

Fullerenos: moléculas de carbono con propiedades excepcionales



"Podría contar historias y no acabar nunca, de átomos de carbono que se convierten en color y perfume de las flores, o de otros que alcanzan una decente semieterinidad en el lienzo de un pintor famoso...."



Primo Levi "El Sistema Periódico"

Serendipia o serendipidad se ha definido como el arte de encontrar lo que no se busca, buscando lo que no se encuentra.¹ Esta definición de una palabra que, probablemente, no es de uso común en nuestra sociedad, si es suficientemente familiar en el ámbito científico en general y, particularmente, dentro de la Química.

INTRODUCCION

Los fullerenos constituyen, quizás, el ejemplo más sobresaliente de serendipia sucedido recientemente en la Ciencia Química. Este hallazgo casual se produjo al irradiar un disco de grafito con un laser y mezclar el vapor de carbono resultante mediante una corriente de helio. Cuando se examinó el residuo cristalizado, se encontraron moléculas constituidas por 60 átomos de carbono. Intuyendo que estas moléculas tenían una forma semejante a la cúpula geodésica construida con motivo de una Exposición Universal en Montreal (Canadá) en los años sesenta (EXPO'67) por el arquitecto Buckminster Fuller, fueron nombradas como Buckminsterfullerenos o, más frecuentemente, fullerenos, en un nombre que, si bien se aparta de la nomenclatura química sistemática, aún conserva la terminación -eno que caracteriza a los compuestos orgánicos que poseen dobles enlaces.

Tan solo diez años después del descubrimiento de los fullerenos por Harold Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl, estos científicos recibían el Premio Nobel de Química de 1996.²

Pero, ¿qué son los fullerenos y cuál es el motivo de que hayan sido objeto de tal atención por la comunidad científica? En palabras de un gran experto en fullerenos, Fred Wudl, "Los seres humanos han estado fascinados por la simetría desde el origen de las civilizaciones. De hecho, la simetría y su corolario, el orden, parece ser el pasatiempo fundamental de nuestra especie".

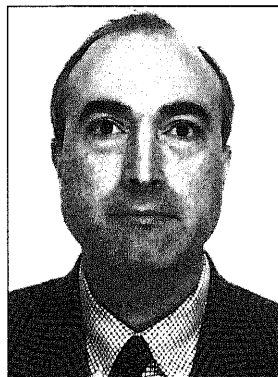
Desde un punto de vista más descriptivo, los fullerenos son una familia de moléculas en forma de jaulas cerradas altamente simétricas, constituidas, exclusivamente, por átomos de carbono. Por consiguiente, los fullerenos forman parte de la familia de los bien conocidos grafito y diamante, constituidos igualmente por átomos de carbono. Sin embargo, mientras que grafito y diamante poseen estructuras reticulares que se extienden indefinidamente, los fullerenos poseen una estructura molecular, es decir, son moléculas discretas constituidas por

un número definido de átomos de carbono. Los fullerenos constituyen así la tercera forma alotrópica conocida del elemento químico carbono (Figura 1). Debido a su carácter molecular, los fullerenos pueden disolverse en los disolventes orgánicos habituales y ser modificados químicamente para conducir a un ya elevado número de derivados que, en general, conservan las excepcionales propiedades físicas y

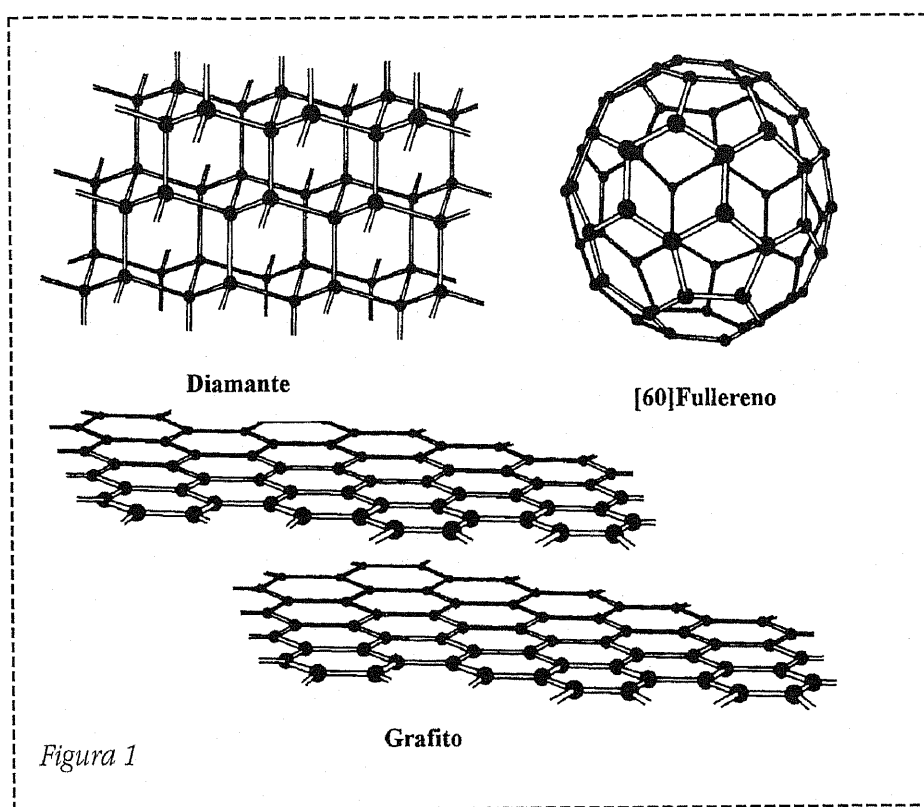
químicas de los fullerenos precursores. Este hecho diferencia a los fullerenos de las otras formas alotrópicas del carbono y es la clave para entender el desarrollo sin precedentes que su química ha experimentado en la década de los noventa.

Los fullerenos se obtuvieron por vez primera utilizando un método sintético totalmente heterodoxo desde un punto de vista químico, tal y

como se ha indicado. Más recientemente, en 1990, Wolfgang Krätschmer del Instituto Max Planck de Física Nuclear y Donald Huffman de la Universidad de Arizona, consiguieron preparar fullerenos mediante una descarga en un arco eléctrico formado por dos electrodos de carbono en atmósfera de un gas noble en cantidades multigramo,



Nazario Martín León
Departamento de Química
Orgánica, Facultad de Química,
Universidad Complutense



abriendo, así, el camino a la modificación química de estos compuestos.³

Sin embargo, detrás de un hallazgo científico "casual" existe el trabajo previo y riguroso de un elevado número de científicos. Los fullerenos no se apartan de este criterio general. Así, previamente a su descubrimiento, D.E.H. Jones sugirió, ya en 1966, la posibilidad de formar estructuras en forma de grandes jaulas huecas de carbono, ahora

conocidas como fullerenos gigantes.⁴ Poco tiempo después, tras describirse la síntesis del corannuleno⁵ (1) con una geometría de forma cóncava, Osawa propuso, por vez primera, la molécula de C_{60} (2) con estructura de balón de fútbol⁶ (Figura 2).

Fué finalmente en 1985 cuando Kroto y Smalley simulando las condiciones de nucleación del carbono en la atmósfera de las estrellas gigantes rojas observaron, mediante espectrometría de masas, la presencia de un pico a

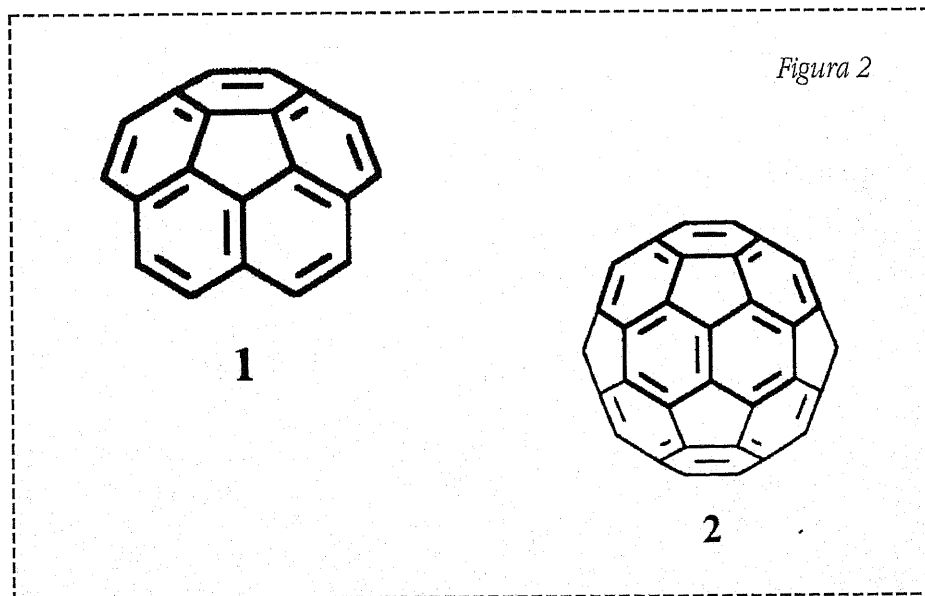
720 asignado al C_{60} y, con menor intensidad, la existencia de otro pico a 840 atribuido a la molécula de C_{70} .⁷

El método más utilizado para el aislamiento de fullerenos del hollín formado en la vaporización del grafito ha sido la extracción con disolventes orgánicos tales como tolueno, benceno o sulfuro de carbono. Mediante el extractor Soxhlet, se han descrito rendimientos en fullereno del 26%, siendo C_{60} y C_{70} los componentes mayoritarios. Por otra parte, son varios los métodos descritos para la separación de fullerenos y, en particular, para la mezcla de C_{60} y C_{70} , basados en técnicas cromatográficas. Sin embargo, el hecho de disponer actualmente de C_{60} y C_{70} , además de otros fullerenos superiores, de pureza extraordinaria y disponibles comercialmente a precios relativamente asequibles,⁸ hace que los métodos de aislamiento y purificación, a pesar de su reciente publicación, formen ya parte de la historia de los fullerenos.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE UNA MOLÉCULA EXCEPCIONAL: C_{60} .

El caso más paradigmático de los fullerenos es, sin duda alguna, la molécula de C_{60} cuya geometría icosaédrica coincide exactamente con la del balón de fútbol que todos conocemos. El [60]fullereno es un sólido negro de densidad $1,68 \text{ g/cm}^3$ con débiles interacciones intermoleculares que hacen que las moléculas esféricas se encuentren rotando libremente a temperatura ambiente originando un cristal plástico.

La estabilidad del [60]fullereno se ha justificado mediante la "regla del pentágono aislado", que permite solo la formación de aquellos fullerenos en los que los anillos pentagonales se encuentran separados entre sí mediante hexágonos. De todos los fullerenos posibles, el C_{60} es el fullereno más pequeño que obedece esta regla. Está constituido por 12



pentágonos y 20 hexágonos, estando los pentágonos aislados entre sí. La existencia de pentágonos adyacentes originaría, además del aumento de la tensión debido a los ángulos de enlace, una desestabilización de la estructura debido a la presencia del sistema de 8 electrones π de tipo pentaleno, con la consiguiente desestabilización de la resonancia.⁹ Los fullerenos cumplen el teorema de Euler, el cual relaciona el número de vértices (átomos de carbono), aristas (enlaces covalentes que unen entre sí los átomos de carbono) y caras (hexágonos y pentágonos): $v - a + c = 2$.

Como es bien sabido, los átomos de carbono que constituyen el grafito se encuentran formando hexágonos que configuran su estructura plana. Son, pues, los anillos pentagonales los responsables de la concavidad de la molécula de C_{60} y de los demás fullerenos superiores.

La estructura del [60]fullereno, tal y como se indica en la Figura 2, presenta una alternancia en las longitudes de enlace con los dobles enlaces situados en las uniones entre hexágonos formando ciclohexatrienos y quedando los pentágonos con estructura de radialeno. La reactividad del C_{60} estará marcada, como veremos después, por estas características estructurales y electrónicas.

El calor de formación de las moléculas C_{60} y C_{70} , determinado experimentalmente por calorimetría, es de 10,16 y 9,65 kcal/mol, respectivamente, por átomo de carbono. En consecuencia, estas moléculas son termodinámicamente menos estables que el grafito y diamante, con calores de formación notablemente inferiores.

Dada la importancia que la solubilidad del C_{60} ha tenido en el desarrollo de la química de los fullerenos, se ha estudiado su solubilidad en una gran variedad de disolventes orgánicos, siendo la característica más notable su marcada insolubilidad en disolventes polares o con enlaces de hidrógeno. Las caracterís-

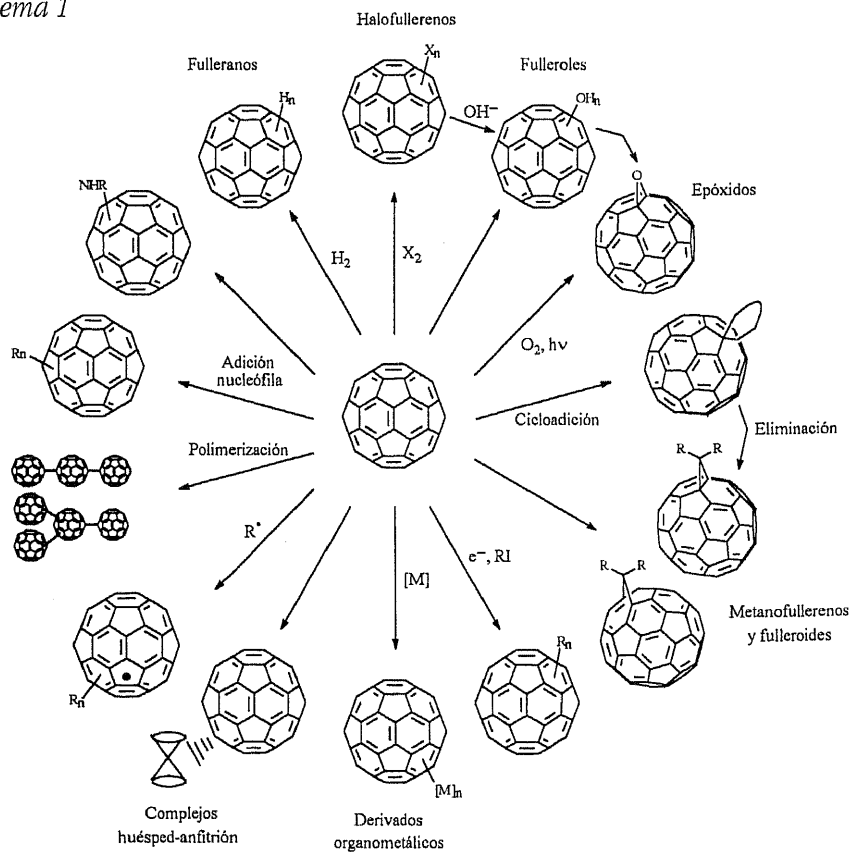
ticas espectroscópicas del C_{60} han sido muy estudiadas, y destacaremos aquí que los fullerenos absorben fuertemente en el espectro UV (211, 256 y 328 nm en hexano) y moderadamente en el visible (bandas de intensidad y anchura variables de 440 a 635 nm, correspondientes a transiciones prohibidas). La absorción visible a 430 nm es la responsable del color púrpura que presentan las disoluciones de C_{60} . Por otra parte, su espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 presenta una única señal a 143,2 ppm como consecuencia de su simetría icosaédrica.¹⁰

Cálculos teóricos realizados sobre el C_{60} habían predicho que esta molécula presenta un orbital molecular vacío más bajo (LUMO) relativamente bajo en energía y triplemente degenerado. Por consiguiente, la molécula de C_{60} es capaz de aceptar en disolución hasta un máximo de 6 electrones. La

prueba electroquímica sistemática de la triple degeneración del LUMO del C_{60} vino en varias etapas con la detección de las diferentes especies aniónicas C_{60}^{n-} . El grupo del Prof. Echegoyen de la Universidad de Miami consiguió en 1992 generar y detectar la última de las seis especies C_{60}^{n-} ($n = 1-6$) utilizando la técnica de voltamperometría cíclica en tolueno:acetonitrilo (5:1) y a -10°C . Los potenciales de onda media de reducción medidos fueron: -0.98 , -1.37 , -1.87 , -2.35 , -2.85 , y -3.26 V vs Fc/Fc⁺. La separación entre dos ondas sucesivas de reducción en estas condiciones fueron relativamente constantes a *ca.* 450 ± 50 mV.¹¹

Se han caracterizado los estados excitados singlete de las moléculas de C_{60} (λ_{max} 513, 759, 885 nm, tiempo de vida $\approx 1,3$ ns) y C_{70} (λ_{max} 675, 840 nm, tiempo de vida ≈ 700 ps). Estos tiempos de vida singlete tan cortos de ambos compuestos son

Esquema 1



consecuencia de la alta velocidad del cruce intersistémico al estado triplete.

Los rendimientos cuánticos triplete Φ_T son próximos al 100% para ambos C_{60} y C_{70} . Este alto rendimiento es consecuencia de la alta velocidad del cruce intersistémico (mucho más rápido que para los hidrocarburos aromáticos típicos) y el bajo valor del rendimiento cuántico de la fluorescencia -la proporción entre los fotones que fluorescen y los fotones absorbidos- (C_{60} : $\Phi_T \approx 10^{-4}$). Los espectros de absorción triplete-triplete también han sido medidos para el C_{60} ($\lambda_{max} = 330, 750 \text{ nm}$) y C_{70} ($\lambda_{max} = 335, 480, 690, 970 \text{ nm}$).¹² Estudios de resonancia paramagnética electrónica (EPR) sugieren que los electrones del estado triplete se encuentran preferentemente situados en lados opuestos de la molécula de C_{60} .

REACTIVIDAD DE LOS FULLERENOS

La disponibilidad de fullerenos en cantidades macroscópicas abrió el camino al desarrollo de una "química tridimensional" sin precedentes sobre moléculas esféricas formadas únicamente por átomos de carbono. Hace tan solo unos pocos años no era posible responder a la pregunta: ¿El C_{60} y, por tanto, los fullerenos, se comportan como un superbenceno o un superpolieno? La profecía de F. Diederich al comienzo de los noventa: "Llevó cien años el desarrollo completo de la química del benceno. En diez años habremos desarrollado la química del C_{60} y los químicos utilizarán rutinariamente esta molécula en sus síntesis" se ha visto cumplida y la química de los fullerenos está hoy básicamente establecida.

La mayor parte de la química de los fullerenos ha sido desarrollada sobre la molécula de C_{60} , mucho menos trabajo se ha desarrollado sobre la molécula de C_{70} y se han descrito algunos experimentos sobre

fullerenos superiores. Este hecho se debe, fundamentalmente, a que el C_{60} es el fullereno más abundante y la adición de un resto orgánico conduce a la formación de un único isómero debido a su elevada simetría, hecho este que no se da en otros fullerenos. Es preciso añadir, sin embargo, que la reactividad química de los fullerenos superiores es análoga a la mostrada por el C_{60} .

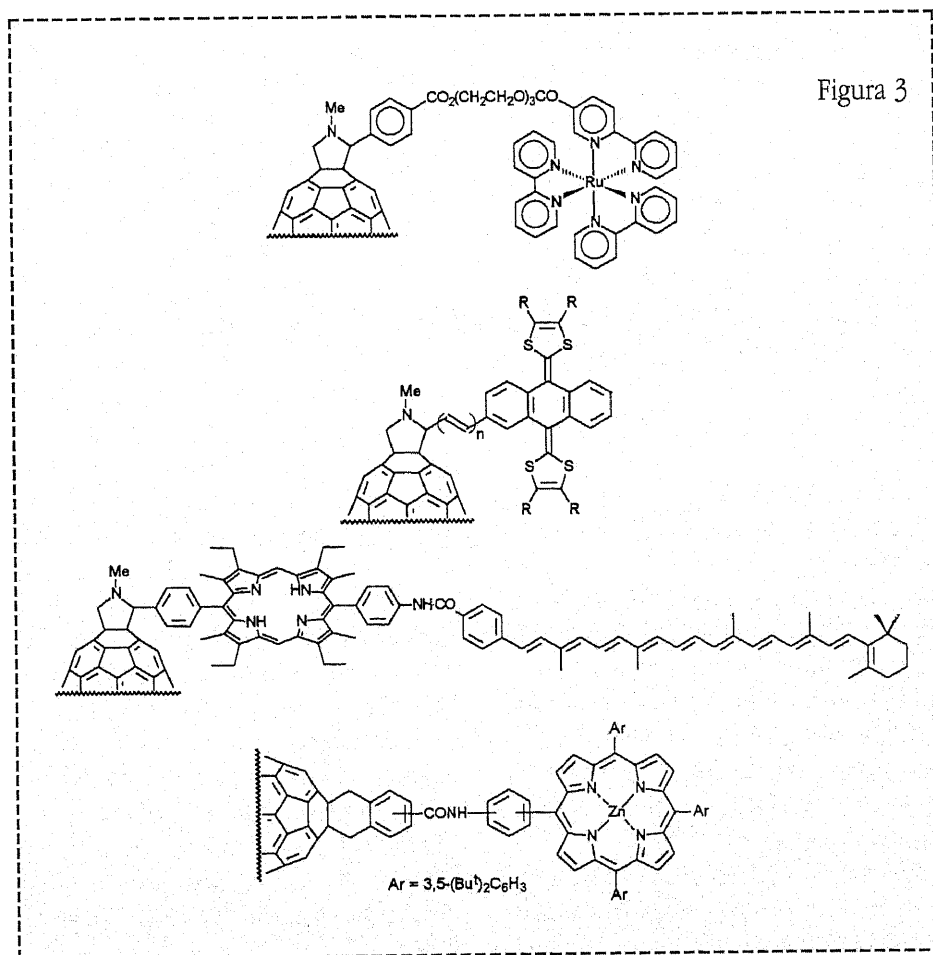
En general, se han descrito diferentes tipos de reacciones con el C_{60} , de las que siguiendo un orden más o menos cronológico de descubrimiento, serían: osmilación, adiciones nucleófilas, reacciones de cicloadición, adición de radicales libres, halogenación, hidroxilación y reacciones de formación de complejos con metales de transición. No todas ellas transcurren con la misma eficacia o conducen a productos limpios de mono adición al C_{60} , pudiendo ser la poli adición un serio problema en algunas de estas reacciones.

El fullereno C_{60} se caracteriza por la ausencia de átomos de hidrógeno en su estructura. Por consiguiente, las reacciones de sustitución características de los compuestos aromáticos no son posibles sobre los fullerenos. Esto conduce a tres tipos básicos de transformaciones químicas de mayor interés sobre la molécula de C_{60} : (i) Reacciones de adición, (ii) Reacciones de transferencia electrónica, que conducen a la formación de sales fulleruros, y (iii) Reacciones de apertura y degradación.

El objetivo del presente trabajo consiste en una presentación general de los fullerenos, por lo que el desarrollo detallado de la química de los fullerenos excedería del alcance de este propósito. No obstante, es posible encontrar un estudio muy completo de la reactividad de los fullerenos en el excelente texto del Prof. A. Hirsch.¹³ (Ver esquema 1)

(i) Reacciones de adición

Como criterio general, indicaremos



que los átomos de carbono del esqueleto de C_{60} están muy piramidizados, con una energía de tensión de *ca.* 8 kcal/mol por átomo de carbono, lo que representa un 80 % del calor de formación. Por

este apartado, ya que el comportamiento químico de los fullerenos indica que su reactividad es análoga a la de *una poliolefina electrodeficiente con los pares electrónicos muy localizados*. Al igual que

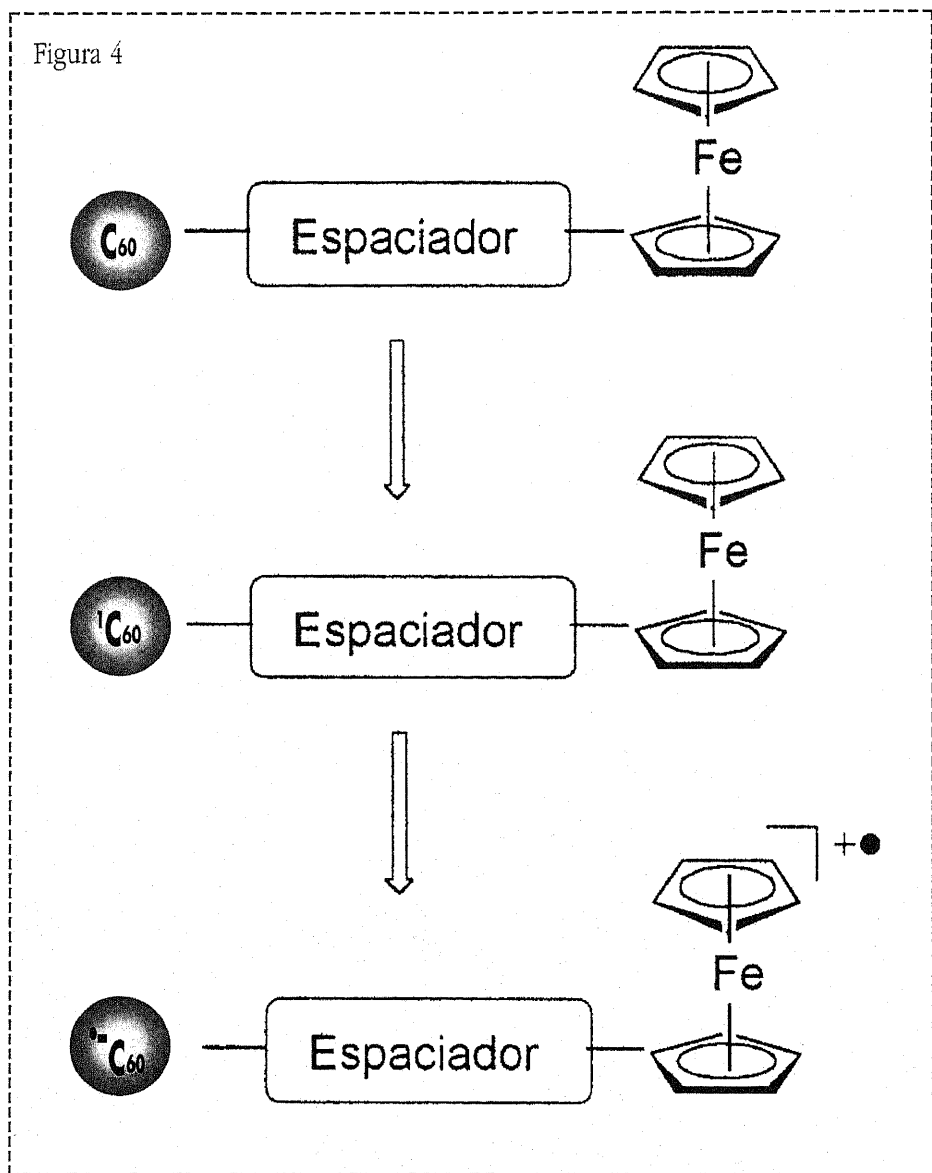
Un estudio aún abierto en la química de los fullerenos es la regioquímica de las reacciones de adición, ya que la entrada de un segundo resto orgánico sobre un C_{60} monosustituido puede conducir, en principio, a la formación de nueve regioisómeros diferentes. Este estudio ha sido desarrollado principalmente por los grupos de Hirsch y Diederich, llegándose a establecer la proporción relativa de obtención de los diferentes regioisómeros.

(ii) Reacciones de transferencia electrónica

La reducción química de los fullerenos puede conseguirse fácilmente mediante la reacción con metales, tales como alcalinos y alcalinotérreos, para generar los aniones C_{60}^{n-} . El hecho más significativo del dopado de C_{60} con estos metales ha sido el descubrimiento de propiedades superconductoras¹⁵ en compuestos del tipo M_3C_{60} . Así, el compuesto de potasio K_3C_{60} fué el primer fullereno dopado que mostró una transición a un estado superconductor a la temperatura $T_c = 19.3$ K.¹⁶ Este hallazgo espectacular dió lugar a un exhaustivo estudio de estos compuestos, y hoy ya se conocen diferentes estequiometrías M_nC_{60} ($n = 2, 3, 4$ y 6) con $M = Na, K, Rb, Cs$, además de compuestos con mezclas de metales $M^1_nM^2_mC_{60}$.

El descubrimiento de superconductividad en fulleruros intercalados con metales alcalinos ha conducido, posteriormente, a la exploración de complejos de transferencia de carga del C_{60} con diferentes moléculas orgánicas dadoras de electrones como contraiones en la búsqueda del estado metálico o de propiedades superconductoras. Aunque se han utilizado diferentes dadores orgánicos, mencionaremos aquí, únicamente, el complejo de estequiometría 1:1 C_{60} : decametilniqueloceno $[Ni(C_5Me_5)_2]$, el cual presenta propiedades eléctricas conductoras ($\sigma_{T.A.} \approx 0.01$ Scm⁻¹).¹⁷

El diseño y síntesis de organofulle-



tanto, la fuerza motriz en las reacciones de adición, que han conducido a un ya muy elevado número de nuevos organofullerenos, se deben, fundamentalmente, al alivio de la tensión que tiene lugar en la jaula del fullereno al formarse átomos de carbono con hibridación tetraédrica. Por tanto, la mayor parte de las reacciones de adición suelen ser exotérmicas.

El estudio de este tipo de reacciones ya permite responder a la pregunta planteada inicialmente en

las olefinas, el C_{60} experimenta una amplia variedad de cicloadiciones formando cicloaductos estables. Las reacciones de cicloadición han jugado un papel muy importante en el desarrollo de nuevos organofullerenos, siendo las cicloadiciones de Diels-Alder, y 1,3-dipolares especialmente importantes (Esquema 1). En nuestro grupo de investigación de la Universidad Complutense hemos contribuido al desarrollo de este tipo de reactividad.¹⁴

renos formados por una unidad dadora de electrones unida covalentemente al esqueleto de C_{60} , que actúa como aceptor de electrones, ha suscitado un enorme interés durante los últimos años, debido a su potencial interés en la búsqueda de procesos de transferencia electrónica que permitan acceder a nuevos dispositivos electrónicos.¹⁸

En la Figura 3 se recogen algunos ejemplos representativos de díadas constituidas por subunidades dadoras de electrones unidas mediante enlaces covalentes a la unidad de C_{60} . Los organofullerenos obtenidos se han sintetizado fundamentalmente mediante reacciones de cicloadición. A modo de ejemplo, Guldi *et al.*¹⁹ han llevado a cabo la fotoexcitación, mediante un láser, y generación de un estado con separación de cargas en la díada C_{60} -espaciador-ferroceno (Figura 4). El estado con separación de cargas $C_{60}^{\cdot-}$ -espaciador- $Fc^{\cdot+}$ se caracterizó espectroscópicamente, estabilizándose en benzonitrilo, con tiempos de vida media de microsegundos.

(iii) Reacciones de apertura del C_{60} .

Fullerenos endoédricos.

Desde el descubrimiento del C_{60} , la geometría peculiar de esta molécula ha llevado a la imaginación de muchos químicos, especialmente aquellos relacionados con la química supramolecular, hacia el desarrollo de estructuras de fullerenos "abiertos" que permitiesen una interacción huésped-receptor con potenciales aplicaciones que podrían incluir complejación, catálisis o protección de especies inestables.²⁰

Los primeros ejemplos de metalofullerenos endoédricos (fullerenos conteniendo un átomo metálico en su interior) fueron preparados en 1991 mediante un método de vaporización con láser a altas temperaturas. El mejor método de preparación de complejos de metalofullerenos endoédricos ha sido el método del arco de carbono incandescente utilizando mezclas de grafito y el mate-

rial huésped en varillas de composites. También se ha descrito la introducción de gases nobles en la jaula del fullereno mediante condiciones de altas presiones y temperaturas.²¹ Los rendimientos de complejos endoédricos en estas reacciones son muy bajos, siendo un gran problema la purificación de los productos deseados. De cualquier modo, los métodos anteriores no son adecuados para la encapsulación de pequeñas moléculas o iones atómicos o moleculares dentro de la jaula de fullereno.

Una aproximación totalmente diferente para la preparación de complejos endoédricos implicaría la apertura del fullereno, encapsulación del material huésped seguido de la restauración de la estructura original del fullereno. Esta tarea, aunque atractiva, resulta de una dificultad extraordinaria y, por el momento, solo se ha avanzado en el primero de estos pasos cuando Wudl describió, por vez primera, en un artículo titulado "There is a hole in my Bucky"²² la apertura del C_{60} mediante la formación de una cetolactama (3), siendo el primer derivado de fullereno caracterizado con un anillo de once eslabones en su superficie.

Uno de los resultados más interesantes de las reacciones de apertura de la jaula de C_{60} ha consistido en su aplicación para la preparación de heterofullerenos, es decir, derivados de fullerenos en los que un átomo del esqueleto carbonado es sustituido por otro átomo de naturaleza distinta. La presencia de un heteroátomo debería conducir a una perturbación significativa en la geometría y propiedades electrónicas, por lo que, en principio, podrían ser de interés en la búsqueda de aplicaciones en superconductividad, transferencia electrónica fotoinducida y ferromagnetismo orgánico. Sin embargo, sólo recientemente se ha podido aislar y caracterizar el primer heterofullereno de fórmula $C_{59}N$ en forma de dímero $(C_{59}N)_2$ (4),

mediante transformaciones químicas a partir de la cetolactama previamente indicada²³. Igualmente, a partir de la cetolactama fue posible aislar el primer azafullereno estable ($C_{59}HN$) (5), como un sólido negro que forma disoluciones de color verde. Previamente a la preparación de este heterofullereno, se habían descrito en diferentes grupos la preparación en fase gaseosa o la observación por espectrometría de masas de heterofullerenos con B o N en su estructura (Figura 5)

Martin Saunders (Universidad de Yale) ha medido, en 1994, la señal de resonancia magnética nuclear de átomos de 3He en el interior de fullerenos endoédricos, $^3He@C_{60}$ y $^3He@C_{70}$. Este trabajo indica la presencia de "corrientes de anillo" en ambos fullerenos, una prueba de existencia de electrones deslocalizados, concepto este que está relacionado con la aromaticidad. El concepto de aromaticidad en los fullerenos es un tema aún hoy abierto, mantenido principalmente por R.C. Haddon (Bell Laboratories), si bien está claro que los fullerenos no muestran el comportamiento típico de reactividad aromática.

Hasta el momento, solamente se han incorporado al interior de los fullerenos cationes metálicos electropositivos²⁴ o átomos de gases nobles²⁵. Recientemente se ha descrito una nueva clase de complejos endoédricos que incorporan un átomo no metálico muy reactivo, el $N@C_{60}$.²⁶ Estudios EPR y ENDOR muestran una situación sorprendente sin precedentes. El átomo de nitrógeno se encuentra en su estado atómico fundamental ($^1S_{3/2}$) y no unido covalentemente a los átomos de carbono de la jaula de fullereno. Por tanto, la cara cóncava interior del C_{60} debe ser extraordinariamente inerte. Cálculos teóricos realizados posteriormente sobre este sistema indican que la barrera de energía para la penetración del nitrógeno a través de la jaula es comparativamente pequeña, evidenciándose la baja reactividad de la superficie cóncava

del C_{60} , ya que la reactividad de una red de átomos de carbono depende de su forma. Esto significa que, en cierto modo, el C_{60} se comporta como una "jaula química de Faraday".

APLICACIONES DE LOS FULLERENOS

Desde el descubrimiento de los fullerenos, quedó inmediatamente claro el hecho de que se disponía de un nuevo material molecular con un enorme potencial en diferentes disciplinas. Este hecho ya ha quedado confirmado tan solo unos pocos años después, ya que entre los hallazgos más espectaculares, la molécula de C_{60} se hacía un superconductor en especies del tipo M_3C_{60} (M =metal alcalino),²⁷ un débil ferromagneto orgánico en el complejo TDAE- C_{60} (TDAE= tetrakis-dietilaminoetileno)²⁸ y un interesante material con propiedades ópticas no lineales.²⁹

En lo que sigue, nos centraremos, fundamentalmente, en la presentación de algunas aplicaciones relevantes de los fullerenos dentro de la ciencia de materiales así como en sus aplicaciones biológicas.

Los fullerenos en la ciencia de materiales

Los polímeros son, sin duda, uno de los materiales que han encontrado una mayor aplicación debido a sus múltiples propiedades, así como también por su fácil procesabilidad y manejo. La incorporación de fullerenos en polímeros dotaría potencialmente al polímero de la mayor parte de las propiedades del fullereno. Así, se han obtenido polímeros electroactivos y polímeros con propiedades de limitadores ópticos. Por otro lado, los fullerenos embebidos en polímeros llegan a ser más fácilmente procesables. Los materiales resultantes podrían tener aplicaciones en recubrimientos de superficies, dispositivos fotoconductores así como para la creación de nuevas redes moleculares.

El camino más simple para la combinación de polímeros con fullerenos es la mezcla de ambos componentes en fase sólida o en disolución en un disolvente común que, posteriormente, es evaporado. Este último proceso conduce a mezclas más homogéneas de muestras. Esta práctica conduce a interacciones no covalentes entre los dos componentes. Alternativamente, es posible la formación de materiales en los que el fullereno está unido covalentemente al polímero.³⁰

Un tipo peculiar de polímeros de fullerenos (polímeros formados solo de carbono) se han obtenido por irradiación de disoluciones o películas de C_{60} libre de oxígeno así como por calefacción de cristales de MC_{60} ($M = K, Rb, Cs$). Para estos polímeros se ha propuesto una estructura cuasilineal, derivada de cicloadiciones [2 + 2] de los dobles enlaces del C_{60} , conduciendo a anillos de cuatro miembros.³¹

La molécula de C_{60} muestra, como se ha dicho anteriormente, una baja solubilidad. Por tanto, cualquier molécula que contiene más de una unidad de C_{60} se hace aún más insoluble. Así pues, uno de los problemas principales en la preparación de polímeros es la solubilidad del material. El resultado más frecuente es la formación de oligómeros de bajo peso molecular. Wudl et al. describieron la síntesis del primer organofullereno conteniendo dos unidades de C_{60} (6). Debido a su baja solubilidad, Wudl advirtió que los polímeros de fullerenos serían materiales insolubles e intratables a menos que llevaran grupos solubilizantes en su estructura. Incluso con cadenas solubilizantes hexiloxi en el polímero, el número de unidades de C_{60} es bajo, precipitando oligómeros de hasta un máximo de 5 unidades monoméricas debido al proceso de entrecruzamiento, que representa otro serio problema para la obtención de polímeros.

Se han descrito solo unos pocos

ejemplos de polimerización electroquímica de derivados de C_{60} . Así, a partir de metanofullerenos dialquilados, Diederich et al. observaron la formación de una película eléctricamente conductora sobre la superficie de un cátodo de platino.³²

La formación de films conteniendo fullerenos tienen un gran interés debido a la posibilidad de transferir las propiedades de los fullerenos a otros materiales mediante un simple proceso de recubrimiento. En este sentido, la formación de monocapas autoensambladas (SAM) y películas de Langmuir están siendo cada vez más utilizadas como estructuras organizadas. Un problema en la preparación de monocapas de Langmuir de fullerenos es la elevada hidrofobicidad del esqueleto del fullereno. Con objeto de obviar esta dificultad, se han preparado derivados de fullerenos con un extremo hidrofílico. En estos casos, se han obtenido capas monomoleculares con un área por molécula de aproximadamente 10 \AA^2 . La transferencia de películas de Langmuir-Blodgett a sustratos sólidos es un proceso bastante complicado y solo se han descrito algunos casos de ellas. A modo de ejemplo, el derivado de fullereno (7) mostró un buen comportamiento formando capas de un espesor de $7 \pm 3 \text{ \AA}$ y un área por molécula de 96 \AA^2 . Las monocapas fueron transferidas a sustratos sólidos (cuarzo o mica) con relaciones de transferencia próximas a la unidad.

Las propiedades de limitadores ópticos del C_{60} , originalmente detectadas en disolución de tolueno, pueden ser transferidas a sustratos sólidos sin pérdida de actividad. En este sentido, mientras que los sustratos poliméricos se dañan por los pulsos de láser, el vidrio muestra unos niveles de resistencia superiores, lo que es ideal para propósitos de óptica limitante. Ya se han sintetizado algunos derivados de fullerenos con interesantes propiedades de limitadores ópticos en disolución y se está estudiando su

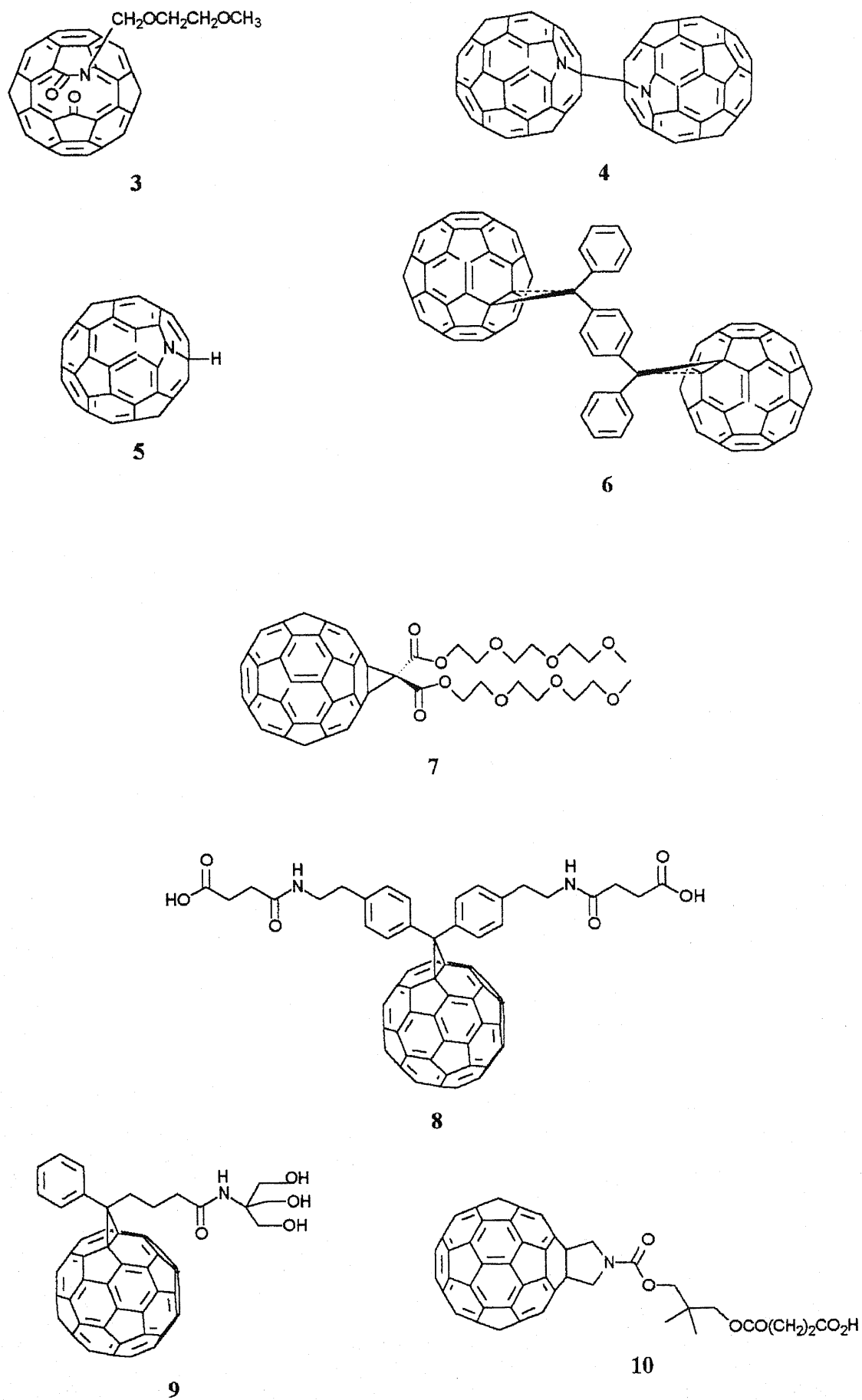


Figura 5

unión a matrices de sílice en la búsqueda de nuevos limitadores ópticos.³³

Otros campos de interés en nuevos materiales donde los fullerenos pueden jugar un interesante papel es en los cristales líquidos. Ya se ha descrito el primer cristal líquido termotrópico conteniendo dos unidades de colesterol unidas a un metanofullereno, siendo estudiado su comportamiento mesomórfico. En estos compuestos la alta estabilidad térmica fue atribuida a la presencia de la subunidad de fullereno.³⁴ Más recientemente, se ha descrito un fullereno funcionalizado con derivados de malonatos mesomórficos conteniendo dos unidades de ferroceno, mostrando propiedades de cristal líquido termotrópico. La posibilidad de explotar simultáneamente las propiedades del fullereno y ferroceno en el mismo cristal líquido representa un interesante avance en la búsqueda de nuevos materiales multifuncionales.³⁵

Mencionaremos por último, en este apartado, el interés de fullerenos modificados en la preparación de dispositivos electrónicos y, en particular, su aplicación en sistemas fotosintéticos artificiales. Ya hemos mencionado anteriormente que la unión covalente de unidades dadoras de electrones al C₆₀ conduce, tras irradiación a un estado con separación de cargas. Estos sistemas pueden imitar el proceso de fotosíntesis y, por tanto, la construcción de células fotovoltaicas está siendo estudiada como una aplicación realista de los fullerenos. En este sentido, ya se ha descrito la preparación de células fotovoltaicas con unas eficiencias de conversión de energía alrededor del 1%.³⁶

Aplicaciones biológicas de los fullerenos

El primer ejemplo descrito de actividad biológica de un derivado del fullereno C₆₀ fue un organofullereno soluble en agua (**8**), sintetizado en el laboratorio del Prof. Wudl en Santa Bárbara, California (UCSB), el cual mostró actividad contra los virus de inmunodeficiencia humana que causan la enfermedad del SIDA, HIV-1 y HIV-2.³⁷

Basándose en la modelización molecular, ya se había anticipado que la molécula de C₆₀ debía encajar en la cavidad hidrofóbica de la proteasa específica para el virus del SIDA HIV-1. Los cálculos realizados sobre la molécula soluble en agua **8** situaba igualmente el fullereno en el centro de la cavidad. Experimentalmente, se encontró que este compuesto era un inhibidor competitivo de la proteasa (HIVP), con un valor de K_i de 5,3 μM. A modo de comparación, los mejores inhibidores de proteasa basados en péptidos son efectivos en el intervalo subnanomolar, mientras que los inhibidores no peptídicos lo son en intervalos nanomolares superiores.

Sin entrar en mucho más detalle, se indicará que tanto el compuesto **8** como el descrito más recientemente **9** han mostrado actividad antiviral y ausencia de resistencia cruzada con el bien conocido AZT. Este hecho sugiere que la terapia de combinación con fullerenos solubles y AZT podría ser de un gran interés. Este estudio, así como la posible actividad sobre otros virus es un tema aún pendiente de estudio.

Desde este primer estudio, ha habido un cierto desarrollo en este campo en la búsqueda de nuevos fullerenos modificados con propiedades farmacológicas.³⁸

Mencionaremos finalmente, como

un campo muy prometedor de los fullerenos, su aplicación a la denominada terapia fotodinámica.

Es un hecho bien conocido, que, tanto las moléculas de C₆₀ como C₇₀ se convierten eficazmente al estado triplete tras ser irradiadas con luz UV-Vis, y que estos estados convierten, rápidamente, el oxígeno triplete (³O₂) en oxígeno singlete (¹O₂). Este hecho sugiere que los fullerenos tienen un gran potencial para producir daño fotodinámico a sistemas biológicos. Como ejemplo representativo, el fullereno modificado **10** resultó ser citotóxico al incubarse con células HeLa S3 e irradiarse con luz.³⁹ La misma mezcla de fullerenos y células no se vieron afectadas al no someterse a la acción de la luz. Compuestos análogos sin la presencia de la unidad de fullereno resultaron ser inactivos. Estos resultados se justificaron por interacción del oxígeno singlete con las células o mediante interacción directa del fullereno en su estado excitado y las células.

Recientemente, se ha estudiado el efecto del C₆₀ sobre la diferenciación y proliferación de células embrionarias de rata, encontrándose que el C₆₀ promueve la diferenciación celular en un factor de 3,2.⁴⁰

Aunque se han descrito muchas otras aplicaciones biológicas de los fullerenos,³⁸ se han sintetizado nuevos fullerenos unidos covalentemente a restos de aminoácidos, esteroides, azúcares, etc. cuyas aplicaciones biológicas aún no están totalmente estudiadas. En este sentido, el conocimiento de la química de los fullerenos, ya muy establecida, permitirá acceder a nuevos derivados que, sin duda, presentarán interesantes propiedades no solo biológicas sino, también, en otras disciplinas aún no exploradas.

AQ

Agradecimientos

El autor de este artículo, manifiesta su agradecimiento a la DGICYT por la concesión al grupo de investigación de varios proyectos de investigación sobre nuevos materiales orgánicos (PB95-0428-CO2), así como a Janssen-Cilag S.A. por la concesión de un proyecto de investigación dirigido a la síntesis y estudio de fullerenos biológicamente activos.

REFERENCIAS

1. R. M. Roberts, "Serendipia. Descubrimientos accidentales en la ciencia", Alianza Editorial, Madrid, 1992.
2. Conferencias de los Premios Nobel de Química 1996 en: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1566-1601.
3. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, *347*, 354.
4. D.E.H. Jones, *New Scientist*, **1966**, *35*, 245.
5. W.E. Barth, R.G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380.
6. Z. Yoshida, E. Osawa, Aromaticity, Kagakudojin: Kyoto, 1971, p. 174.
7. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **1985**, *318*, 162.
8. Materials & Electrochemical Research Corporation y BuckyUSA son casas comerciales que suministran fullerenos.
9. T.G. Schmalz, D.J. Klein en "Buckminsterfullerenes", W.E. Billups, M.A. Ciufolini, Eds. VCH, Weinheim, 1993.
10. H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630.
11. L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 593.
12. Para una revisión de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los fullerenos, véase: Ch.S. Foote, *Topics in Current Chem.*, **1994**, *169*, 347.
13. Para un excelente texto donde se recoge la reactividad química de los fullerenos, véase: A. Hirsch, "The Chemistry of the Fullerenes", Thieme Verlag, NY, 1994.
14. Véase, por ejemplo: B.M. Illescas, N. Martín, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, A. de la Hoz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7585. B. Knight, N. Martín, T. Ohno, E. Ortí, C. Rovira, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, P. Viruela, R. Viruela, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *41*, 9871.
15. A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S. H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature*, **1991**, *350*, 600.
16. K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R.B. Kaner, K.-J. Fu, R.L. Whetten, F. Diederich, *Science*, **1991**, *252*, 1154.
17. W.Ch. Wan, X. Liu, G.M. Sweeney, W.E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9580.
18. N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527.
19. D.M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974.
20. D.J. Cram, J.M. Cram, "Container Molecules and their Guests", The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.
21. M. Saunders, H.A. Jimenez-Vazquez, R.J. Cross, R.J. Poreda, *Science*, **1993**, *259*, 1428.
22. J.C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003.
23. J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science*, **1995**, *269*, 1554.
24. R. Tellgmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I.V. Hertel, E.E.B. Campbell, *Nature*, **1996**, *382*, 407.
25. M. Saunders, R.J. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science*, **1996**, *271*, 1693.
26. T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075.
27. Para una revisión reciente, véase: "Fullerene Intercalation Chemistry", M.J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1497.
28. P.M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J.D. Thompson, *Science*, **1991**, *253*, 301.
29. L.W. Tutt, A. Kost, *Nature*, **1992**, *356*, 225.
30. Para una excelente revisión de la química de fullerenos para la aplicación a la ciencia de los materiales, véase: M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1097.
31. P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forró, *Nature*, **1994**, *370*, 636.
32. H.L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1628.
33. R. Signorini, M. Zerbetto, M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, C.D. Faveri, M. Prato, G. Scorrano, *Chem. Commun.* **1996**, 1891.
34. T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 736.
35. R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.* **1998**, 537.
36. S.N. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585.
37. R.F. Schinazi, R. Sijbesma, G. Srdanov, C.L. Hill, F. Wudl, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1993**, *37*, 1707.
38. Para una reciente revisión véase: A.W. Jensen, S.R. Wilson, D.I. Schuster, *Bioorg. & Med. Chem.* **1996**, *4*, 767.
39. H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, T. Shiraki, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7918.
40. T. Tsuchiya, Y.N. Yamakoshi, N. Miyata, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1995**, *206*, 885.