

## SÍNTESIS DE FULLEROLS A PARTIR DE UN DERIVADO BROMADO DE C<sub>60</sub>

## SYNTHESIS OF FULLEROLS FROM A C<sub>60</sub> BROMOFULLERENE

## SÍNTESE DE FÚLEROIS DESDE UM DERIVADO BROMADO DO C<sub>60</sub>

Sebastián Gómez, Álvaro Duarte<sup>1</sup>

Recibido: 26/11/07 – Aceptado: 03/04/09

### RESUMEN

Se sintetizaron dos fullerols por hidrólisis básica del compuesto C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> a 60 °C, con 22 horas de reacción, en presencia de oxígeno atmosférico y utilizando relaciones molares de KOH/C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> de 109 y 184. La geometría inicial no se mantiene al sustituir los átomos de bromo, y los fullerols obtenidos son de naturaleza aniónica y poseen una estructura compleja que incluye grupos hidroxilo y grupos hemiacetal. Se encontró que el tratamiento ácido o el intercambio iónico con resina mixta tipo H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> ocasionan la aparición de grupos carbonilos dentro de su estructura. Los productos se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopia infrarroja, UV-Vis, <sup>1</sup>H-RMN, MALDI-TOF, TGA y DSC.

**Palabras clave:** C<sub>60</sub>, fullerenos bromados, fullerols.

### ABSTRACT

Two fullerols were synthesized by means of basic hydrolysis of the compound

C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> at 60°C after 22 hours of reaction in presence of atmospheric oxygen, using KOH/ C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> molar ratios of 109 and 184. The initial geometry does not hold upon substitution of Bromine atoms and the obtained fullerols have anionic nature and showed complex structures including hydroxyl groups and hemiketal groups. It was determined that the acid treatment or the ionic exchange with mixed type H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> resin caused the appearance of carbonyl groups in the structure. Products were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, UV-Vis, MALDI-TOF, <sup>1</sup>H-NMR, TGA and DSC.

**Key words:** C<sub>60</sub>, bromofullerenes, fullerols, fullerolens.

### RESUMO

Sintetizaram-se fulleróis por hidrólise básica do composto C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> a 60°C, com 22 horas de reação, em presença de oxigênio e utilizando relações molares de KOH/ C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> de 109 e 184. A geometria inicial do fullereno bromado não é mantida ao substituir os átomos de bromo. Os fulle-

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. aduarter@unal.edu.co

róis obtidos são de natureza aniônica e têm uma estrutura complexa que inclui grupos hidroxila e grupos hemicetal. Observou-se que o tratamento ácido ou o intercâmbio iônico com resina tipo H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>, ocasionam a aparição de grupos carbonilas na sua estrutura. Os produtos foram caracterizados por análise elemental, espectroscopia infravermelha, UV-Vis, RMN de <sup>1</sup>H, MALDI-TOF, TGA e DSC.

**Palavras-chave:** C<sub>60</sub>, fullerenos bromados, fulleróis.

## INTRODUCCIÓN

Desde que se estableció una técnica para obtener fullerenos en cantidades macroscópicas (1), se han realizado diversas derivatizaciones químicas en estos, pero en particular sobre el C<sub>60</sub>, debido a su mayor facilidad de obtención. Ahora se conocen mejor los principios estructurales y de reactividad que rigen la química de fullerenos (2, 3). Muchos de los derivados de fullereno obtenidos poseen propiedades útiles para ser usados en diversos campos como la nanotecnología, bioquímica, biomédica, electrónica, catálisis, superconductividad, entre otros (3-11).

Los fullerenos, así como la mayoría de sus derivados, son de naturaleza hidrofóbica y por esto han sido manipulados en solventes de muy baja polaridad como tolueno, disulfuro de carbono, o-diclorobenceno, etc., los cuales son muy tóxicos, costosos y poco adecuados para trabajar en sistemas biológicos. A raíz de esto, varios investigadores han orientado sus trabajos en la obtención de fullerenos solubles en agua (12-19).

Como ejemplos importantes de derivados de C<sub>60</sub> solubles en agua, se tiene el monoadducto dendrimérico sintetizado por Brettreich y Hirsch (12), y un conjunto de fullerenos polihidroxilados llamados fulleroles (13-19). Estos son muy solubles en agua, y de modo general se pueden representar por la fórmula C<sub>n</sub>(OH)<sub>x</sub>(O)<sub>y</sub> (n = 60, 70, 82).

El grado de solubilidad de los fulleroles depende principalmente del número de hidroxilaciones de la molécula, y el grado de hidroxilación varía con el tipo de síntesis de la cual provenga el fullerol. Se han planteado varias síntesis del fullerol (13-19) y en particular la síntesis de transferencia de fase propuesta por Jing Li (14) ha sido utilizada ampliamente. A pesar de los numerosos trabajos realizados con estos compuestos, aún no se han logrado elucidar las posiciones exactas de los hidroxilos sobre el C<sub>60</sub>.

Se sabe que los fulleroles, además de grupos hidroxilo, pueden tener otros grupos oxigenados como hemicetales, carbonilos y carboxilatos (15, 19-21). Los grupos hemicetálicos pueden transformarse a una estructura cetónica por tratamiento ácido, y volver a aparecer por un posterior tratamiento básico (19). Husebo encontró que los fulleroles sintetizados por el método de transferencia de fase (21) tienen naturaleza de un anión radical muy estable con fórmula general Na<sub>n</sub>[C<sub>60</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>]. También se han encontrado estructuras de jaula abierta dentro de los fulleroles (15, 19, 20). Cuando se hacen síntesis de fulleroles por transferencia de fase, la variación de condiciones de reacción, tales como temperatura, pH y presencia de oxígeno, tienen un efecto importante en el grado de hi-

droxilación y en la aparición de otros grupos oxigenados sobre la estructura del fullerol (14, 20). El conocimiento de la estructura y reactividad de los fulleroles es indispensable para lograr un entendimiento, a nivel molecular, de las aplicaciones biológicas y en síntesis de nuevos materiales.

En este estudio se sintetizaron fulleroles por hidrólisis básica del bromofullereno  $C_{60}Br_{24}$ , el cual tiene simetría  $T_h$  y cuya estructura fue determinada por rayos X (22). El objetivo de este trabajo fue comprobar si la estructura se mantiene una vez se ha realizado la sustitución de átomos de bromo por grupos hidroxilo, tal y como lo sugiere la Figura 1.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales e instrumentación

Se utilizó  $C_{60}$  del 99,5% del Southern Chemical Group y resina mixta de intercambio Amberlita tipo  $H^+/OH^-$ , marca ROTH.

Los equipos utilizados para el análisis y la caracterización de compuestos fueron los siguientes: cromatógrafo líquido de

alta eficiencia PACKARD BELL; espectrofotómetro PERKIN ELMER Paragon 500, Serie 1000; espectrómetro UV-VIS PERKIN ELMER Lambda 2S; espectrómetro de RMN BRUKER Avance 400MHZ; equipo MALDI VOYAGER-DE con analizador TOF (con matriz de ácido 2,5-dihidroxibenzoico); equipo de análisis termogravimétrico RHEOMETRIC SCIENTIFIC; equipo de análisis elemental CARLO ERBA, Modelo 1106.

### Síntesis del bromofullereno

#### $C_{60}Br_{24} \cdot Br_2$

Siguiendo la síntesis realizada por Tebbe (22), a 385,5 mg de  $C_{60}$  en un balón de fondo redondo se le adicionaron 4 mL de  $Br_2$  líquido enfriado y se dejó reaccionar durante siete días. Después de este tiempo se evaporó el  $Br_2$  remanente durante una noche a presión atmosférica y luego a alto vacío durante cuatro horas más. El bromofullereno sólido se caracterizó por espectroscopia infrarroja, MALDI-TOF y análisis elemental.

### Síntesis y solubilidad de fulleroles

En un balón de 100 mL que contenía 15 mL de agua desionizada se adicionaron

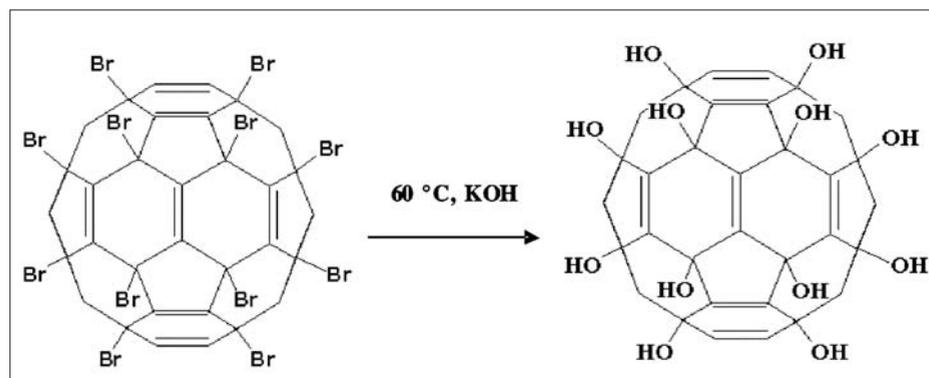


Figura 1. Reacción de sustitución esperada para el  $C_{60}Br_{24}$ .

cantidades conocidas de  $C_{60}Br_{24} \cdot (Br_2)_{1.75}$  y KOH, según se correlaciona en la Tabla 1, y se dejó reaccionar bajo agitación y a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 22 h. Así se obtuvo una solución de color rojo oscuro. Los fulleroles se precipitaron por adición de 80 mL de metanol, obteniéndose un lodo café que fue precipitándose lentamente. Se centrifugó 30 minutos a 2.500 rpm, se retiró el líquido sobrenadante y el sólido se lavó con metanol. Se repitió el proceso de lavado (con 50 mL de metanol) y centrifugación, hasta que el pH del sobrenadante permaneciera constante (en este caso mantuvo un valor de 4). El solvente fue retirado en rotavapor a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose un polvo negro de apariencia cristalina que fue secado a alto vacío durante 4 h. De esta forma se obtuvieron los fulleroles F1 y F2, cuyos rendimientos calculados con respecto a  $C_{60}(OH)_{24}$  se muestran en la Tabla 1.

El fullerol F1 se caracterizó por espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas MALDI-TOF y análisis elemental. El fullerol F2 se caracterizó por espectroscopia infrarroja, MALDI-TOF, análisis térmico (DSC y TGA) y análisis elemental.

### Intercambio iónico de fulleroles

Una solución hecha con 80 mg de fullerol F1 en 200 mL de agua desionizada, se pasó por una columna empacada con 30 g

de resina mixta de intercambio Amberlita tipo  $H^+/OH^-$ , conservando un flujo de 2 mL/min hasta que el eluido se tornara incoloro. La solución resultante se pasó por una nueva columna de las mismas características, y finalmente se precipitó y lavó con metanol y se secó el sólido a alto vacío, realizando el mismo procedimiento hecho para la obtención inicial de fulleroles. Se obtuvo un polvo negro cristalino (F1R). Este se caracterizó por espectroscopia infrarroja y UV-Visible,  $^1H$ -RMN, análisis térmico (DSC y TGA) y análisis elemental. A la muestra se le tomó un espectro de  $^1H$ -RMN en DMSO- $d_6$ , luego se le adicionaron dos gotas de  $D_2O$  y se volvió a registrar el espectro.

### Estudio de pureza de fulleroles por cromatografía

Para los fulleroles F1 y F2 se probaron varios sistemas cromatográficos en capa fina (CCF) utilizando fase normal (sílica) y fase reversa (RP-18). La polaridad de la fase móvil se varió considerablemente realizando varias mezclas binarias y ternarias entre los siguientes solventes: benceno, o-diclorobenceno, diclorometano, cloroformo, acetato de isopropilo, acetato de etilo, piridina, n-butanol, n-propanol, metiletilcetona, etanol, alcohol amílico, ácido acético, metanol, acetonitrilo y agua.

Los fulleroles F1, F2 y F1R se analizaron por cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE) utilizando varios sistemas acetonitrilo-agua (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50), una columna de 125 mm x 4 mm LiChrosorb RP-18, un detector UV 254 nm y un flujo de 1,2 mL/min.

**Tabla 1.** Porcentajes de rendimiento para la obtención de fulleroles (24)

Fullerol	Relación moles OH / 10 moles $C_{60}Br_{24} \cdot (Br_2)_{1.75}$	% Rendimiento
F1	109	90,60%
F2	184	94,90%

### Tratamiento ácido-base para fulleroles

Una mezcla de 5 mg de fullerol F2 y 20 mL de HCl 0,5 M se agitó a 60 °C durante 5 h. La solución resultante se precipitó y lavó con metanol, y el sólido resultante se secó a alto vacío. El sólido resultante (F2A) se caracterizó por espectroscopia infrarroja.

Posteriormente el sólido F2A se mezcló con 20 mL de NaOH 2,0 M y se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La suspensión resultante se precipitó y lavó con metanol, y el sólido se secó a alto vacío. El sólido resultante (F2B) se caracterizó por espectroscopia infrarroja.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de bromofullerenos

Se obtuvo un polvo de color naranja claro correspondiente al  $C_{60}Br_{24} \cdot (Br_2)_{1,75}$  (rendimiento: 94,3%), el cual no fue posible solubilizar en ningún solvente orgánico.

#### $C_{60}Br_{24} \cdot (Br_2)_{1,75}$

FTIR (KBr)  $cm^{-1}$ ; bandas muy agudas en: 1242(m), 1115(d), 1048(d), 945(d), 911(m), 847(mf), 774(mf), 750(m), 718(m), 604(d) y  $544cm^{-1}$ (m). Estas bandas coinciden en posición, forma e intensidad con bromofullerenos reportados (22, 23). MALDI-TOF (matriz de ácido 2,5-dihidroxibenzoico) (m/z): 500,32 (100%); 518,27 (90%); 637,33 (33%,  $C_{53}H^+$ ); 647,63 (75%); 648,53 (60%,  $C_{54}^+$ ); 662,45 (50%,  $C_{55}H_2^+$ ); 685,54 (22%,  $C_{57}H^+$ ); 711,51 (86%); 721,10 (38%,  $C_{60}H^+$ ); 737,11 (25%,  $C_{60}OH^+$ ); 768,52 (25%,  $C_{60}O_3^+$ ). Estos picos corresponden a descomposiciones del  $C_{60}$ ,

así como a oxigenaciones y protonaciones generadas en la cámara de ionización.

Análisis elemental calculado para  $C_{60}Br_{24} \cdot Br_2$ : Br, 74,25; C, 25,75. Encontrado: Br, 75,35; C, 24,65.

A partir del análisis elemental se llega a la siguiente fórmula molecular:  $C_{60}Br_{27,5}$ , la cual también podría ser leída como  $C_{60}Br_{24} \cdot (Br_2)_{1,75}$ . Esto concuerda con los reportes de Tebbe et ál. (22) y Djordjevic et ál. (23), en los que se indica la existencia de una o más moléculas de  $Br_2$  atrapadas en el arreglo cristalino del  $C_{60}Br_{24}$ .

### Pureza de fulleroles

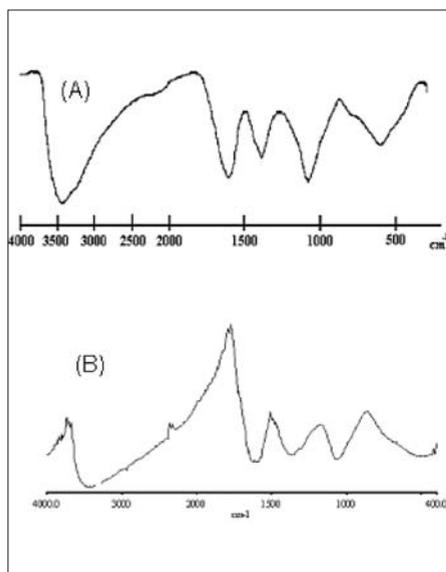
En ninguno de los sistemas probados en CCF, se logró una separación en dos o mas manchas de la original correspondiente al fullerol; se observaron alargamientos de dicha mancha (24).

Algo similar ocurrió en CLAE, en donde sólo se observó un pico con asimetría posterior, con un tiempo de retención entre 0,46 y 0,50 minutos. Estos tiempos bajos pueden explicarse por la escasa afinidad de los fulleroles por una fase estacionaria apolar como la RP-18 y por su gran solubilidad en la fase móvil.

Este comportamiento cromatográfico indica que las muestras obtenidas corresponden a fulleroles puros o a una mezcla de isómeros similares con igual polaridad.

### Caracterización de fulleroles

Los fulleroles obtenidos son ligeramente solubles en acetona, etanol, metanol y THF, y muy solubles en agua y DMSO.



**Figura 2.** Espectros infrarrojos del fullerol. (A) Referencia 16. (B) Fullerol F1.

### Fullerol F1

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3429(mf, O-H), 1586(mf, C=C), 1350(mf, C-O-H), 1061(mf, C-O) y 481(mf, C-O-H) (Figura 2). MALDI-TOF (matriz de ácido 2,5-dihidroxibenzoico) (m/z): 674,65 (21%,  $\text{C}_{56}\text{H}_2^+$ ); 696,62 (56%,  $\text{C}_{58}^+$ ); 719,77 (100%); 721,69 (71%,  $\text{C}_{60}\text{H}^+$ ); 740,76 (55%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})\text{H}_3^+$ ); 768,81 (34%,  $\text{C}_{60}\text{O}_3^+$ ); 784,81 (27%,  $\text{C}_{60}\text{O}_4^+$ ); 804,78 (22%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_4\text{O}^+$ ); 820,76 (18%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_4\text{O}_2$ ); 840,76 (20%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_7\text{H}^+$ ); 856,71 (14%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_8^+$ ); 874,74 (13%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_9\text{H}^+$ ); 890,67 (12%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_{10}^+$ ) y 920,66 (12%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_8\text{O}_4^+$ ).

Análisis elemental calculado para  $\text{K}_5[\text{C}_{60}\text{O}_4(\text{OH})_{21}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : H, 2,19; C, 50,49. Encontrado: H, 2,18; C, 50,94.

### Fullerol F2

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3429(mf, O-H), 1585(mf, C=C), 1375(mf, C-O-H), 1065(mf, C-O) y 450(mf, C-O-H). MALDI-TOF (matriz de ácido 2,5-dihidroxibenzoico) (m/z): 660,86 (6%,  $\text{C}_{55}^+$ ); 672,68 (11%,  $\text{C}_{56}^+$ ); 696,67 (23%,  $\text{C}_{58}^+$ ); 719,68 (100%); 721,64 (58%,  $\text{C}_{60}\text{H}^+$ ); 740,77 (25%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})\text{H}_3^+$ ); 756,76 (17%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_2\text{H}_2^+$ ); 768,75 (14%,  $\text{C}_{60}\text{O}_3^+$ ); 784,76 (12%,  $\text{C}_{60}\text{O}_4^+$ ); 800,73 (10%,  $\text{C}_{60}\text{O}_5^+$ ); 818,68 (8%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_2\text{O}_4^+$ ); 828,74 (9%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_4\text{HK}^+$ ) y 848,73 (7%,  $\text{C}_{60}(\text{OH})_5\text{H}_4\text{K}^+$ ). Análisis elemental calculado para  $\text{K}_4[\text{C}_{60}\text{O}_{12}(\text{OH})_{29}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : H, 2,18; C, 44,59. Encontrado: H, 2,18; C, 44,21.

Los análisis térmicos (DSC y TGA) de este fullerol se muestran en la Figura 3.

### Fullerol FIR

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3166(mf, OH), 1714(mf, C=O), 1611(mf, C=C), 1366(mf, C-O-H), 1065(mf, C-O) y 481 $\text{cm}^{-1}$ (mf, C-O-H). En RMN  $^1\text{H}$  (400MHz, DMSO- $d_6$ ) se ve una banda ancha característica de fulleroles centrada en 3,4 ppm (13-16, 18), que desaparece al adicionar dos gotas de  $\text{D}_2\text{O}$ , y en su lugar aparece una señal aguda con  $\delta$  4,012 ppm correspondiente al DOH y una señal a  $\delta$  4,2 ppm correspondiente a  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 4). El espectro UV-Visible no muestra máximos de absorción, pero tiene una forma asintótica continua que ya ha sido reportada para fulleroles (9).

Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{60}\text{O}(\text{OH})_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : H, 2,78; C, 58,36. Encontrado: H, 2,80; C, 63,52. Los análisis térmicos (DSC y TGA) de este fullerol se muestran en la Figura 5.

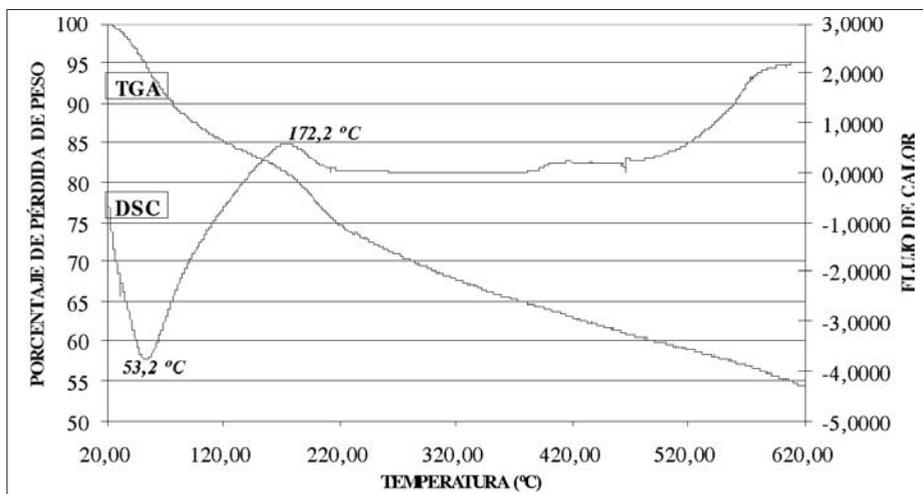


Figura 3. Análisis térmico del fullerol F2.

**Fullerol F2A**

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3424(mf, O-H), 1719(mf, C=O), 1628(mf, C=C), 1383(mf, C-O-H), 1070(mf, C-O) y 458(mf, C-O-H).

**Fullerol F2B**

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3145(mf, O-H), 1693(mf, C=O), 1587(mf, C=C), 1352(mf, C-O-H), 1051(mf, C-O) y 495(mf, C-O-H).

Los fulleroles F1 y F2 no se pueden considerar como equivalentes, ya que fueron sintetizados con diferentes relaciones molares de base y bromofullereno. Por esto su análisis se hace en forma separada, pero en paralelo. Por otro lado, para la interpretación de resultados es importante recalcar que al fullerol F1 se le realizó intercambio iónico (F1R), mientras que al fullerol F2 se le realizó un tratamiento ácido-base posterior (F2A y F2B). Tanto el intercambio iónico como

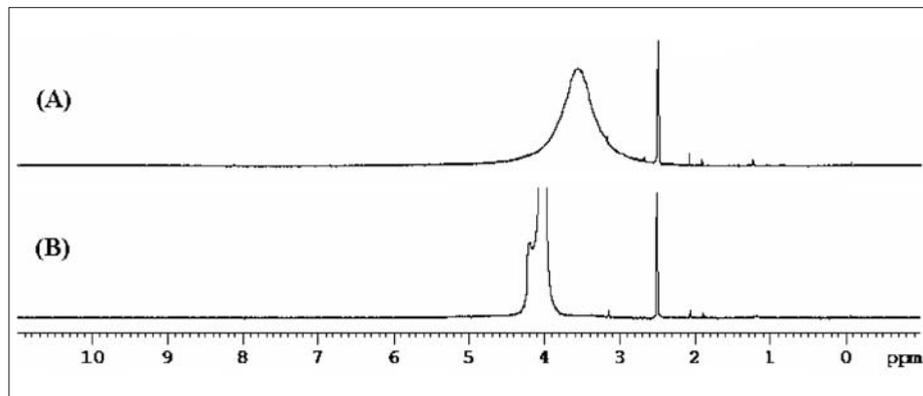


Figura 4. Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz) del fullerol F1R. (A) Tomado en DMSO- $\text{d}_6$ . (B) Tomado en DMSO- $\text{d}_6$  + 2 gotas de  $\text{D}_2\text{O}$ .

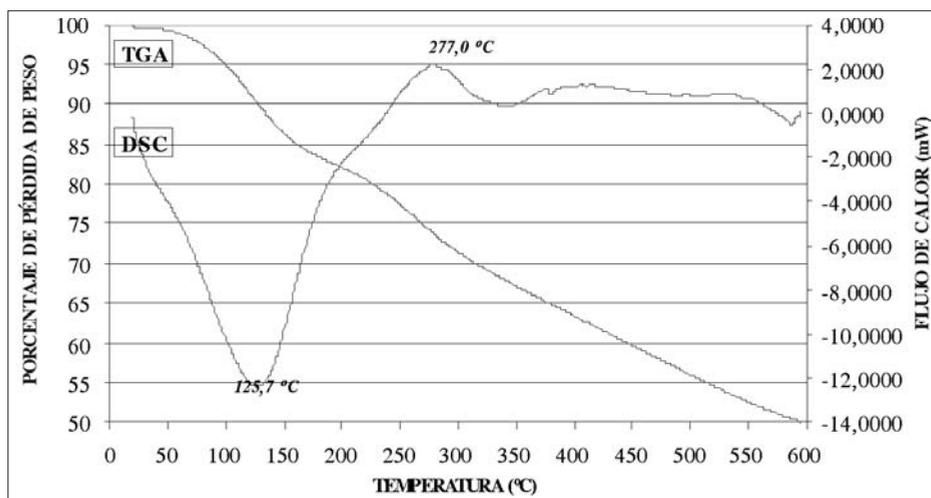


Figura 5. Análisis térmico del fullerol F1R.

el tratamiento ácido son procedimientos en los que se proveen protones, lo cual es importante considerar para estudiar características estructurales de los fulleroles obtenidos (19, 20).

Un método rápido y eficaz para identificar fulleroles es identificar las señales de estiramientos y flexiones en un espectro infrarrojo. Por esto, al comparar la forma y las señales obtenidas para los fulleroles F1 y F2 con los fulleroles reportados (13-21) (ver Figura 2), queda confirmada su naturaleza. Sin embargo, y a pesar del exhaustivo secado que sufrieron las muestras, se observó siempre una convexidad en la señal de estiramiento O-H ( $3429\text{cm}^{-1}$ ) que indica la presencia de agua. Esta dificultad de eliminar las moléculas adsorbidas en la superficie del fullerol ya había sido observada, y por medio de un análisis Karl Fischer se determinaron de 12 a 15 aguas de hidratación en diferentes fulleroles sintetizados (11).

Los espectros IR de los fulleroles F1R y F2A muestran una banda alrededor de

$1700\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo. Esto se puede justificar teniendo en cuenta la interacción de los iones  $\text{H}^+$  con el fullerol. Las siguientes son dos hipótesis que justifican dicha banda (19): 1) Debido al  $\text{O}_2$  del aire, el fullerol sintetizado posee un grupo hemicetal que puede convertirse a un grupo carbonilo y a una estructura de jaula abierta por acción del ion  $\text{H}^+$ ; 2) Si dos grupos  $-\text{OH}$  están ubicados en posiciones adyacentes dentro del fullerol, un ion  $\text{H}^+$  podría generar una transposición pinacólica y así aparecería el grupo carbonilo. Realizando un tratamiento básico posterior al intercambio o al tratamiento ácido, es posible distinguir entre estas dos hipótesis, ya que sólo la propuesta del hemicetal es reversible en medio básico. Únicamente se realizó este tratamiento al fullerol F2A, y en efecto se observa que desaparece la banda ubicada en  $1719\text{cm}^{-1}$ , pero en su lugar aparece una banda de mediana intensidad ubicada en  $1693\text{cm}^{-1}$ . Esto se puede deber a que luego de transformarse la estructura carbonílica en hemicetálica por el medio bá-

sico, se haya generado otro grupo carbonilo por medio de una tautomería ceto-enol. (20). Esta es posible gracias a la distensión generada al abrir un anillo de cinco miembros, lo que también tendría como consecuencia la formación de un enlace C-H fullerénico. El que la señal de estiramiento C-H no se observe en el espectro IR del fullerol F2B, se puede deber a que la señal es de baja intensidad y estaría solapada por la señal de estiramiento O-H. Con esto se descarta la posibilidad de la transposición pinacólica para el fullerol F2, pero no para el fullerol F1, dado que al fullerol F1R no se le realizó tratamiento básico.

En el TGA del fullerol F2 (Figura 3), se observa una disminución paulatina de masa con dos fluctuaciones en 53,2 °C y 172,2 °C. En la primera fluctuación viene asociado un pico endotérmico en el diagrama DSC, que no concuerda con el pico reportado para la deshidroxilación de fulleroles a 165,7 °C (25). Es probable que este pico se deba a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas sobre el fullerol. El segundo pico en el diagrama DSC es exotérmico y se puede deber a la distensión de las estructuras de fullerenos al perder algunos grupos hemicetales en forma de CO<sub>2</sub> o CO (19).

El análisis térmico del fullerol F1R muestra una forma general similar a la del fullerol F2 (Figura 5), pero los picos DSC están centrados a temperaturas superiores (125,7 °C y 277 °C). El segundo pico puede explicarse del mismo modo que para el fullerol F2, y el primero puede corresponder a la deshidroxilación; pero es muy probable que también tenga asociada la pérdida de aguas de hidratación. El que este compuesto sí presente la banda de

deshidroxilación sólo puede ser explicado por el intercambio iónico: el fullerol F2 puede estar en forma de alcóxido de potasio, por lo que una deshidroxilación sería imposible, o tal vez haya una combinación de grupos alcóxido e hidroxilo, de modo tal que estos últimos estén tan estabilizados como para no observar un pico correspondiente a deshidroxilaciones. Debido al intercambio iónico, el fullerol F1R debe estar exclusivamente en forma de polirol, lo cual concuerda con sus espectros característicos de RMN-<sup>1</sup>H y UV.

Los análisis MALDI-TOF muestran hasta 10 hidroxilaciones para el fullerol F1 y 5 para el F2; hasta 4 oxigenaciones para el fullerol F1 y 5 para el F2; y picos correspondientes a descomposiciones de C<sub>60</sub> para los fulleroles F1 y F2. Esta técnica no provee un método confiable para determinar el ion molecular, debido a que la energía del láser de desorción es muy alta para este tipo de compuestos. Estos análisis confirman la existencia conjunta de grupos -OH y otros grupos oxigenados distintos antes del intercambio iónico o el tratamiento ácido.

De los análisis térmicos, IR y MALDI-TOF, puede inferirse que las condiciones de reacción aquí propuestas generaron, ya sea durante o después de la sustitución de bromo en el bromofullereno, grupos hemicetales en los fulleroles F1 y F2; los fulleroles obtenidos pueden tener una estructura iónica de fórmula general K<sub>n</sub>[C<sub>60</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>] (21), pero al pasarlos por una resina de intercambio iónico pasan a tener fórmula C<sub>60</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>, donde los grupos hemicetálicos se han convertido a las correspondientes estructuras carbonílicas de jaula abierta (19).

Correlacionando experimentos DSC y TGA de fulleroles, Goswami (25) encontró que la pérdida de masa entre 150 y 570 °C corresponde a deshidroxilaciones, y la masa residual a temperaturas superiores de 570 °C corresponde al C<sub>60</sub>. Con esto calculó el número de grupos -OH para varios fulleroles. Asumiendo que las pérdidas de masa a temperaturas inferiores a 150 °C corresponden a la eliminación de agua adsorbida, pueden calcularse las aguas de hidratación sobre el C<sub>60</sub>. Para el fullerol F1R se pueden calcular ambos: 29 grupos -OH y 11 aguas de hidratación. Dada la presencia de iones potasio, no se podría aplicar dicho cálculo para el fullerol F2, ya que algunos grupos -OH pueden encontrarse como alcóxidos de potasio, y además no se podría asumir que la masa residual por encima de 570 °C corresponde únicamente a carbono. Por otro lado, debido a la presencia de grupos hemicetálicos, el cálculo debe considerarse como una aproximación para ambos compuestos.

Si se parte de que los fulleroles obtenidos tienen la fórmula C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>, los porcentajes de los análisis elementales estarían muy alejados de lo esperado. Pero si se considera otros grupos oxigenados, iones potasio y aguas de hidratación, se encontró que para el fullerol F1 habría una coincidencia con la fórmula K<sub>n</sub>[C<sub>60</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>].mH<sub>2</sub>O, con  $n = 5$ ,  $x = 4-5$ ,  $y = 19-21$  y  $m = 5-6$ ; pero en especial con la fórmula K<sub>5</sub>[C<sub>60</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>21</sub>].5H<sub>2</sub>O, lo cual concuerda con los resultados obtenidos de los análisis térmicos, IR, 1H-RMN y MALDI-TOF. Para F2 se encuentra concordancia con la fórmula K<sub>4</sub>[C<sub>60</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>29</sub>].3H<sub>2</sub>O, lo cual indica que en este compuesto se obtuvo una mayor hidroxilación de la esperada, así como una ma-

yor obtención de grupos hemicetal y alcóxido, seguramente por la mayor relación base/bromofullereno que se utilizó en la síntesis. Si se comparan los análisis elementales de F1 y F1R, se observa que el intercambio aumenta el porcentaje de carbono e hidrógeno, lo cual se puede deber respectivamente al retiro de iones K<sup>+</sup> y a las moléculas de agua adsorbidas. Dado que el compuesto F1R proviene del intercambio iónico del fullerol F1, es de esperarse que también contenga un total de 25 grupos oxigenados, de modo que la fórmula que mejor se ajusta es C<sub>60</sub>O(OH)<sub>24</sub>.5H<sub>2</sub>O. Para tener un conocimiento más sólido de los fulleroles obtenidos, en un futuro podría hacerse análisis con espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar la naturaleza y la razón de grupos oxigenados, así como para mejorar el análisis elemental.

De lo anterior se puede concluir que los fulleroles obtenidos poseen una estructura compleja que incluye, además de grupos hidroxilo, grupos hemicetal y naturaleza aniónica, y que el número y las posiciones de los grupos hidroxilos no son iguales a los del bromofullereno a partir del cual se realizó la síntesis. Los grupos alcóxido que se forman originalmente desaparecen con el intercambio iónico o tratamiento ácido, pero estos dan lugar a la formación de grupos carbonilo. Los grupos funcionales diferentes al hidroxilo hacen muy difícil la elucidación estructural exacta de los fulleroles. Para evitar esto y conservar el mismo patrón de los átomos de bromo en el precursor, se recomienda efectuar la reacción en atmósfera inerte y utilizar una menor relación base/bromofullereno, ya que se ha comprobado que el oxígeno desempeña un papel muy importante en la aparición

de estos otros grupos (19), y un gran exceso de base genera productos más hidroxilados y otros grupos funcionales (20).

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de la Universidad Nacional de Colombia (DIB: 20601002505). Por los análisis realizados, un especial agradecimiento a los profesores Alexander Trujillo, Eliseo Avella y Jairo Guerrero, de la Universidad Nacional de Colombia; al profesor Wolfgang Klose, de la Universidad de Kassel, Alemania, y al profesor Luis Echegoyen, de la Universidad de Clemson, Carolina del Sur, USA.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon. *Nature*. 1990. **347**: 354-358.
2. Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes, Chemistry and Reactions*. Germany: Wiley VCH. 2004.
3. Guldi, D. M.; Martin, Nazario. *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*. Netherlands: Kluwer Academia Publishers. 2002.
4. Kadish, K. M.; Ruoff, R. S. Biological Aspects of Fullerenes. En: *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology*. U.S.A.: John Wiley and Sons. 2000. pp. 437-465.
5. Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M. Fullerene Derivatives: an Attractive Tool for Biological Applications. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2003. **38**: 913-923.
6. Wilson, L. J. Medical Applications of Fullerenes and Metallofullerenes. *The Electrochemical Society Interface*. 1999. **8**: 24-28.
7. Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Tseng, S. M.; Wu, J. S.; Hsieh, K-H. Utilization of Polyhydroxylated C<sub>60</sub> as a Molecular Core for the Synthesis of Star-Shaped Polymers. *Synthetic Metals*. 1995. **70**(1-3): 1477-1480.
8. Chiang, L. Y.; Wang L. Y.; Kuo, C. S.; Lin, J. G.; Huang, C. Y. Synthesis of Novel Conducting Elastomers as Polyaniline-Interpenetrated networks of Fullerenol-Polyurethanes. *Synthetic Metals*. 1997. **84**(1-3): 721-724.
9. Goswami, T. H.; Singh, R.; Alam, S.; Mathur, G. N. One-Pot Synthesis of a Novel Water-Soluble Fullerene-Core Starlike Macromolecule via Successive Michael and Nucleophilic Addition Reaction. *Chem. Mater*. 2004. **16**: 2442-2448.
10. Mikawa, M.; Kato, H.; Okumura, M.; Narazaki, M.; Kanazawa Y.; Miwa, N.; Shinohara, H. Paramagnetic Water-Soluble Metallofullerenes Having the Highest Relaxivity for MRI Contrast Agents. *Bioconjugate Chem*. 2001. **12**: 510-514.
11. Kato, H.; Suenaga, K.; Mikawa M.; Okumura, M.; Miwa, N.; Yashiro, A.; Fujimura, H.; Mizuno, A.; Nishida, Y.; Kobayashi, K.; Shinohara, H. Syntheses and EELS Characterization of Water-soluble Mul-

- ti-hydroxyl Gd@C82 Fullerenols. *Chemical Physics Letters*. 2000. **324**: 255-259.
12. Brettreich, M.; Hirsch, A. A Highly Water-Soluble Dendro[60]fullerene. *Tetrahedron Letters*. 1998. **39**: 2731-2734.
13. Chiang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creegan K. Synthesis of Fullerols from an Aqueous Acid Method. *Mat. Res. Soc.* 1992. **270**: 241-247.
14. Li, J.; Takeuchi, A.; Ozawa, M.; Li, X.; Saigo, K.; Kitazawa, K. C<sub>60</sub> Fullerol Formation Catalysed by Quaternary Ammonium Hydroxides. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993. 1784-1785.
15. Arrais, A.; Diana, E. Highly Water Soluble C<sub>60</sub> Derivatives: A New Synthesis. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2003. **11**(1): 35-46.
16. Chiang, L. Y.; Upasani, R. B.; Swirczewski, J. W. Versatile Nitronium Chemistry for C<sub>60</sub> Fullerene Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. **114**: 10154-10157.
17. Cataldo, F. New Developments on the Photochlorination of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerene and Preparation of Fullerene Derivatives: Polyfluorofullerenes and Polyfullerols. *Fullerene Sci. Technol.* 1996. **4**(5): 1041-1059.
18. Mirkov, S. M.; Djordjevic A. N.; Andric, N. L.; Andric, S. A.; Kostic, T. S.; Bogdanovic, G. M.; Vojinovic-Miloradov, M. B.; Kovacevic, R. Z. Nitric Oxide-Scavenging Activity of Polyhydroxylated Fullerene, C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>. *Nitric Oxide, Biology and Chemistry*. 2004. **11**: 201-207.
19. Chiang, L. Y.; Upasani, R. B.; Swirczewski, J. W.; Soled, S. Evidence of Hemiketals Incorporated in the Structure of Fullerols Derived from Aqueous Acid Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. **115**: 5453-5457.
20. Xing, G.; Zhang J.; Zhao, Y.; Tang, J.; Zhang, B.; Gao, X.; Yuan, H.; Qu, L.; Cao, W.; Chai, Z.; Ibrahim, K.; Su, R. Influences of Structural Properties on Stability of Fullerene Derivatives. *J. Phys. Chem. B*. 2004. **108**: 11473-11479.
21. Husebo, L. O.; Sitharaman, B.; Furukawa, K.; Kato, T.; Wilson L. J. Fullerene Derivatives as Stable Radical Anions. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. **126**: 12055-12064.
22. Tebbe, F. N.; Harlow, R. L.; Chase, D. B.; Thorn, D. L.; Campbell, G. C.; Calabrese, J. C.; Herron, N.; Young, R. J.; Wasserman, E. Synthesis and Single-Crystal X-ray Structure of a Highly Symmetrical C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub>. *Science*. 1992. **256**: 822-825.
23. Djordjevic, A.; Vojinovic-Miloradov, M.; Petranovic, N.; Devecerski, A.; Lazar, D.; Ribar, B. Catalytic Preparation and Characterization of C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub>. *Fullerene Sci. Technol.* 1998. **6** (4): 689-694.

24. Gómez, S. Preparación de un derivado del fullereno C<sub>60</sub> soluble en agua (fullerol) a partir de un derivado bromado de C<sub>60</sub>. Trabajo de grado, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. 2005.
25. Goswami, T. H.; Singh, R.; Alam, S.; Mathur, G. N. Thermal analysis: a unique method to estimate the number of substituents in fullerene derivatives. *Thermochimica Acta*. 2004. **419**: 97-104.