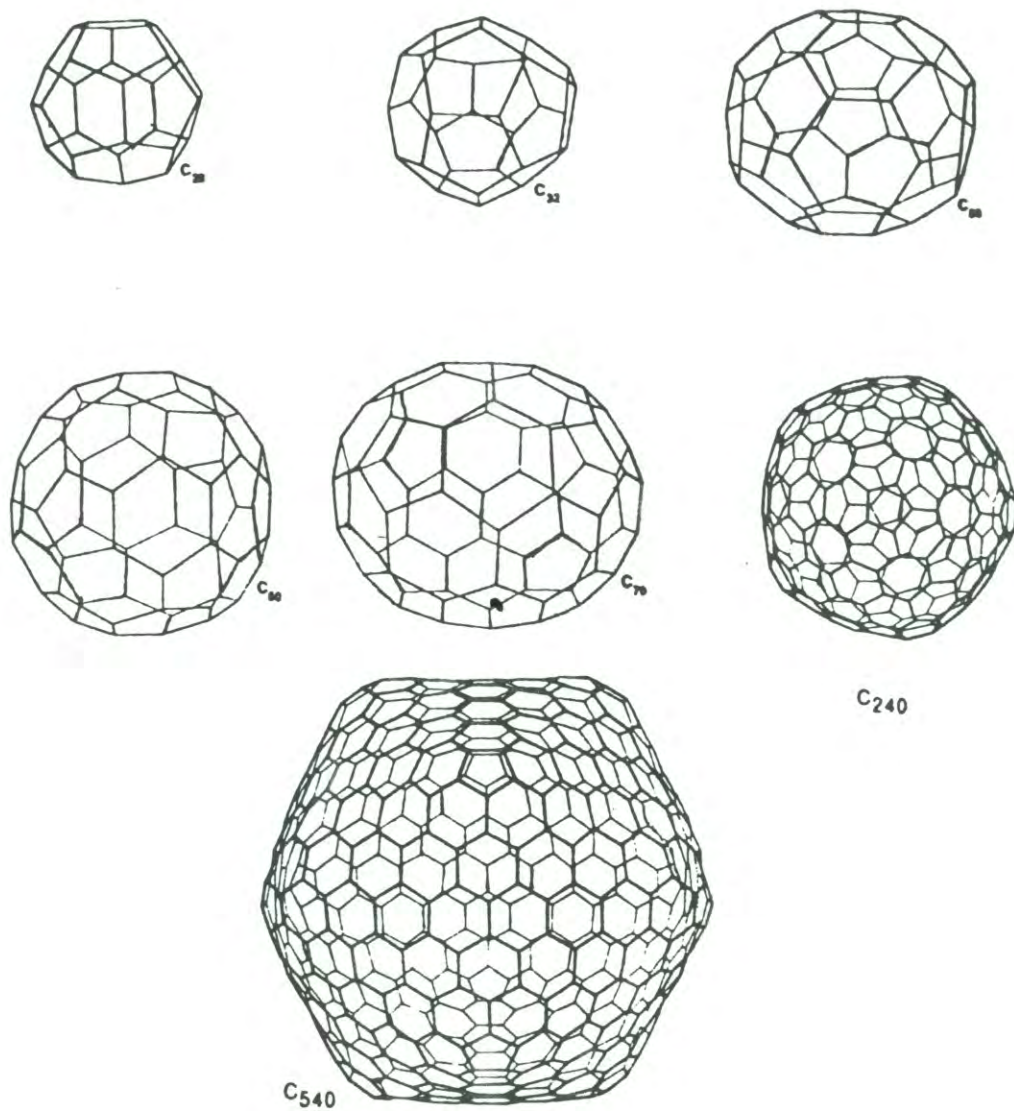


Figura 5. Estructuras de algunos fullerenos.

Fuente: [21].

moléculas aromáticas planas y muestra un carácter aromático "ambiguo". Por ejemplo, la estructura de C_{60} es altamente estable, ya que no se ha detectado fragmentación de sus iones cuando son impactados en superficies de silicón a velocidades superiores de 50,000 km/hr; en cambio, bajo las mismas condiciones, iones de tamaño similar, incluyendo los de benceno y de naftaleno, muestran fragmentación [6].

Otra de las diferencias encontradas con respecto a los hidrocarburos aromáticos es su potencial redox, el cual se ha determinado mediante voltametría cíclica. El primer potencial de reducción de C_{60} , de aproximadamente -0.5 V (vs. SCE), es al menos 1 V más positivo que aquellos conocidos para moléculas aromáticas tales como naftaleno, antraceno, 2,3-benzantraceno, biantrilo y coroneno, cuyos valores del primer potencial de reducción son -2.6 , -2.0 , -1.6 , -2.0 y -1.5 V (vs. SCE), respectivamente [3,6].

Los resultados de otros estudios de voltametría cíclica muestran que en C_{60} se pueden lograr seis reducciones reversibles consecutivas en solución. Sin embargo, en dichos estudios no se detectó oxidación reversible, lo cual indica que C_{60} es inactivo a oxidaciones electrónicas.

La alta afinidad electrónica observada en C_{60} sugiere que tiene capacidad aceptora de electrones, lo cual trae consigo la predicción de que es más susceptible al ataque nucleofílico que al electrofílico [30]. Basados en la observación anterior, grupos de diferentes áreas de investigación han tenido éxito en síntesis de derivados de C_{60} .

Se ha reportado que C_{60} reacciona con metales alcalinos formando sales de fórmula M_xC_{60} ($M = K, Rb$; $x = 1-3$) al ser expuesto a vapores de dichos metales por un tiempo de 3-5 días a temperatura de aproximadamente $250^\circ C$ [11,16]. Las sales de C_{60} presentan superconductividad con una temperatura crítica de 18 y 28 K para $M = K$ y $M = Rb$, respectivamente.

Además, se ha encontrado que C_{60} reacciona con compuestos organometálicos de rutenio y platino formando derivados en los cuales el metal está unido directamente a C_{60} . La síntesis de estos complejos metálicos de C_{60} se lleva a cabo poniendo en contacto C_{60} disuelto en tolueno y un compuesto organo-metálico apropiado, por ejemplo, bis(trifenilfosfina)dihaptoetilenplatino, por un tiempo de dos horas mediante agitación en atmósfera inerte. En estos casos, C_{60} actúa como un alqueno deficiente en electrones (como por ejemplo, tetracianoetileno) y el metal está unido mediante un enlace dihapto. Este comportamiento es diferente al de moléculas aromáticas tales como benceno, las cuales forman enlaces hexahapto [7,8,9].

También otro grupo ha reportado que C_{60} experimenta reacciones de adición nucleofílica con aminas alifáticas primarias y secundarias. En la síntesis de estos derivados, C_{60} se pone en agitación con un gran exceso de la amina por un tiempo de 24 horas en atmósfera inerte a temperatura ambiente. Los productos obtenidos presentan la fórmula $C_{60}H_x(NRR')_x$, $x = 6$; por ejemplo, en la reacción de C_{60} con la amina morfolina (C_4H_8ONH) se formó un derivado de fórmula $C_{60}H_6(NC_4H_8O)_6$ [15,29].

También se ha reportado que C_{60} experimenta reacciones de adición electrofílica en presencia del ión nitronio. El producto, llamado fullerol, fue obtenido mediante tratamiento de C_{60} con una mezcla de tetrafluoroborato de nitronio y ácido p-bromobenzoico en cloruro de metileno por 48 horas a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno; seguido de hidrólisis. La fórmula de este compuesto fue $C_{60}(OH)_x$ ($x = 18-20$). El derivado mostró solubilidad en agua [2].

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis Fotoquímica

Se prepararon las siguientes soluciones por separado: en un vaso de precipitado se colocaron 10 mg de C_{60} (0.014 mmol) y se le añadieron 10 mL de tolueno, la solución se agitó durante 5 min. y se filtró para eliminar las partículas insolubles. La solución presentó un color rojo-púrpura.

En otro vaso de precipitado se disolvieron 14 mg (0.083 mmol) de 2,2'-dipiridilamina (DPA) en 5 mL de tolueno y la solución transparente resultante se filtró.

La mezcla de ambas soluciones fue introducida en tubos Pyrex de pared delgada y fue usada para la reacción fotoquímica. En la figura 6 se muestra el sistema en el cual se llevó a cabo la reacción fotoquímica de este trabajo. El sistema consta de un recipiente de cuarzo equipado con chaqueta para control de temperatura, y a la cual esta conectado un sistema enfriador marca PolyScience (no mostrado). Dentro del recipiente se coloca una lámpara de mercurio de mediana presión (200 W, Ace-Hanovia).

En la pared externa del recipiente se colocaron los tubos Pyrex conteniendo la solución de reacción y todo este dispositivo fue sumergido en un recipiente Dewar con agua, para controlar la temperatura de los tubos. Los tubos fueron irradiados con luz ultravioleta en presencia de aire por un tiempo de 90 horas. Se obtuvo un precipitado color café el cual fue separado mediante centrifugación y lavado con tolueno hasta que la solución de lavado no presentó coloración púrpura. El sólido se secó con vacío a temperatura ambiente por un tiempo de aproximadamente 3 horas. El precipitado fue soluble en dimetilsulfóxido (DMSO) y prácticamente insoluble en otros solventes orgánicos y en agua. Se obtuvieron 13 mg de

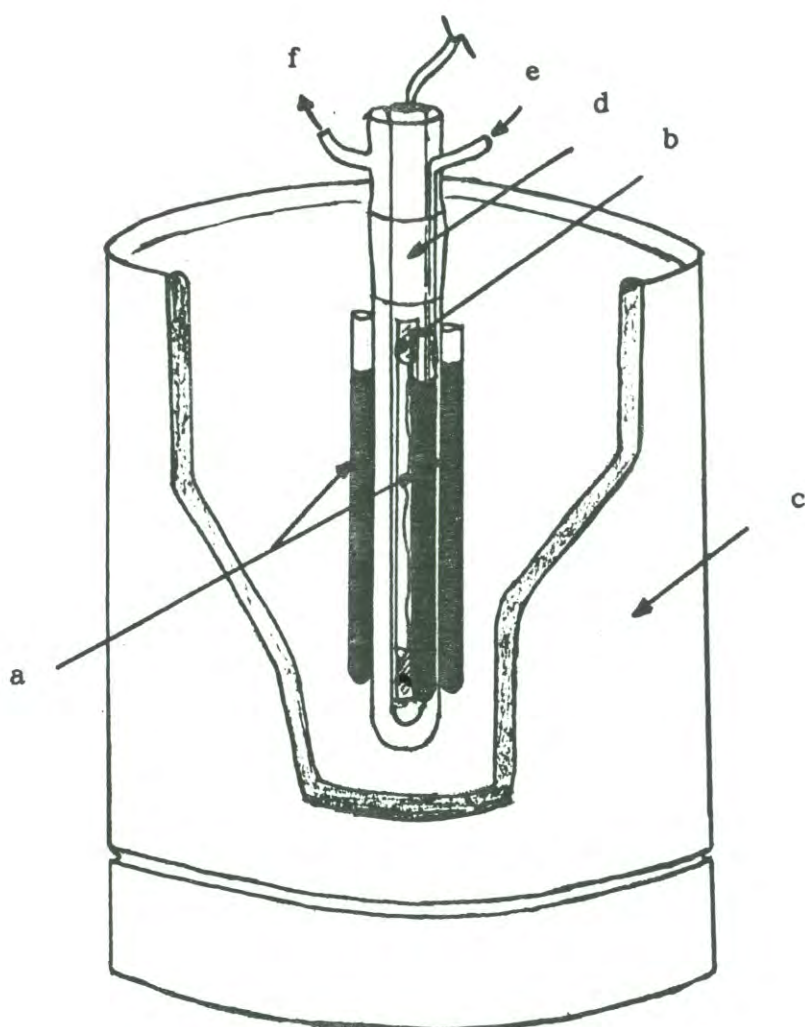


Figura 6. Sistema de reacción para la síntesis fotoquímica del derivado C_{60} -DPA: a, tubos Pyrex con la solución de reacción; b, lámpara de mercurio; c, recipiente Dewar; d, recipiente de cuarzo; e y f, entrada y salida de agua, respectivamente.

producto (C_{60} -DPA) el cual presentó la siguiente fórmula molecular: $C_{60}(Pi_2N)_2(OH)_{16}O_8$. Los valores del análisis elemental, observados y calculados (entre paréntesis), fueron los siguientes: C, 65.48 (65.75); H, 2.26 (2.20); N, 6.43 (5.75); O, 26.88 (26.28). Los análisis de C, H y N se realizaron en el laboratorio Desert Analytics en Tucson, AZ, EUA; el análisis del contenido de oxígeno se realizó en los laboratorios Huffman en Golden, CO, EUA.

Para confirmar la importancia de la luz, se realizó el siguiente experimento: un tubo conteniendo solución de reacción fue colocado en la oscuridad a temperatura ambiente y en contacto con oxígeno atmosférico. Bajo estas condiciones no se observó formación de precipitado en varias semanas.

La influencia del oxígeno en la reacción se confirmó con el siguiente experimento: se llevó a cabo la reacción fotoquímica empleando una solución de reacción a la cual se le eliminó el aire mediante ciclos de congelación-descongelación. En esta reacción, únicamente se formaron 2 mg de precipitado color café en un tiempo de irradiación de hasta 5 días.

Mediciones Espectroscópicas

El espectro de infrarrojo del derivado C_{60} -DPA se obtuvo utilizando un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo 1420. La muestra fue mezclada con KBr para hacer una pastilla, la cual se utilizó para obtener el espectro.

Para el análisis de Uv-Vis se utilizó un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 2, empleándose una solución del derivado en DMSO como solvente.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se obtuvieron

en un espectrofotómetro Bruker modelo WA250 (250 MHz para ^1H), en la Universidad de Arizona.

RESULTADOS Y DISCUSION

En este trabajo se obtuvo un sólido fino color café al irradiar con luz ultravioleta soluciones conteniendo C_{60} y DPA (C_{60} :DPA 1:6) en contacto con aire a temperatura ambiente. Se obtuvieron 13 mg del sólido en un tiempo de aproximadamente 90 horas de irradiación. El producto resultó ser estable al aire a temperatura ambiente.

Prácticamente no se observó formación de precipitado por varias semanas en soluciones colocadas en la oscuridad.

En el experimento para confirmar la importancia del oxígeno en la reacción fotoquímica, se obtuvo muy poco producto. Su espectro de infrarrojo presenta picos de absorción de C_{60} (1432, 1187, 575 y 526 cm^{-1}) y bandas débiles de DPA. Sin embargo, el análisis elemental muestra que la amina no está presente en una proporción estequiométrica con C_{60} (análisis elemental obtenido (%): C, 97.01; H, 0.00; N, 0.22). Además, el producto fue prácticamente insoluble en DMSO, en contraste con el obtenido en contacto con aire.

Por lo anterior, podemos concluir que tanto la irradiación con luz ultravioleta como la presencia de oxígeno son indispensables para que suceda la reacción.

Espectroscopía Infrarroja

En la figura 7 se muestra el espectro de infrarrojo del derivado C_{60} -DPA. Se puede observar que en el espectro no aparecen los picos característicos de C_{60} , los cuales se presentan centrados en 1429 y 1182 cm^{-1} . Pueden observarse bandas débiles atribuibles al anillo de piridina a 1657, 1515, 1438 y 775 cm^{-1} . A estas bandas se sobreponen bandas anchas en el rango

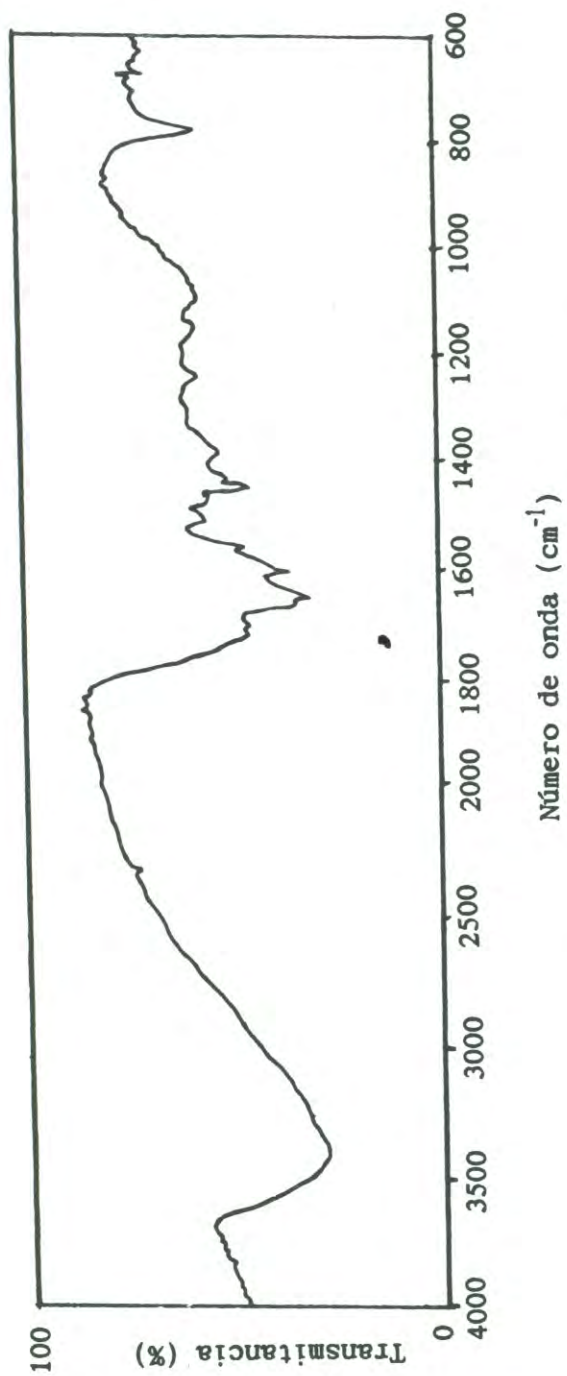


Figura 7. Espectro de infrarrojo obtenido para el derivado C_{60} -DPA.

de 800 a 1800 cm^{-1} . Se ha reportado que bandas anchas similares presentan los espectros de los derivados C_{60} -etilendiamina, $\text{C}_{60}(\text{en})_6$ así como $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$: las bandas anchas son características de derivados de C_{60} altamente sustituidos [13,25]. La presencia de dichas bandas anchas en el espectro del derivado C_{60} -DPA concuerda con su composición, determinada mediante análisis elemental, sugiriendo que esta considerablemente sustituido.

El espectro del derivado C_{60} -DPA presenta bandas adicionales centradas en 1720, 1605, 1455, 1385, 1248, 1150 y 1100 cm^{-1} .

Por último, el espectro posee una ancha banda centrada a 3420 cm^{-1} , la cual puede atribuirse al estiramiento O-H de grupo hidroxilo. Esta banda es muy parecida a la reportada para el derivado "fullerol": $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$ ($x = 18-20$) [2].

Por lo anterior, podemos decir que se obtuvo un derivado de C_{60} el cual posee los grupos piridina e hidroxilo. La fórmula del compuesto, de acuerdo con el análisis elemental y el espectro de infrarrojo, puede decirse que es la siguiente: $\text{C}_{60}(\text{Pi}_2\text{N})_2(\text{OH})_{16}\text{O}_8$, donde Pi = grupo 2-piridilo: $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$.

Espectroscopía Ultravioleta-visible

En la figura 8 se muestran los espectros de ultravioleta-visible de C_{60} , DPA y del derivado C_{60} -DPA.

C_{60} (figura 8a) muestra bandas de absorción centradas en 328, 404, 492, 540, 568, 591, 598 y 621 nm, las bandas se atribuyen a la elevada conjugación de dobles enlaces en la molécula y a su simetría.

DPA (figura 8b) muestra dos picos de absorción centrados a 270 y 316 nm, los cuales se atribuyen a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

EL espectro del derivado C_{60} -DPA (figura 8c) presenta una banda de

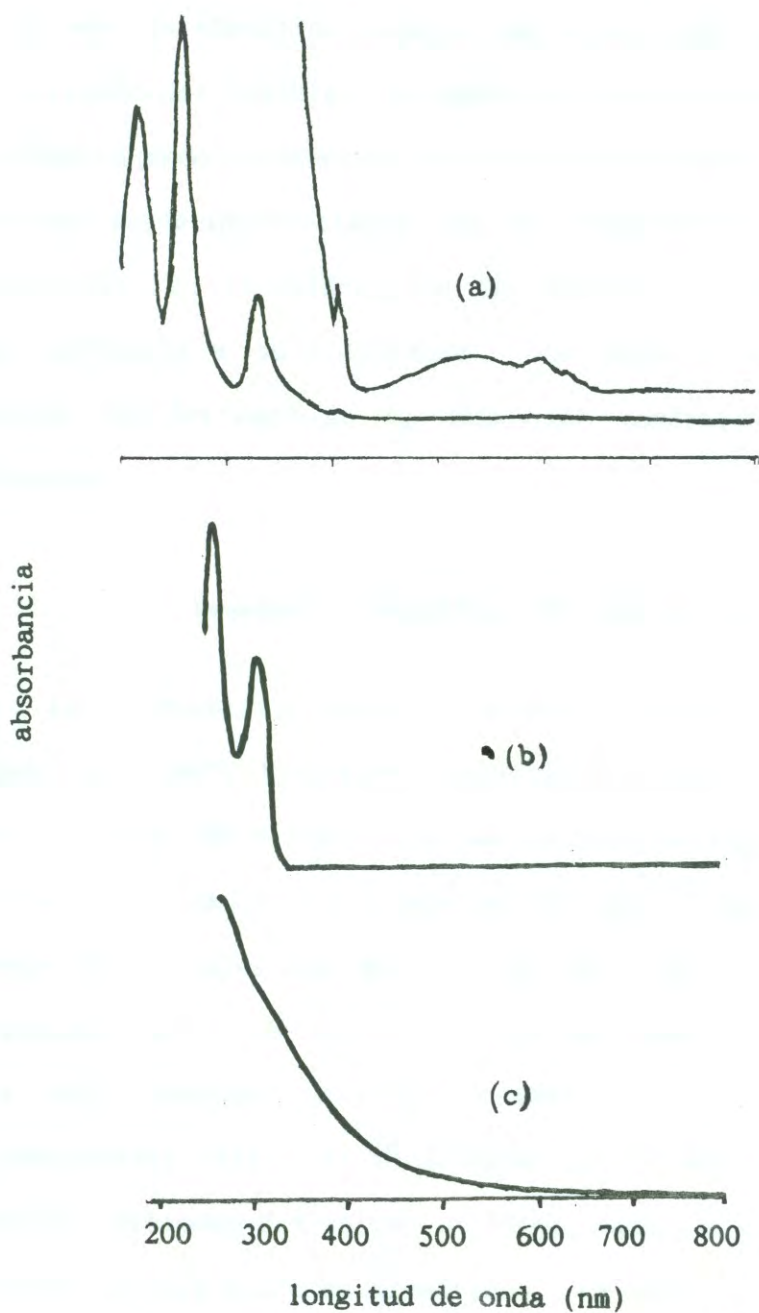


Figura 8. Espectro ultravioleta-visible de:
a) C_{60} (Fuente: [1])
b) DPA
c) el derivado C_{60} -DPA.

absorción en 260 nm, la cual puede deberse al grupo piridina. Además, el espectro muestra absorción intensa que se extiende en forma de cola en toda la región del visible. La banda centrada del grupo piridina en 316 nm se observa como un hombro. No se observan bandas características de C_{60} , lo cual puede interpretarse como una disminución de la conjugación de dobles enlaces en la molécula de C_{60} , debido a la adición de DPA y de grupos hidroxilo a su estructura. Lo anterior es evidencia de la formación del derivado de C_{60} bajo las condiciones de síntesis ya mencionadas.

Resonancia Magnética Nuclear de Protón

La figura 9 muestra el espectro de RMN de protón del derivado C_{60} -DPA. El espectro en DMSO (figura 9a) presenta básicamente dos señales anchas: uno en el rango de 6.5–8.5 ppm con un pico máximo en 7.2 ppm y otra centrada en 3.6 ppm. Este ensanchamiento de señales se ha observado en derivados de C_{60} , tales como aductos $C_{60}H_6(\text{morfolina})_6$ y $C_{60}(\text{OH})_{20}$ [2,15]. Se ha reportado que estos ensanchamientos se deben a la presencia de una mezcla de isómeros constitucionales y, tal vez, de isómeros conformacionales [15]. El pico ancho con un máximo en 7.2 ppm puede asignarse a protones del anillo piridina, dado que está dentro del rango de resonancia para protones aromáticos. La señal en 3.6 ppm se asigna a protones de grupos hidroxilo en el derivado, con base en lo siguiente: cuando C_{60} -DPA fue tratado con agua, esta señal fue más aguda (figura 9b). Esta variación en la señal ya ha sido reportada para el derivado "fullerol" [2]. El análisis elemental del derivado tratado con agua mostró que su composición no cambió con dicho tratamiento. Así, el derivado contiene grupo hidroxilo, en concordancia con el espectro de

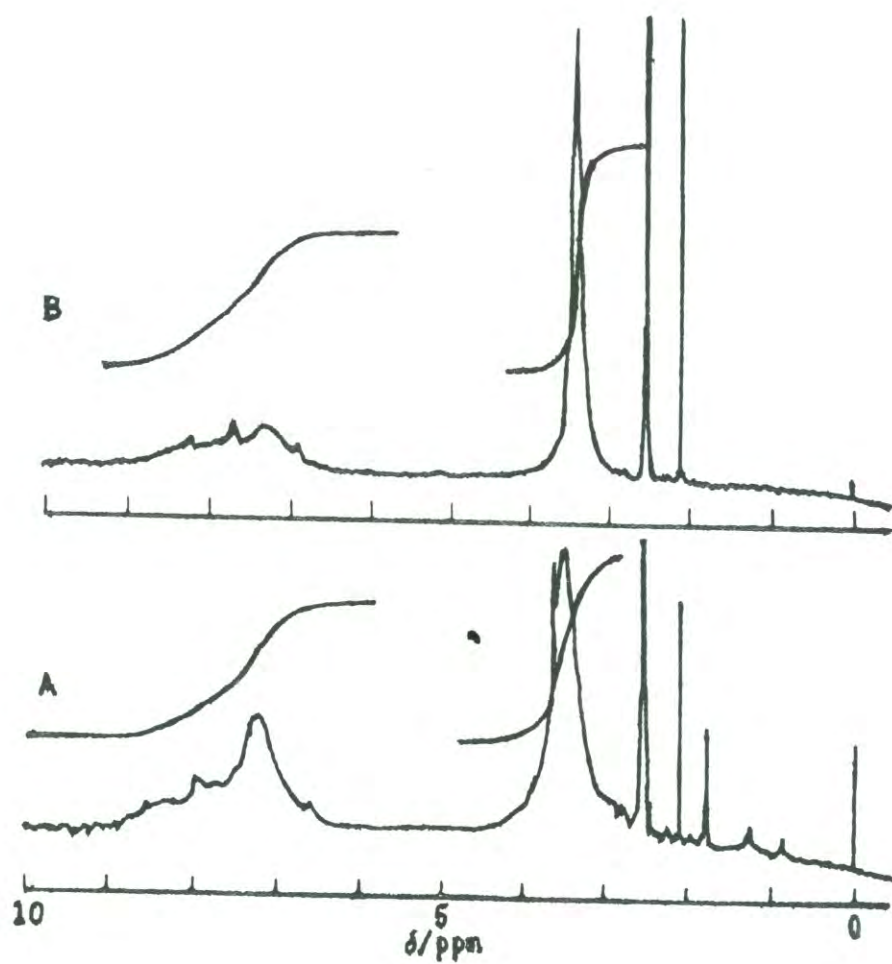


Figura 9. Espectro de RMN ^1H del derivado C_{60} -DPA (a) y el compuesto tratado con agua (b).

infrarrojo que evidencia a este grupo; y además, que se ha reportado que el derivado "fullerol" presenta la señal debida al mismo grupo funcional en 3.2 ppm y en 4.2 ppm, dependiendo de el solvente utilizado en la obtención del espectro de RMN de protón [2].

Por último, el espectro no presenta señal ancha en aproximadamente 1.8 ppm, la cual se ha asignado a protón unido a C_{60} (C_{60} -H) en aductos de aminas alifáticas como $C_{60}H_n(NRR')_n$ [15]. Lo anterior es indicativo de que en la fotorreacción no hay formación de enlace C_{60} -H y coincide con la fórmula del compuesto determinada por el análisis elemental, en la cual se tiene un considerable contenido de oxígeno en forma de grupo hidroxilo. El número de grupos hidroxilo introducidos en el aducto C_{60} -DPA es casi idéntico al de el derivado "fullerol", $C_{60}(OH)_x$ ($x = 18-20$) [2].

En los aductos de C_{60} -aminas alifáticas, el mecanismo de adición propuesto consta de dos pasos: primeramente la amina transfiere un electrón a C_{60} , generando un catión radical en la amina y un anión radical en C_{60} , posteriormente ocurre una transferencia de un protón de la amina a C_{60} para la estabilización de los radicales generados. En este mecanismo se tiene en el producto un protón unido a C_{60} (C_{60} -H), tal como se muestra en la figura 10 [15,28]. Debido a la ausencia de señal C_{60} -H en el espectro de RMN de protón del derivado C_{60} -DPA, y al hecho de que el oxígeno es esencial para la formación del mismo, se puede establecer que el mecanismo de nuestra reacción es diferente al propuesto para la adición de aminas alifáticas a C_{60} . A continuación se propone un mecanismo de reacción para la formación del derivado obtenido en este trabajo mediante las condiciones ya descritas.

Mecanismo de reacción propuesto

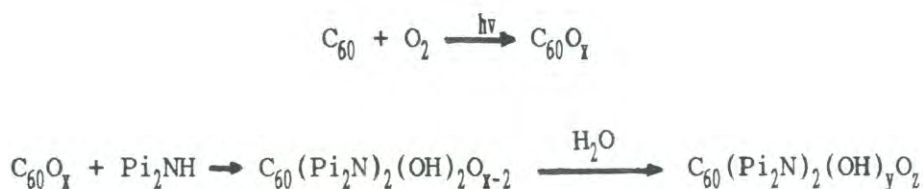
Durante la síntesis fotoquímica del derivado C_{60} -DPA las emisiones



Figura 10. Mecanismo propuesto para la adición de aminas alifáticas a C_{60} .

Fuente: [15].

ultravioleta de longitudes de onda menores a aproximadamente 300 nm fueron absorbidas por el vidrio Pyrex de los tubos que contenían la solución de reacción; así, DPA y oxígeno no experimentaron excitación electrónica puesto que no presentan absorción fuerte a longitudes de onda mayores de 320 nm. Podemos decir que en las condiciones de trabajo únicamente C_{60} fue excitado, ya que absorbe considerablemente a 328 nm y en menor grado en la región de 500 nm. Se ha reportado que la fotoirradiación de C_{60} es esencial para que reaccione con oxígeno [19,21] formando el aducto $C_{60}-O$, en el cual el enlace C_{60} -oxígeno es de tipo epóxido y no de anuleno, tal como se muestra en la figura 11 [4]. Basados en lo anterior, proponemos como primer paso de la reacción fotosintética la adición de oxígeno a C_{60} con formación de enlace epóxido. Posteriormente, los grupos epóxido reaccionan sucesivamente con DPA, tal como se muestra en la siguiente secuencia de reacciones:



donde Pi es grupo 2-piridilo ($-C_5H_4N$).

El átomo de hidrógeno unido al nitrógeno de la amina se transfiere al oxígeno. Los grupos epóxido restantes son convertidos en grupos hidroxilo por la acción del agua contenida en el solvente utilizado y/o de la atmósfera.

De acuerdo con el mecanismo de fotorreacción anterior, el producto no presenta enlaces $C_{60}-H$, tal como lo indica el espectro de RMN de protón, a diferencia de los aductos obtenidos de la reacción entre C_{60} y aminas alifáticas [15,29].

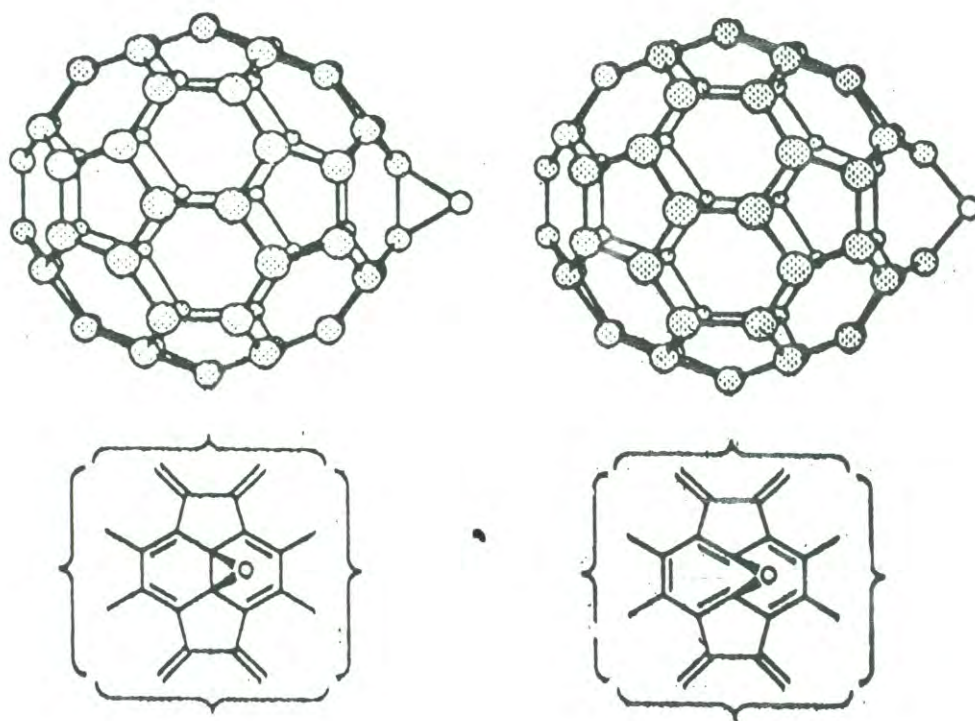


Figura 11. Estructuras para $C_{60}O$: a) tipo epóxido, b) tipo anuleno.

Fuente: [4].

Se ha reportado la síntesis de aductos C_{60} -morfolina en condiciones normales (agitación de C_{60} en morfolina pura) y mediante reacción fotoquímica (en condiciones similares a las reportadas en este trabajo) [18]. El espectro de RMN de protón del producto de la reacción entre C_{60} y morfolina pura mostró señales anchas en 1.8, 3.30 y 3.85 ppm, tal como se reportó previamente [15]. La señal en 1.8 ppm ha sido asignada a protones C_{60} -H y es evidencia de la formación de enlaces C_{60} -H en dicho aducto. Sin embargo, el producto de la fotorreacción con morfolina muestra señal en 3.5 ppm pero no en 1.8 ppm. Por lo tanto, se puede decir que este producto no contiene enlaces C_{60} -H y se forma mediante el mecanismo propuesto en este trabajo.

Para verificar lo anterior se requieren más estudios, tales como llevar a cabo reacciones fotoquímicas en atmósfera de oxígeno con solventes libres de agua. En estas condiciones, probablemente se formaría un derivado de C_{60} con grupos epóxido en su estructura. Esto traería como consecuencia una disminución considerable en la intensidad de las señales de infrarrojo y de RMN de protón debido al protón de hidroxilo unido a C_{60} (C_{60} -OH).

CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvo un aducto C_{60} -amina aromática mediante reacción fotoquímica de C_{60} y 2,2'-dipiridilamina, el cual presentó la composición $C_{60}(Pi_2N)_2(OH)_{16}O_8$, donde Pi = 2-piridilo.

La adición de la amina aromática no procede bajo las condiciones normalmente empleadas en las reacciones de C_{60} con aminas alifáticas.

En la síntesis fotoquímica, la excitación de C_{60} y la presencia de oxígeno son esenciales para que se lleve a cabo la reacción con la amina aromática utilizada.

Los datos de infrarrojo y de RMN de protón indican que C_{60} también experimenta la adición de grupos hidroxilo.

El derivado C_{60} -DPA se forma mediante un mecanismo de reacción diferente al propuesto para la reacción entre aminas alifáticas y C_{60} .

El método de síntesis empleado en este trabajo puede ser útil para funcionalizar C_{60} con aminas aromáticas que contengan grupos funcionales con determinada capacidad. En este trabajo se utilizó la amina DPA, la cual posee grupos funcionales que tienen la capacidad de quelar metales.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Aije, H.; M. M. Alvarez; S. J. Anz; R. D. Beck; F. Diederich; K. Fostiropoulos; D. R. Huffman; W. Krätschmer; Y. Rubin; K. E. Schriver; D. Sensharma and R. Whetten. 1990. "Characterization of the Soluble All-Carbon Molecules C_{60} and C_{70} ". *J. Phys. Chem.* 94, 8630-8633.
- 2.- Chiang, L. Y.; R. B. Upasani and J. W. Swirezewski. 1992. "Versatile Nitronium Chemistry for C_{60} Fullerene Functionalization". *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10154-10157.
- 3.- Cox, D. M.; S. Behal; M. Disko; S. M. Gorun; M. Greaney; C. S. Hsu; E. B. Kollin; J. Millar; J. Robbins; W. Robbins; D. R. Sherwood and P. Tindall. 1991. "Characterization of C_{60} and C_{70} Clusters". *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2940-2944.
- 4.- Creegan, K. M.; J. L. Robbins; W. K. Robbins; J. M. Millar; R. D. Sherwood; P. J. Tindall and D. M. Cox. 1992. "Synthesis and Characterization of $C_{60}O$, the First Fullerene Epoxide". *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1103-1105.
- 5.- Curl, R. F. and R. E. Smalley. 1991. "Fullerenes". *Scientific American*. October, 54-63.
- 6.- Diederich, F. and R. L. Whetten. 1991. " C_{60} : From Soot to Superconductors". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 678-680.
- 7.- Fagan, P. J.; J. C. Calabrese and B. Malone. 1991. "The Chemical Nature of Buckminsterfullerene (C_{60}) and the Characterization of a Platinum Derivative". *Science*. 252, 1160-1161.
- 8.- Fagan, P. J.; J. C. Calabrese and B. Malone. 1992. "Metal Complexes of Buckminsterfullerene (C_{60})". *Acc. Chem. Res.* 25, 134-142.
- 9.- Fagan, P. J.; J. C. Calabrese and B. Malone. 1992. "Fullerenes: Synthesis, Properties, and Large Carbon Clusters". Hammond G. S. and V. J. Kuck Editors. American Chemical Society. Washington, DC. pp. 177-186.
- 10.- Fischer, J. E.; P. A. Heiney and A. B. Smith III. 1992. "Solid-State Chemistry of Fullerene-Based Materials". *Acc. Chem. Res.* 25, 112-118.
- 11.- Haddon, R. C. 1992. "Electronic Structure, Conductivity, and Superconductivity of Alkali Metal Doped C_{60} ". *Acc. Chem. Res.* 25, 127-133.
- 12.- Hare, J.P. and H. W. Kroto. 1992. "A Postbuckminsterfullerene View of Carbon in the Galaxy". *Acc. Chem. Res.* 25, 106-112.

- 13.- Haufler, R. E.; J. Conceicao; 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 and R. E. Smalley. 1990. "Efficient Production of C_{60} (Buckminsterfullerene), $C_{60}H_{36}$, and the Solvated Buckide Ion". *J. Phys. Chem.* 94, 8634-8636.
- 14.- Heiney, P. A. 1992. "Buckyballs: Icosahedral C_{60} ". *Cond. Mater. News.* 1, 25-29.
- 15.- Hirsch, A.; Q. Li and F. Wuld. 1991. "Globe-trotting Hydrogens on the Surface of the Fullerene Compound $C_{60}H_6(N(CH_2CH_2)_2O)_6$ ". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 1309-1310.
- 16.- Holczer, K.; O. Klein; S-M. Huang; R. B. Kaner; K-J. Fu; R. L. Whetten and F. Diederich. 1991. "Alkali-Fulleride Superconductors: Synthesis, Composition, and Diamagnetic Shielding". *Science.* 252, 1154-1157.
- 17.- Howard, J. B.; J. T. McKinnon; M. E. Jhonson; Y. Makarovsky and A. L. Lafleur. 1992. "Production of C_{60} and C_{70} Fullerenes in Benzene-Oxygen Flames". *J. Phys. Chem.* 96, 6657-6662.
- 18.- Inoue, M.; L. Machi; F. Brown; M. B. Inoue and Q. Fernando. 1995. "Photochemical Syntheses of Fullerene-Amine Adducts and their Characterization with 1H NMR Spectroscopy". *J. Mol. Struct.* 345, 113-117.
- 19.- Kawata, S.; K. Yamauchi; S. Suzuki; K. Kikuchi; S. Shiromaru; M. Katada; K. Saito; I. Ikemoto and Y. Achiba. 1992. "The Origin of the ESR signal of C_{60} Seen in the Powder and in Benzene Solution. The Indication of the Reaction of C_{60} with Oxygen Induced by Photoexcitation". *Chem. Lett.* 1659-1662.
- 20.- Krätschmer, W.; L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. 1990. "Solid C_{60} : A New Form of Carbon". *Nature.* 347, 354-358.
- 21.- Kroll, G. H.; P. J. Benning; Y. Chen; T. R. Ohno; J. H. Weaver; L. P. F. Chibante and R. E. Smalley. 1991. "Interaction of O_2 with C_{60} : Photon-Induced Oxidation". *Chem. Phys. Lett.* 181, 112-116.
- 22.- Kroto, H. W.; A. W. Allaf and S. P. Balm. 1991. " C_{60} : Buckminsterfullerene". *Chem. Rev.* 91, 1213-1235.
- 23.- Kroto, H. W.; J. R. Heath; S. C. O'Brien; R. F. Curl and R. E. Smalley. 1985. " C_{60} : Buckminsterfullerene". *Nature.* 318, 162-163.
- 24.- Kroto, H. W.; K. Prassides; M. Endo and M. Jura. 1992. "Fullerenes: Status and Perspectives". Taliani, C.; G. Ruani and R. Zamboni (Editors), World Scientific Publishing Co. 1-12.

- 25.- Mehrotra, V.; E. P. Giannelis; R. F. Ziolo and P. Rogalskyj. 1992. "Intercalation of Ethylenediamine Fuctionalized Buckminsterfullerene in Mica-Type Silicates". *Chem. Mater.* 4, 20-22.
- 26.- Miller, J. S. 1991. "Buckminsterfullerene-A Molecular Material for the Future". *Adv. Mater.* 3, 262-265.
- 27.- Parker, D. H.; P. Wurz; K. Chatterjee; K. R. Lykke; J. E. Hunt; M. J. Pellin; J. C. Hemminger; D. M. Gruen and L. M. Stock. 1991. "High-Yield Synthesis, Separation, and Mass-Spectrometric Characterization of Fullerenes C₆₀ to C₂₆₆". *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7499-7503.
- 28.- Prassides, K. and H. Kroto. 1992. "Fullerene Physics". *Physics World*, April, 44-49.
- 29.- Wuld, F.; A. Hirsch; K. C. Khemani; T. Suzuki; P. M. Allemand; A. Koch; H. Eckert; G. Srdanov and H. M. Webb. 1992. "Fullerenes: Synthesis, Properties, and Large Carbon Clusters". Hammond G. S. and V. J. Kuck Editors. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 161-175.
- 30.- Wuld, F. 1992. "The Chemical Properties of Buckminsterfullerene (C₆₀) and the Birth and Infancy of Fulleroids". *Acc. Chem. Res.* 25, 157-161.

ANEXO

Publicación Relacionada con la Tesis de Maestría

Inoue, M.; Machi, L.; Brown, F.; Inoue, M. B., Q. Fernando. 1995.
"Photochemical syntheses of fullerene-amine adducts and their
characterization with ^1H NMR spectroscopy". *J. Mol. Struct.* 345,
113-117.