

Sinfonía de fullerenos: la magia de la encapsulación

Núria Alegret, Antonio Rodríguez-Fortea y Josep M. Poblet

Resumen: Los fullerenos son compuestos formados por un número par de átomos de carbono, C_{2n} , con estructura de caja cerrada. Un caso particular son los fullerenos endoédricos, con átomos o moléculas en su interior, generalmente metales del grupo 3 o tierras raras. El mayor inconveniente para estudiar estos compuestos radica en la dificultad de su síntesis, separación y caracterización, debido a que se obtiene muy poco producto (mg). Aquí, la química computacional adquiere protagonismo. Basadas en un modelo iónico de interacción, se han propuesto sencillas reglas que permiten predecir cuáles son las cajas más favorables para encapsular diferentes clústeres metálicos.

Palabras clave: fullerenos, encapsulación, modelo iónico, química computacional, clústeres metálicos.

Abstract: Fullerenes are closed carbon cages formed by an even number of carbon atoms C_{2n} . Endohedral fullerenes are those particular fullerenes with atoms or small molecules in their interior, mainly group 3 metals or rare earths. The difficulty in the synthesis, separation and characterization of these compounds, as a consequence of the almost-nil amount of product obtained (mg), makes their study not so straightforward. It is at this point that computational chemistry becomes important. Based on an ionic model of interaction, simple rules to predict the most favoured carbon cages to encapsulate a given metal cluster have been proposed.

Keywords: fullerenes, encapsulation, ionic model, computational chemistry, metal clusters.

Prélude. Introducción a escena

“La historia del descubrimiento del *Buckminsterfullerene* C_{60} y el nacimiento de la ciencia de los fullerenos consiste en un conjunto de hechos dispares que se dieron a la vez durante diez días en septiembre de 1985”. Así dió comienzo Sir Harold W. Kroto su discurso al recibir el premio Nobel de Química en 1996, compartido con Robert F. Curl y Richard E. Smalley. Kroto investigaba la composición química del carbono en el espacio interestelar y pretendía reproducir las condiciones de la nucleación de carbono en la atmósfera de estrellas rojas gigantes. Con la ayuda de Curl, los experimentos se realizaron en la Universidad de Rice en Houston (Texas) con la máquina diseñada por Smalley; ésta permitía generar clústeres a partir de sólidos por vaporización láser de los mismos y analizarlos posteriormente por espectrometría de masas. En este caso, los científicos usaron grafito como sólido para elaborar sus experimentos. Sorprendentemente, los espectros de masas resultantes mostraban dos picos inesperados relativamente intensos que destacaban de los otros y que correspondían a especies con 60 y 70 átomos de carbono. Lograron incluso optimizar las condiciones para obtener una única señal de C_{60} 50 veces más intensa que el



Figura 1. Fotografía del grupo investigador que descubrió los fullerenos, delante del “Space Science Building” de la universidad de Rice, Houston. De izquierda a derecha: Sean O’Brien, Richard Smalley, Robert Curl, Harry Kroto y James Heath (por cortesía del Prof. H. W. Kroto).

resto. Así fue como se observó por primera vez la formación espontánea de C_{60} en un plasma de carbono caliente.^[1]

Basándose en pura intuición química, los tres científicos y sus dos doctorandos Jim Heath y Sean O’Brien, dedujeron la forma esférica y la simetría icosaédrica de esta nueva molécula, hipótesis que fue respaldada posteriormente por cálculos químico-cuánticos. A la nueva molécula se la bautizó como *Buckminsterfullerene*, debido a la asociación con las cúpulas geodésicas construidas por el arquitecto Richard Buckminster Fuller y por seguir su mismo patrón estructural (Figura 2). Más adelante, este nombre derivó simplemente a **fullereno**. Los fullerenos y los nanotubos de carbono, descubiertos algunos años más tarde,^[2] constituyen nuevas formas alotrópicas del carbono, junto con el diamante y el grafito.

Los átomos de carbono en los fullerenos, siempre un número par C_{2n} , se distribuyen formando anillos pentagonales y hexagonales. Tal y como describe el teorema de Euler,



N. Alegret



A. Rodríguez-Fortea



J. M. Poblet

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, C/Marcel·lí Domingo s/n, 43007, Tarragona
C-e: josepmaria.poblet@urv.cat, antonio.rodriguez@urv.cat

Recibido: 13/12/2013. Aceptado 18/02/2014.

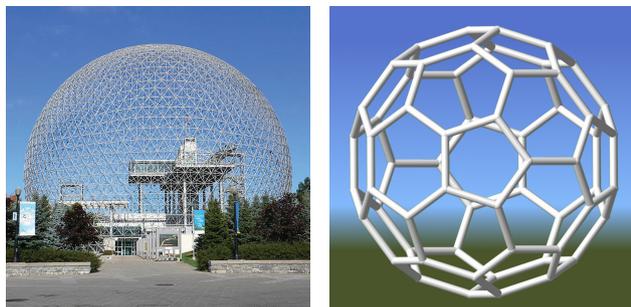


Figura 2. Izquierda: el Museo Medioambiental de Canadá, en Montreal, se encuentra dentro de una cúpula geodésica, diseñada por R. Buckminster Fuller.^[3] Derecha: representación del fullereno C_{60} , descubierto por Kroto, Curl y Smalley en 1985.

para poder cerrar cualquier figura geométrica con un mínimo de 24 vértices, son necesarios exactamente 12 pentágonos y un número variable de hexágonos, que aumenta con el número de vértices según la ecuación $m=(2n-20)/2$. Como se verá más adelante, los pentágonos serán los protagonistas de las principales propiedades físicas y químicas de los fullerenos, así como de su estabilidad.

El primer ejemplo viene dado por la regla de pentágonos aislados, conocida por su acrónimo en inglés IPR (*Isolated Pentagon Rule*). Según esta regla los fullerenos más estables son los que no presentan pentágonos adyacentes, es decir, cuando cada uno de los 12 pentágonos está rodeado de hexágonos. Cada familia C_{2n} contiene tantos isómeros como diferentes disposiciones de los 12 pentágonos y m hexágonos. Así, C_{60} tiene 1.812 isómeros con una única estructura IPR; C_{70} , 8.149 también con una estructura IPR; C_{80} , 31.924 con 7 IPR, etc. El número de isómeros tanto IPR como no-IPR aumenta exponencialmente con el número de átomos que forman las estructuras (véase Tabla 1); de aquí surge la gran complejidad en la síntesis y caracterización de estas estructuras.

Tabla 1. Número total de isómeros y de estructuras IPR (en paréntesis) para algunas familias C_{2n} en el rango $2n = 60 - 100$.

$2n$	# isómeros		$2n$	# isómeros	
60	1.812	(1)	82	39.718	(8)
70	8.149	(1)	84	51.592	(23)
74	14.246	(1)	88	81.738	(35)
78	24.198	(5)	96	191.839	(187)
80	31.924	(7)	100	285.913	(450)

Fowler y Manolopoulos definieron en su libro “An Atlas of Fullerenes” las bases para distinguir cada uno de los miles de isómeros posibles basándose en el denominado algoritmo espiral por el cual se numeran las cajas según la posición relativa de los pentágonos.^[4] De esta forma, las estructuras IPR aparecen al final de la lista de todos los isómeros, aunque normalmente se suelen numerar independientemente sin tener en cuenta el resto de estructuras no-IPR. Esta nomenclatura es la más común y se utilizará a lo largo de este artículo como $\#isómero C_{2n}$.

La caja más abundante de C_{60} presenta la mayor simetría posible en una molécula, la icosaédrica I_h-C_{60} . Actualmente se han caracterizado cientos de fullerenos desde 28 hasta

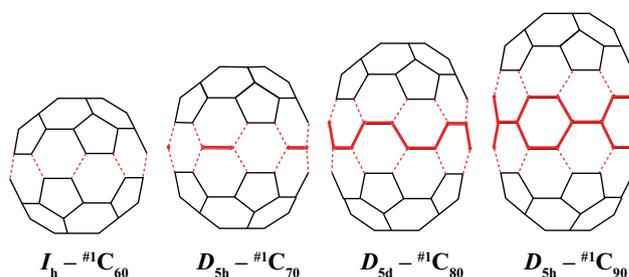


Figura 3. Evolución de C_{60} a C_{90} por inserción de unidades C_2 en el ecuador de cada estructura.

104 átomos de carbono, aunque se han llegado a detectar cajas de hasta 418 átomos.^[5] Los fullerenos más abundantes presentan estructuras que están íntimamente relacionadas. Así, el fullereno $D_{5h}-C_{70}$ se puede obtener formalmente partiendo la caja I_h-C_{60} por la mitad y añadiéndole 5 unidades C_2 en el ecuador. De la misma manera, si añadimos 20 o 30 átomos en lugar de 10, obtenemos las estructuras también sintetizadas de $D_{5d}-C_{80}$ y $D_{5h}-C_{90}$, respectivamente (Figura 3).^[6]

Los fullerenos, ya sean IPR o no-IPR, presentan diversos tipos de enlace C-C ligeramente diferentes (Figura 4). En una primera clasificación, podemos distinguir entre enlaces [6,6], en los que dos hexágonos comparten arista; enlaces [5,6], entre un pentágono y un hexágono; y enlaces [5,5], con dos pentágonos fusionados. Este último grupo sólo está presente en los fullerenos no-IPR. A su vez, dentro de cada grupo se pueden distinguir diversos subgrupos, según los tipos de anillos alrededor del enlace.

Los fullerenos son esferas vacías con un radio entre 4 y 10 Å, aproximadamente. Por lo tanto, son capaces de “almacenar” cualquier átomo o molécula pequeña en su interior. Ya en los primeros experimentos se detectó la presencia de un átomo de La encapsulado dentro de la caja de C_{60} , compuesto que se nombró como $La@C_{60}$.^[7] En los siguientes años, fueron múltiples los ejemplos que aparecieron con átomos o moléculas de hasta 7 átomos capturados dentro de las cajas.^[8] Este nuevo grupo se bautizó con el nombre de **fullerenos endoédricos** o **endofullerenos**. La IUPAC propuso nombrarlos $[2n]$ fullerene-*inrar*-M, abreviado como iMC_{2n} , aunque esta nomenclatura no se ha asentado en el vocabulario científico.

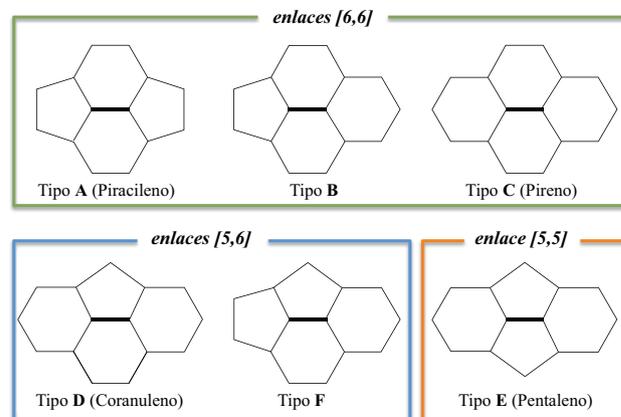


Figura 4. Tipos de enlace existentes para cualquier fullereno.

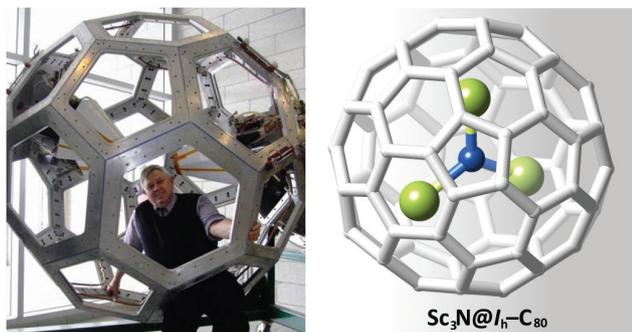


Figura 5. Harry C. Dorn, descubridor del endofullereno más abundante $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ y director del *Carbonaceous Nanomaterials Center* en Virginia Tech (por cortesía del Prof. H. C. Dorn).

El primer endoédrico aislado fue La@C_{82} en 1991, pero el más abundante es $\text{Sc}_3\text{N@I}_h\text{-C}_{80}$, que a su vez es el tercer fullereno más abundante después de $\text{I}_h\text{-C}_{60}$ y $\text{D}_{5h}\text{-C}_{70}$. $\text{Sc}_3\text{N@I}_h\text{-C}_{80}$ fue descubierto en 1999 por Stevenson y Dorn y con él nació una nueva familia de endofullerenos conocidos como **metalofullerenos endoédricos**.^[9] Éstos presentan propiedades diferentes de las de los fullerenos convencionales que los convierten en buenos candidatos para aplicaciones en medicina y ciencia de materiales.^[10]

Actualmente es posible obtener cantidades industriales de los fullerenos más abundantes, aunque el mayor interés se centra en la formación a escala macroscópica de otros fullerenos. Los fullerenos se sintetizan en el reactor diseñado por Krätschmer y Huffman (Figura 6), donde se vaporiza grafito en un arco eléctrico a baja presión.^[11] Para la síntesis de metalofullerenos endoédricos, se rellenan las barras de grafito con el metal de interés en forma pura o como óxido, sulfato o carburo. Aunque existen diferentes teorías sobre el mecanismo de formación de fullerenos, entre las que destacan las propuestas por Irlé y Morokuma por un lado y la reciente de Kroto y colaboradores,^[12] a día de hoy, la formación de los fullerenos es otro de los enigmas en este campo a la espera de ser resuelto por la comunidad científica.

El hollín resultante de la síntesis es una mezcla de gran variedad de hidrocarburos, nanotubos y fullerenos. Para separar los fullerenos, se suelen utilizar técnicas avanzadas de HPLC, como *multistage recycling*, o bien se puede jugar con la diferente reactividad de los compuestos combinando HPLC con métodos de separación químicos, como oxidaciones o reducciones selectivas.^[13] La caracterización se lleva a cabo normalmente mediante técnicas de espectrometría de masas, voltametrías cíclicas y espectroscopías de UV-visible y de resonancia magnética nuclear. La RMN de ¹³C es una técnica muy útil que da información sobre la simetría y la composición del sistema, pero no de la distribución espacial específica de los átomos; además se necesita bastante muestra, pocas veces disponible, y el espectro se complica cuando aparecen metales paramagnéticos. El método más efectivo para conocer la estructura de los fullerenos es el análisis del cristal obtenido por difracción de rayos X, aunque no siempre se pueden obtener los cristales necesarios para tal análisis. Los fullerenos son muy si-

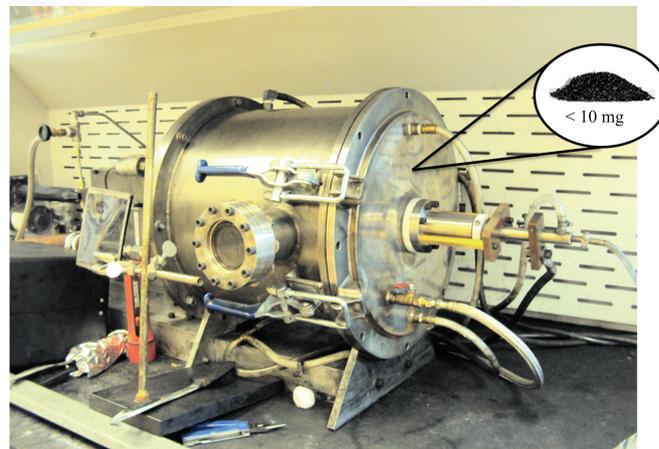


Figura 6. Reactor de Krätschmer-Huffman. *Aumentado*: hollín obtenido directamente del reactor (por cortesía del Prof. L. Echegoyen, Universidad de Texas en El Paso, UTEP).

métricos y su estructura externa es casi indiferenciable y por ello tienden a presentar desorden estructural. La solución es la derivatización externa para reducir la simetría o la cocrystalización con una metaloporfirina,^[14] aunque a veces el proceso de cristalización puede llevar varios meses.

La química teórica ha jugado un papel fundamental en la comprensión y racionalización de las propiedades estructurales y electrónicas de los fullerenos en general y de los endofullerenos, en particular. En este artículo se intenta dar un repaso a algunos estudios teóricos basados en metodología quimicocuántica que han sido importantes para el desarrollo de la ciencia de los fullerenos endoédricos.

Menuet. No todos los fullerenos son viables

La regla de los pentágonos aislados (IPR)

Los hexágonos se unen para formar estructuras planas, como el grafeno, o tubulares, como los nanotubos. Para conseguir la forma esférica típica de los fullerenos es necesario introducir curvatura con los pentágonos, generándose así una tensión adicional. En 1987, Kroto sugirió que tener pentágonos compartiendo enlaces aumenta la tensión de la caja.^[15] Explicó que cuanto menor sea la tensión generada por los pentágonos mayor es la estabilidad relativa de esa caja frente al resto de isómeros. Así nació la regla IPR, que discrimina la presencia de pentágonos adyacentes ya que éstos desestabilizan considerablemente el fullereno.

Pero, ¿de qué manera genera tensión la aparición de un pentágono en una estructura formada por hexágonos? En una lámina de grafito, los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 donde los orbitales de tipo π y σ están perfectamente separados. Por tanto, los orbitales π se encuentran perpendiculares al plano de los hexágonos y se conjugan induciendo aromaticidad y facilitando el movimiento electrónico. Al alterar dicha planaridad, los átomos adquieren una hibridación más cercana a sp^3 , con

un menor solapamiento de los orbitales π y, consecuentemente, una menor conjugación electrónica (Figura 7). Con esto, la regla IPR se puede entender como la búsqueda de la mínima tensión, es decir, la menor curvatura de la caja para alcanzar una estructura más cercana a la lámina de grafito, con mayor solapamiento π y energía de resonancia.^[16]

Rompiendo las reglas: el origen de las cajas no-IPR

A día de hoy, todos los fullerenos vacíos descubiertos con más de 60 átomos de C cumplen la IPR, a excepción de C_{72} : el único isómero IPR $D_{6d}^{-\#11190}C_{72}$ no es el más estable de todos, sino el no-IPR $C_{2v}^{-\#11188}C_{72}$, determinado experimentalmente en la forma derivada $C_{72}Cl_4$ con los átomos de cloro unidos al pentaleno (Figura 8).^[17] Éste es el único ejemplo donde un isómero no-IPR vacío es más estable que su propio IPR. Nótese que C_{60} , la caja más abundante, es la única IPR con menos de 68 átomos de carbono; a partir de C_{70} , todos los fullerenos contienen al menos un isómero IPR.⁴ Desde un primer momento se predijo que la presencia de pentágonos fusionados desestabiliza las estructuras entre 17-24 kcal·mol⁻¹ por cada enlace [5,5] presente en la misma. Por otro lado, Schmalz propuso que los pentágonos adyacentes tienen una estructura de 8 electrones π que desobedece la regla de Hückel ($4n+2$), por tanto no dan estabilización por resonancia.^[16]

En el año 2000, dos grupos independientes publicaron en primicia en el mismo número de la revista Nature el descubrimiento de dos estructuras no-IPR endoédricas. Por un lado, Shinohara y col. caracterizaron $Sc_2@C_{66}$ ^[18] con 2 pares de pentágonos fusionados; y por otro, Dorn y col. caracterizaron $Sc_3N@C_{68}$ ^[19] con 3 pares de fusiones (Figura 8). Desde entonces, se han encontrado hasta 10 cajas no-IPR entre 66 y 84 átomos de carbono encapsulando clústeres metálicos. Además, también se han detectado endofullerenos con un número de átomos de C inferior a 60 por lo que presentan necesariamente estructuras no-IPR. Entre ellos, cabe destacar $Ti@C_{26}$ y $Ti@C_{28}$ (Figura 9), que son los endofullerenos más pequeños detectados hasta el momento, así como el resto de la familia $M@C_{2n}$ ($M = Ti, Zr, Hf, U; 2n = 28-46$).^[20] Encapsular no metales o moléculas pequeñas como N_2 , H_2 , H_2O no estabiliza suficientemente las estructuras no-IPR como para que puedan ser observadas encapsulando

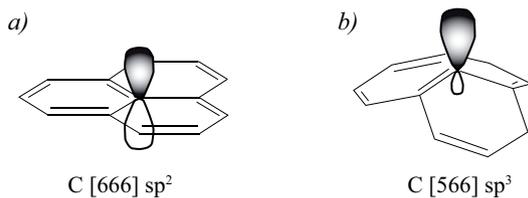


Figura 7. Representación esquemática de los orbitales π para las hibridaciones de a) un átomo de carbono [666] en el grafito (en el centro de tres hexágonos) con hibridación sp^2 y b) un átomo de carbono [566] (en el centro de dos hexágonos y un pentágono) con un cierto carácter de hibridación sp^3 .

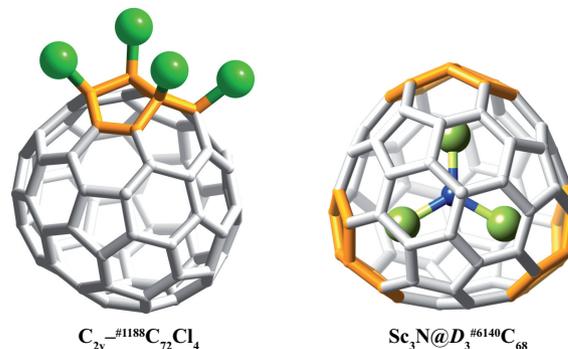


Figura 8. Estructuras de fullerenos no-IPR caracterizados. En naranja se resaltan los pentágonos que forman los enlaces [5,5].

estas especies.

En resumen, existen dos maneras para violar la regla IPR: mediante funcionalización externa con Cl, CF_3 , etc, con lo que se obtienen cajas vacías; o bien por encapsulación de clústeres metálicos.

La magia de los fullerenos endoédricos

Actualmente, aunque el número de endofullerenos sintetizados es muy elevado, el gran protagonista de la historia es la caja de 80 átomos. $Sc_3N@I_h^{-\#7}C_{80}$ no sólo es el tercer fullereno más abundante, sino que además es la caja por excelencia que atrapa más diversidad de clústeres. Sin embargo, no es el único isómero sintetizado de 80 átomos: de sus 7 isómeros IPR, el #1, el #2 y el #5 se han obtenido como fullerenos vacíos, mientras que como endoédricos se han obtenido el #3, el #5, el #6 y el #7. Por otro lado, tenemos el fullereno más grande caracterizado hasta el día de hoy, el IPR $Sm_2@D_{3d}^{-\#822}C_{104}$ (Figura 10); no es casualidad que este isómero esté formado a partir de dos mitades de $I_h^{-\#7}C_{80}$ con 24 átomos en el ecuador.^[21] En todos los casos, ya sean vacíos o endoédricos, los fullerenos que se obtienen son los que presentan menor energía. Por ello, es importante considerar el efecto de la temperatura en los estudios teóricos, ya que la estabilidad relativa de los fullerenos puede variar dentro del rango de temperaturas de formación.

Dentro de los fullerenos se puede esperar atrapada, en principio, cualquier especie atómica o molecular, siempre que “quepa” dentro de la caja. De todas las especies susceptibles de ser encapsuladas, las más comunes son

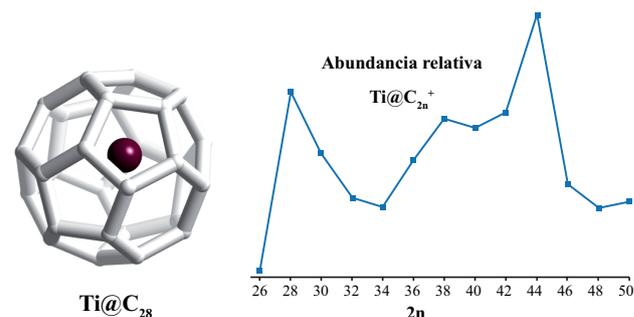


Figura 9. Izquierda: Fullereno más pequeño caracterizado. Derecha: abundancia relativa de la familia $Ti@C_{2n}$, entre C_{26} y C_{50} .

los **clústeres metálicos**, que se pueden subdividir principalmente en (i) mono-, di- y trimetales, (ii) carburos metálicos, (iii) nitruros metálicos, (iv) óxidos metálicos y (v) sulfuros metálicos.^[10, 22] Éstos se obtienen in situ en el reactor con la adición del metal puro o derivado. Los metales suelen ser alcalinos y alcalinotérreos, del grupo 3 (Sc, Y, La), Ti y lantánidos.^[23] Existe una larga lista de endofullerenos caracterizados y, curiosamente, los diferentes clústeres no siempre eligen el mismo isómero para enjaularse. Gracias a ello, se han podido utilizar los clústeres como cebo para obtener un isómero u otro. Aun así, hay cajas más propicias que otras para la encapsulación. Más adelante consideraremos cuáles son los requisitos de una caja para poder capturar clústeres metálicos.

La energía de tensión es el principal factor que determina la estabilidad relativa de los fullerenos vacíos. Sin embargo, son otros los factores que determinan la estabilidad en los metalofullerenos endoédricos: (i) la transferencia de carga del clúster a la caja; (ii) las propiedades electrónicas de las cajas vacías; (iii) el tamaño del clúster y de la caja y (iv) la coordinación entre el metal y el esqueleto externo, especialmente en el caso de estructuras no-IPR. Por consiguiente, cajas que no se observan como fullerenos vacíos se pueden obtener como endoédricos. Un buen ejemplo son los fullerenos no-IPR sintetizados: los de menos de 80 átomos presentan 2 ó 3 pares de pentágonos fusionados, a excepción del $\text{La}@C_{72}$. La estabilización de estas estructuras no-IPR viene dada principalmente por la considerable interacción entre los pentágonos y el metal interno y por la transferencia de carga presente. Las cajas no-IPR más grandes caracterizadas presentan solamente un enlace [5,5]: $C_{5-}^{\#39663}C_{82}$ y $C_{5-}^{\#51365}C_{84}$ (Figura 10).^[24] A partir de 86 átomos, los endofullerenos más estables y por tanto los caracterizados son de tipo IPR.

En los siguientes apartados daremos un breve repaso a los principales y más singulares metalofullerenos endoédricos caracterizados. La importancia de éstos radica en el gran potencial que presentan para diversas aplicaciones. Hablaremos más detalladamente de ello en la última sección.

Clústeres metálicos: M y M_2 . Pocos años después de la detección del primer endofullereno $\text{La}@C_{60}$, se observó también la presencia de un átomo de La dentro de C_{70} , C_{72} y C_{82} . Desde entonces, se han caracterizado muchos otros

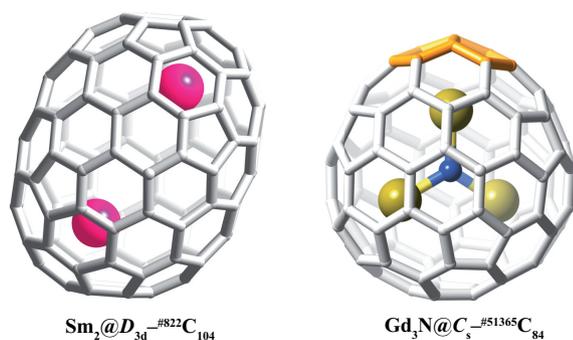


Figura 10. Fullerenos IPR y no-IPR más grandes encontrados hasta el día de hoy. Los pentágonos fusionados están resaltados en naranja.

sistemas del tipo $M_k@C_{2n}$ ($k=1, 2$).^[25] En 1992, Smalley y colaboradores detectaron $M@C_{28}$ ($M=\text{Ti, Zr, Hf, U}$),^[26] los endofullerenos más pequeños conocidos hasta la actualidad, junto con $\text{Ti}@C_{26}$, recientemente observado por el grupo de Kroto en Florida.^[20] Este grupo también ha sido capaz de detectar por espectrometría de masas de alta resolución las familias de $M@C_{2n}$ con $M=\text{Ti, Zr, Hf, U}$ y $2n=28-46$.^[20] Por otro lado, como ejemplo de cajas grandes que encapsulan mono- y dimetales, también se obtuvo $\text{Sm}@C_{90}$ en 4 isómeros IPR: $C_{2-}^{\#40}$, $C_{2-}^{\#42}$, $C_{2v}^{\#46}$ y $C_{2-}^{\#45}$, así como $\text{La}_2@D_{5-}^{\#450}C_{100}$ y $\text{Sm}_2@D_{3d}^{\#822}C_{104}$.^[27]

La interacción del metal con la caja es uno de los factores que determina la posición del clúster en su interior. En las cajas IPR, las posiciones de los metales se pueden predecir con mapas de potencial electrostático molecular en el interior de las cajas aniónicas. Pero si existen pentágonos fusionados, la interacción de éstos con el metal es suficientemente fuerte como para desplazarlo del centro de la caja. Además, cuando el fullereno se encuentra funcionalizado, el metal interacciona con el punto de adición de la caja. En los casos de $M_2@C_{2n}$ la repulsión entre los metales juega un papel importante y éstos tienden a estar lo más separados posible.

Clústeres M_3N : nitruros metálicos. Se conocen también como *trimetallic nitride templates (TNT)*, nombre que concedió Dorn al método con el que descubrió $\text{Sc}_3N@C_{80}$, el primero de la familia y más abundante de todos los metalofullerenos endoédricos.^[9] Con el mismo método se encontraron otros endoédricos de cajas entre 68 y 96 átomos, entre los que destaca $\text{Sc}_3N@C_{2v}^{\#7854}C_{70}$, el primer no-IPR de 70 átomos.^[28] En general, se forman con abundancia relativa de un 2% y $\text{Sc}_3N@C_{80}$ entre 3-5%.

La caja por excelencia con la que se han obtenido más endoédricos diferentes es $I_h^{\#7}C_{80}$. Los clústeres M_3N en su interior son todos planos, a excepción de Gd_3N que se encuentra piramidalizado, y presentan libre rotación. En cajas de menos de 80 átomos, la rotación de M_3N queda restringida bien por el tamaño de la caja, como sucede con la IPR $D_{3h}^{\#5}C_{78}$, o por la topología de las mismas: en las cajas no-IPR los metales quedan atrapados por las interacciones con los pentágonos y el movimiento interno queda altamente restringido. En el caso $\text{Sc}_3N@D_{3-}^{\#6140}C_{68}$, por ejemplo, la estructura presenta tres pentágonos en los vértices de un triángulo equilátero (Figura 8); los tres metales quedan perfectamente orientados a ellos, por lo que el clúster queda fijado en esa posición.^[19]

Se ha comentado anteriormente que se puede dirigir la formación de un isómero según la naturaleza del clúster: el tamaño de los metales determina el tamaño de la caja que encapsula así como su isómero. Por ejemplo, Sc_3N se obtiene solamente dentro de las cajas más pequeñas: $D_{3-}^{\#6140}C_{68}$, $D_{3h}^{\#5}C_{78}$, $I_h^{\#7}C_{80}$, $D_{5h}^{\#6}C_{80}$. Por otro lado, Gd_3N es el cluster más grande obtenido dentro de C_{80} y se suele encontrar en cajas más grandes entre 78 y 88 átomos. Finalmente, el más voluminoso de los metales se atrapa en los fullerenos con mayor número de átomos: La_3N se ha encontrado dentro de C_{88} , C_{92} y C_{96} .^[29]

Carburos, óxidos y sulfuros metálicos. Los carburos son los endofullerenos más difíciles de caracterizar. La mayor parte de ellos son del tipo $M_2C_2@C_{2n}$ y se predijeron

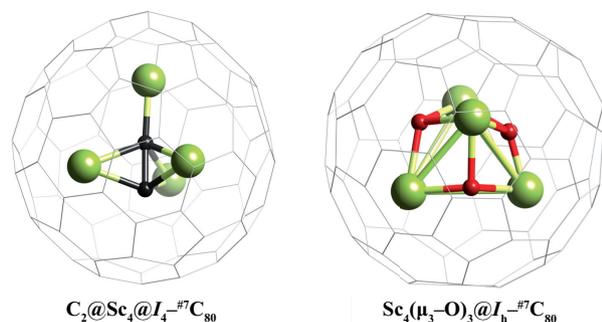


Figura 11. *Izquierda:* Endofullereno de carburo en forma de muñeca rusa. *Derecha:* endofullereno con el clúster más grande encontrado.

inicialmente como $M_2@C_{2n+2}$, hasta que técnicas de rayos-X y/o cálculos DFT los han redefinido.^[25b] El primero en descubrirse fue $Sc_2C_2@D_{2d}-C_{84}$, que se caracterizó inicialmente como $Sc_2@C_{86}$, y después de él han aparecido varios casos más. Los clústeres M_2C_2 suelen tener forma de mariposa y presentar rotación prácticamente libre por el interior de la caja;^[30] la mayoría de ellos son de Sc y de Y. Se ha detectado también Sc_3C_2 en $I_h^{-\#7}C_{80}$,^[31] aunque quizás el caso más pintoresco lo encontramos con $Sc_4C_2@I_h^{-\#7}C_{80}$, que se puede describir como una muñeca rusa del tipo $C_2@Sc_4@C_{80}$ (Figura 11) en la que la unidad C_2 se encuentra dentro del tetraedro formado por Sc_4 .^[32] $Sc_4(\mu_3-O)_3$ es el clúster más grande que se ha encontrado dentro de una caja fullerénica, $I_h^{-\#7}C_{80}$ (Figura 11).^[33] Aun así, tiene libre rotación, al igual que su hermano pequeño $Sc_4(\mu_3-O)_2$.^[34] En sus estructuras, los átomos de Sc forman un tetraedro y los átomos de O se encuentran en las caras de este polígono. Otros óxidos sintetizados se presentan en la forma $Sc_2O@C_{82}$.

Los endoédricos de sulfuros metálicos es la familia que se ha descubierto más recientemente. El número de cajas de esta familia crece cada día con el patrón $M_2S@C_{2n}$.^[35] Muy recientemente, se ha caracterizado el compuesto $Ti_2S@C_{78}$, en el que se muestra que una caja fullerénica con la “ayuda” de un átomo de azufre es capaz de oxidar dos átomos de Ti y dejarlos en su estado oxidación máximo (Ti^{IV}).

Para finalizar con esta sección, nos gustaría mencionar otros dos tipos de endofullerenos particulares que son parecidos: el primero, el hidrocarburo $Sc_3CH@C_{80}$ formado por adición de gas metano en el reactor; y el segundo, los cianofullerenos $Sc_3CN@C_{80}$ y $Sc_3CN@C_{78}$.

Valse. Modelos de predicción de fullerenos endoédricos

Ya hemos visto que el número de isómeros crece muy rápidamente con el número de átomos de carbono. Del total de fullerenos de una familia C_{2n} , únicamente se han sintetizado algunas de las cajas, y además, las cajas encontradas en metalofullerenos endoédricos suelen diferir de los isómeros observados cuando éstas están vacías. Llegados a este punto, y considerando la similitud estructural entre los diferentes fullerenos, surgen las preguntas: ¿por qué no se obtienen mezclas de todos los isómeros de

cada fullereno C_{2n} en el reactor? ¿Qué característica hace tan especiales a las cajas formadas? ¿Por qué se escogen isómeros diferentes para encapsular metales? ¿Podemos esperar encontrar nuevos isómeros que aún no se hayan observado? Para dar respuesta a todas estas preguntas, y a muchas otras que van surgiendo día a día, durante los últimos años se han estudiado extensa y detalladamente los isómeros de diversas familias C_{2n} para discernir qué dirige la formación de unas cajas, dejando al resto fuera de juego. En esta sección, describiremos los fundamentos que permiten entender y predecir la formación de los metalofullerenos endoédricos.

La estabilización de los metalofullerenos endoédricos se puede entender de manera sencilla considerando un **modelo iónico** de interacción entre el clúster interno y la caja. Se considera que hay una transferencia electrónica formal del clúster a la caja, que usualmente va de 2 a 6 electrones. Los casos más comunes se muestran en la Tabla 2. De acuerdo con este modelo, podemos describir las cajas como $(La)^{3+}@(C_{82})^{3-}$, $(Tm)^{2+}@(C_{82})^{2-}$, $(Sc_3N)^{6+}@(C_{80})^{6-}$ o $(Sc_4O_3)^{6+}@(C_{80})^{6-}$. Esta transferencia de carga altera la estabilidad relativa de los diferentes isómeros y confiere estabilidad extra a las cajas con “imperfecciones”, como las de tipo no-IPR, que como vacías no son las más estables.^[36] La transferencia electrónica depende, principalmente, de la cantidad de electrones que pueda transferir el clúster, por tanto del estado de oxidación del metal, y de la capacidad de la caja de recibir esos electrones, como se verá más adelante. Así, según el tipo de clúster, la transferencia de carga varía, y según esta carga formal transferida se selecciona el isómero en función de sus propiedades electrónicas.

Tabla 2. Tipo de clúster con su carga formal transferida más común.

Cluster	Carga q(+)	Cluster	Carga q(+)
M	2, 3	M_2	4, 6
M_3N	6	M_xC_2	4, 6
M_xO_y	4, 6	M_2S	4, 6

El procedimiento más eficaz para estudiar la enorme cantidad de isómeros de igual número de átomos se basa en estudiar las energías relativas de los sistemas aniónicos vacíos considerando la transferencia formal de carga. De esta manera, se descartan en primer lugar las cajas menos probables, es decir, las más energéticas. Dicho análisis no es definitivo, y hay que tener en cuenta otros factores que también pueden ser importantes en el proceso de encapsulación. Por ejemplo, el análisis de los hexaaniones de C_{76} muestra que la estabilidad relativa de sus isómeros es #24109 < #22010 < #22107. Sc_3N se encapsula precisamente en el isómero más estable, pero para nitruros de mayores dimensiones como Gd_3N el espacio interno de la caja #24109 es demasiado pequeño y, por ello, se atrapan en la #22010, donde pueden estar más “confortables”.

Regla orbital

De acuerdo con el modelo iónico, existe una transferencia de carga entre 2 y 6 electrones desde los HOMOs (orbitales ocupados de mayor energía) del clúster a los LUMOs (orbitales virtuales de menor energía) de la caja. En 2005, Campanera, Bo y Poblet propusieron una regla general para predecir la estabilidad relativa de los metalofullerenos endoédricos IPR basándose en el modelo iónico y la estructura electrónica del sistema receptor de electrones.^[37] Pongamos como ejemplo el caso de los nituros metálicos, que presentan una transferencia formal de 6 electrones. Según la regla orbital, el isómero más idóneo para recibir la carga será aquel que presente (i) los tres primeros orbitales desocupados (LUMO, LUMO+1 y LUMO+2) con menor energía; y (ii) una diferencia energética significativa entre el LUMO+2 y el LUMO+3, tal y como se muestra en la Figura 12. Con esta idea se exploraron los orbitales frontera de los IPR vacíos entre 60 y 100 átomos, observándose que los isómeros endoédricos sintetizados coincidían fundamentalmente con los que presentaban una mayor diferencia energética entre el LUMO+3 y el LUMO+2.

A partir de esta regla, que se ha generalizado para otros clústeres que transfieren diferente número de electrones, se han predicho satisfactoriamente las cajas presentes en metalofullerenos endoédricos tanto IPR como no-IPR. A su vez, ha permitido confirmar que los isómeros $C_{3v}^{-\#8}C_{82}$ y $I_h^{-\#7}C_{80}$ son los prototipos de cajas para recibir 4 y 6 electrones, respectivamente.^[38] Tal y como muestra la Figura 13, ambas estructuras, que están íntimamente relacionadas, presentan una diferencia energética importante entre los orbitales frontera (de más de 1 eV a nivel BP86/TZP, y algo mayor usando funcionales híbridos).

Máxima separación de pentágonos

La regla orbital permite identificar la caja óptima para la encapsulación de un determinado clúster, pero no proporciona la razón física que hay detrás. Estructuralmente, la única diferencia entre dos cajas formadas únicamente por hexágonos y pentágonos está en la disposición de los 12 pentágonos dentro de la red de átomos de carbono.

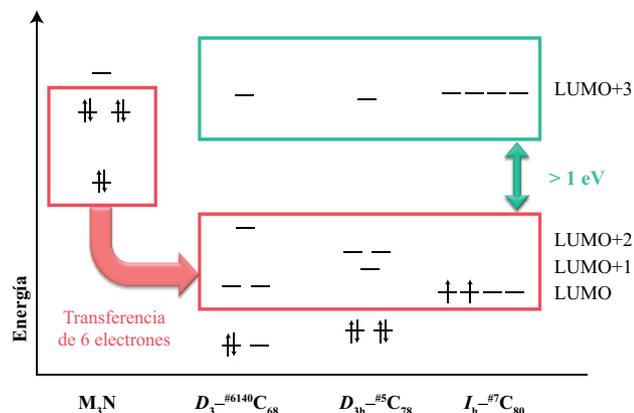


Figura 12. Modelo iónico de interacción entre el clúster M_3N y las cajas fullerénicas.

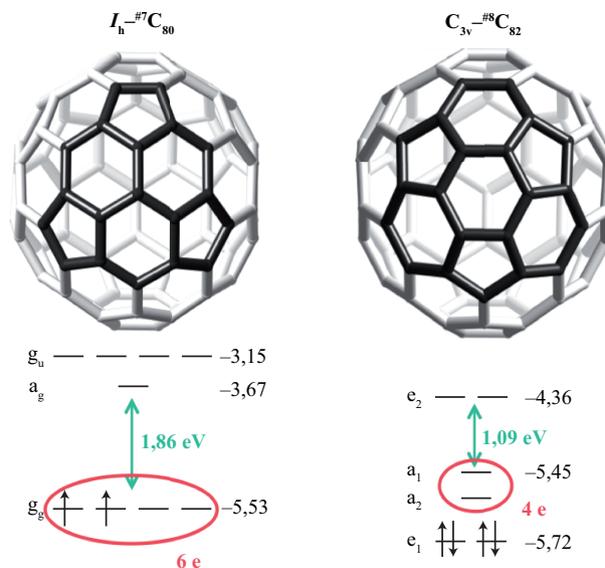


Figura 13. Diagramas orbitales y estructuras de los fullerenos $C_{3v}^{-\#8}C_{82}$ e $I_h^{-\#7}C_{80}$. En negro se destaca la zona que difiere de las dos estructuras.

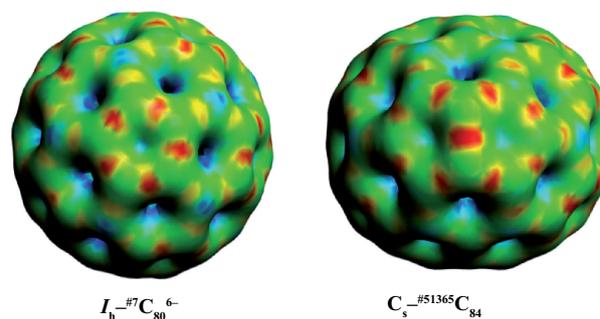


Figura 14. Mapas de potencial electrostático molecular de fullerenos aniónicos. En rojo se destacan las zonas de máxima densidad electrónica, que se localizan en los anillos pentagonales.

Mapas de potencial electrostático molecular de fullerenos aniónicos muestran que el exceso de densidad de carga negativa se acumula principalmente en los pentágonos, ya que es la zona más piramidalizada de la estructura esférica (Figura 14). Sucede pues que los enlaces [5,5] acumulan más carga que los [5,6], y éstos, a su vez, más que los [6,6]. La estabilidad relativa de los sistemas C_{2n}^{-q} aumenta cuanto mayor sea la separación entre los pentágonos.

En 2010, nuestro grupo definió un índice geométrico que permite evaluar dicha separación de manera sencilla, al que nombró *IPSI* (de su acrónimo en inglés “Inverse Pentagon Separation Index”):^[39]

$$IPSI = \sum_{i=1}^{12} \sum_{j>i}^{12} \frac{1}{R_{ij}}$$

donde R_{ij} representa la distancia entre los centros de los pentágonos. Las estructuras que presentan un valor de *IPSI* más pequeño, es decir, aquellas que tienen los pentágonos más separados, maximizan la acumulación de

carga en los pentágonos y reducen al máximo la repulsión coulombica del sistema. Asimismo, también minimizarían la tensión estérica, tal y como se ha visto que ocurre en la familia de C_{80} .^[4]

En los isómeros IPR, el motivo *piracilénico* (Figura 4, tipo A) es el que más acerca un pentágono respecto a otro. Por lo tanto, ésta es la disposición a evitar para reducir al máximo el valor del *IPSI* y obtener cajas más estables y capaces de encapsular. Se ha constatado que todos los fullerenos endoédricos descubiertos presentan cajas con el menor número posible de piracilenos.^[39] Veamos como ejemplo la familia de C_{80} , que tiene 7 isómeros IPR. Tal como muestra la regla orbital, el isómero $I_h^{-\#7}$ presenta la estructura electrónica ideal para aceptar una transferencia de 6 electrones, por lo que es el isómero que logra atrapar mayor número de clústeres metálicos. En forma neutra, sin embargo, el más estable de los 7 isómeros IPR es el $D_{5d}^{-\#1}$, sintetizado únicamente como un fullereno vacío y que puede verse como un C_{60} al que se le han añadido 20 átomos de carbono en la zona ecuatorial (Figura 3). En la forma hexaaniónica, este isómero es el que presenta una mayor energía, siendo el isómero icosaédrico $I_h^{-\#7}$ el más estable. Notése que la simetría icosaédrica es la mejor para separar al máximo 12 objetos, en este caso pentágonos. Así, si analizamos el índice *IPSI* de todos los IPR, comprobamos que $I_h^{-\#7}$ presenta el valor más pequeño, ya que tiene los pentágonos más separados, y no presenta ningún piracileno (Tabla 3). Todos los factores llevan a que el hexaanión #7 sea el más estable de todos: la simetría permite que los pentágonos estén separados al máximo y sin piracilenos, lo que minimiza la repulsión consecuencia de una mayor acumulación de carga en los pentágonos y, a su vez, reduce la tensión producida por la curvatura de los propios pentágonos. Son numerosos los ejemplos que confirman la validez de la *regla de máxima separación entre pentágonos*. Entre ellos, la caja más grande caracterizada por rayos X, $\#822C_{104}$, que no contiene piracilenos y es una de las cajas con menor *IPSI* y la más estable de todos los isómeros.^[39]

Tabla 3. Parámetros de los isómeros IPR del fullereno neutro y hexaaniónico (C_{80})⁶⁻.

Isómero	E_{neutro}^a	E_{hexa}^a	$IPSI^b$	#pira. ^c	q_{pent}^d
 $D_{5d}^{-\#1}$	0,0	97,5	12,61	20	-1,86
 $D_2^{-\#2}$	6,2	88,1	12,58	18	-1,93
 $D_{5h}^{-\#6}$	16,8	20,8	12,52	5	-2,14
 $I_h^{-\#7}$	19,8	0,0	12,51	0	-2,22

^a Energías relativas en kcal·mol⁻¹ a nivel BP86/TZP.

^b IPSI de la estructura hexaaniónica.

^c Número de piracilenos.

^d Carga en los pentágonos del hexaanión en e.

¿Cuándo aparece un isómero no-IPR?

La transferencia electrónica estabiliza las cajas no-IPR, que soportan mejor que las IPR el exceso de carga: por cada enlace [5,5] la forma neutra se desestabiliza entre 17-24 kcal·mol⁻¹, mientras que la desestabilización en aniones puede llegar a ser hasta 10 veces menor, entre 2-2.5 kcal·mol⁻¹ por pentaleno. Este efecto junto con la interacción metal-pentaleno, que siempre es superior a la del metal con otros motivos con hexágonos, explica la formación de cajas no-IPR en algunos metalofullerenos endoédricos. Estas inversiones se producen preferentemente en cajas de tamaño intermedio (C_{70} - C_{84}).^[40]

Un buen ejemplo lo encontramos en el endofullereno no-IPR más grande sintetizado $C_5^{-\#51365}C_{84}$ (Figura 10): de los 51592 isómeros, el más estable en forma neutra es, como en la mayor parte de los casos, una caja IPR, estando el isómero #51365 a 60 kcal·mol⁻¹. Sin embargo, en forma hexaaniónica este isómero no-IPR es el más estable de los 110 isómeros con un enlace [5,5], que se encuentra solamente a 1.5 kcal·mol⁻¹ de la estructura IPR más estable $D_2^{-\#21}$. La interacción metal-pentaleno produce la inversión de estabilidad. Otro ejemplo es $Sc_2S@C_{70}$, uno de los metalofullerenos endoédricos más pequeños, sintetizado recientemente en UTEP por el grupo de Echegoyen.^[41] En este fullereno de tamaño reducido la interacción metal-pentaleno es determinante en la estabilización de la forma no-IPR (Figura 15).

¿Máxima separación entre pentágonos o máxima aromaticidad?

Recientemente, el grupo de Solà en Girona, basándose en nuestros estudios que indican que hay una mayor localización de carga en los pentágonos de los fullerenos aniónicos, han propuesto un criterio de máxima aromaticidad para explicar la estabilidad relativa de los metalofullerenos endoédricos.^[42] En particular, este grupo ha definido un índice local de aromaticidad (ALA), basado en el indicador *estructural* de aromaticidad llamado HOMA, que se encuentra máximo para las cajas presentes en los metalofullerenos endoédricos. El índice ALA permite la comparación de todos los isómeros de una familia C_{2n} , independientemente del número de pentágonos adyacentes que contien-

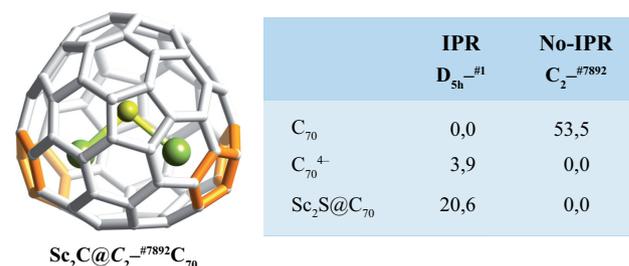


Figura 15. Izquierda: Endofullereno no-IPR $Sc_2S@C_2^{-\#7892}C_{70}$. En naranja se destacan las fusiones de pentágonos. Derecha: Energías relativas para la caja IPR y la no-IPR $C_2^{-\#7892}C_{70}$ (en kcal·mol⁻¹, a nivel BP86/TZP).

ga. Surge entonces la siguiente pregunta: ¿qué explica la estabilidad de los fullerenos cargados, la aromaticidad o la electrostática? Esperamos que próximamente se pueda disponer de una respuesta definitiva a esta pregunta. Por el momento, hemos comprobado que el índice ALA correlaciona perfectamente con el número de piracilenos en las cajas. Así pues, el índice ALA puede también verse como un descriptor *continuo* de la necesidad de reducir el número de piracilenos en los fullerenos cargados.

Finale. Presente y futuro de los metalofullerenos

La comunidad científica puso mucho ímpetu en los fullerenos ya que presentaban numerosas propiedades nunca vistas que les convertían en materiales con grandes aplicaciones biológicas y tecnológicas.^[43] Pero el material no estaba listo para salir al mercado sin antes superar sus limitaciones de baja solubilidad e incompatibilidad biológica. Por este motivo, la derivación externa de estos compuestos se ha estado estudiando desde prácticamente su descubrimiento para mejorar sus propiedades innatas y eliminar sus limitaciones. Durante la última década se ha avanzado notablemente en el campo de la medicina y de la ciencia de los materiales. Veamos algunos de los trabajos más destacados en relación a metalofullerenos.

Dorn y colaboradores consiguieron desarrollar un potente agente contrastante para resonancia magnética nuclear a partir de $Gd_3N@I_h^{-#7}C_{80}$ (Figura 16). Los tres Gd internos del fullereno son más eficientes que el agente comercial con un único Gd, tal y como demuestran los estudios realizados *in vivo* e *in vitro*; el endofullereno requiere de una concentración 30 veces menor que la gadodiamida comercial para dar la misma intensidad de señal.^[44]

Por otro lado, también se han propuesto derivados de fullerenos como alternativa a las celdas solares orgánicas. Diversos estudios muestran que estas nuevas celdas presentan gran potencial ya que son reversibles, metaestables y de movilidad ultrarápida. Principalmente se construyen con el fullereno más abundante C_{60} , que actúa como aceptor, aunque los endofullerenos están empezando a adquirir importancia en este campo.^[45]

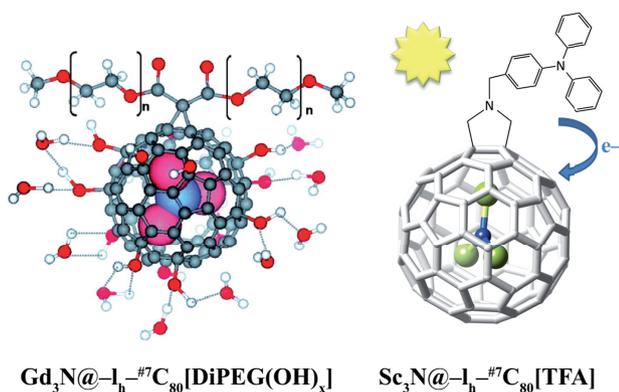


Figura 16. Izquierda: Nanopartícula diseñada como agente de contraste para resonancia magnética (adaptado con permiso de ref. 34; Copyright 2010 American Chemical Society). Derecha: derivado de metalofullereno con aplicación en celdas solares.

El campo de los endofullerenos es muy nuevo y en apenas una década su avance ha sido espectacular. Día tras día aparecen nuevos endofullerenos o derivados de éstos con potenciales aplicaciones en diferentes campos. Un buen ejemplo es el reciente descubrimiento de endofullerenos radioactivos como ${}^7Be@C_{60}$ o ${}^{166}Ho_x@C_{82}$, lo que abre una nueva vía para atrapar otros átomos radioactivos y desarrollar nuevas aplicaciones radioquímicas. Pero la imaginación de los científicos siempre va más allá y se han encapsulado endofullerenos dentro de nanotubos, lo que cambia ligeramente las propiedades de éstos y abre un nuevo camino con destino aún desconocido. Y es que para muchos científicos la investigación en el campo de los fullerenos se ha convertido en un juego en el que la única norma es ser imaginativo y funcional.

Coda. Conclusiones

Desde el descubrimiento de $Sc_3N@C_{80}$ en 1999 el avance de la química de endofullerenos ha sido espectacular. Sin embargo, estamos viviendo su etapa inicial. Su historia no ha hecho más que empezar, de forma que se puede predecir, sin error a equivocarnos, que un número importante de nuevas aplicaciones están a la espera de ser descubiertas. Para que esto se pueda cumplir, se tendrá que avanzar de manera significativa en su funcionalización y en los rendimientos de síntesis de estos compuestos, que a día de hoy se obtienen en la escala de los miligramos. Por su parte, la química computacional ha jugado un papel muy relevante en la comprensión y racionalización de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos. Aquí también podemos afirmar que la química computacional seguirá jugando este papel principal tratando de establecer modelos y/o reglas que permitan una generalización de los resultados observados.

Agradecimientos

Los autores estamos muy agradecidos a todos los científicos con los que hemos tenido la oportunidad de cooperar en el estudio de metalofullerenos endoédricos. En particular, queremos hacer especial mención a los grupos de los Profesores Luis Echegoyen (University of Texas at El Paso), Alan Balch (University of California, Davis) y Harry Kroto (Florida State University). Sin su concurso, el avance producido en la comprensión “conceptual” de las propiedades de esta familia de compuestos no habría sido posible. Agradecemos también la ayuda económica recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (CTQ2011-29054-C02-01, PRI-PIBUS-2011-0995), de la Generalitat de Cataluña (2009SGR-462) y del programa FEDER (UNRV10-4E-1133).

Bibliografía

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.

- [3] P. Hienstorfer, *Montreal Biosphère in Montreal*, Canada. Wikimedia Commons, Licencia cc-BY-SA-3.0. <http://bit.ly/1jQpfjX> visitada 27/11/2013.
- [4] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [5] F. Beer, A. Gugel, K. Martin, J. Rader, K. Mullen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1327.
- [6] H. Yang, C. Beavers, Z. Wang, A. Jiang, Z. Liu, H. Jin, B. Mercado, M. Olmstead, A. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 886.
- [7] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779.
- [8] T. Akasaka, S. Nagase, *Endofullerenes: a new family of carbon clusters*, Vol. 3, Springer, Dordrecht, The Netherlands, **2002**.
- [9] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55.
- [10] M. Chaur, F. Melin, A. Ortiz, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7514.
- [11] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [12] a) S. Irle, G. Zheng, M. Elstner, K. Morokuma, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1654; b) P. Dunk, N. Kaiser, C. Hendrickson, J. Quinn, C. Ewels, Y. Nakanishi, Y. Sasaki, H. Shinohara, A. Marshall, H. Kroto, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 855.
- [13] M. Cerón, F.-F. Li, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7410.
- [14] A. Rodríguez-Forteza, A. Balch, J. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3551.
- [15] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, *329*, 529.
- [16] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1113.
- [17] Y.-Z. Tan, T. Zhou, J. Bao, G.-J. Shan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17102.
- [18] C. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature* **2000**, *408*, 426.
- [19] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, *408*, 427.
- [20] P. Dunk, N. Kaiser, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Forteza, J. Poblet, H. Shinohara, C. Hendrickson, A. Marshall, H. Kroto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9380.
- [21] B. Mercado, A. Jiang, H. Yang, Z. Wang, H. Jin, Z. Liu, M. Olmstead, A. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9114.
- [22] A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, *Chem. Rev.* **2013**, 5989.
- [23] X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5942.
- [24] N. Alegret, M. N. Chaur, E. Santos, A. Rodríguez-Forteza, L. Echegoyen, J. M. Poblet, *J. Org. Chem.* **2010**, 8299.
- [25] a) X. Lu, K. Nakajima, Y. Iiduka, H. Nikawa, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, T. Akasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5889; b) Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7905.
- [26] T. Guo, M. Diener, Y. Chai, M. Alford, R. Haufler, S. McClure, T. Ohno, J. Weaver, G. Scuseria, R. Smalley, *Science* **1992**, *257*, 1661.
- [27] a) H. Yang, H. Jin, H. Zhen, Z. Wang, Z. Liu, C. Beavers, B. Mercado, M. Olmstead, A. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6299; b) C. Beavers, H. Jin, H. Yang, Z. Wang, X. Wang, H. Ge, Z. Liu, B. Mercado, M. Olmstead, A. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15338.
- [28] S. Yang, A. Popov, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1256.
- [29] F. Melin, M. Chaur, S. Engmann, B. Elliott, A. Kumbhar, A. Athans, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9032.
- [30] H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17296.
- [31] K. Tan, X. Lu, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1171.
- [32] T.-S. Wang, N. Chen, J.-F. Xiang, B. Li, J.-Y. Wu, W. Xu, L. Jiang, K. Tan, C.-Y. Shu, X. Lu, C.-R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16646.
- [33] B. Q. Mercado, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, M. L. Easterling, S. Stevenson, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. D. Phillips, J. P. Phillips, J. M. Poblet, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 279.
- [34] S. Stevenson, M. A. Mackey, M. A. Stuart, J. P. Phillips, M. L. Easterling, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11844.
- [35] L. Dunsch, S. Yang, L. Zhang, A. Svitova, S. Oswald, A. A. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5413.
- [36] R. Valencia, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, *Chem. Commun.* **2007**, 4161.
- [37] J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7230.
- [38] R. Valencia, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4550.
- [39] A. Rodríguez-Forteza, N. Alegret, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 955.
- [40] Y.-Z. Tan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 450.
- [41] N. Chen, M. Mulet-Gas, Y.-Y. Li, R. E. Stene, C. W. Atherton, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, L. Echegoyen, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 180.
- [42] M. Garcia-Borràs, S. Osuna, M. Swart, J. Luis, M. Solà, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9275.
- [43] a) R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. Van Keuren, B. C. Holloway, M. Drees, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 208; b) K. Braun, L. Dunsch, R. Pipkorn, M. Bock, T. Baeuerle, S. F. Yang, W. Waldeck, M. Wiessler, *Int. J. Med. Sci.* **2010**, *7*, 136.
- [44] J. Zhang, P. Fatouros, C. Shu, J. Reid, L. Owens, T. Cai, H. Gibson, G. Long, F. Corwin, Z.-J. Chen, H. Dorn, *Bioconjugate Chem.* **2010**, *21*, 610.
- [45] J. Pinzón, D. Gasca, S. Sankaranarayanan, G. Bottari, T. Torres, D. Guldi, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7727.