

Complejos metálicos de fullerenos

Boris I. Kharisov

Facultad de Ciencias Químicas UANL.

bkhariss@ccr.dsi.uanl.mx

Miguel A. Méndez-Rojas

Departamento de Química y Biología, Universidad de las Américas-Puebla.

mendezm@mail.udlap.mx

RESUMEN

Se presentan las principales técnicas de síntesis de complejos de metales de transición y C_{60} , C_{70} y otros fullerenos mayores. Se presentan las cuatro clases generales de reacciones a través de las cuales pueden obtenerse los complejos metal-fullerenos se discuten también técnicas alternativas tales como la ruta electroquímica, la síntesis en fase gaseosa y el tratamiento con microondas y ultrasonido.

PALABRAS CLAVE

Fullerenos, ligantes, síntesis, complejos.

ABSTRACT

The main techniques for the synthesis of transition metal complexes of C_{60} , C_{70} and higher fullerenes are presented. It is shown that metal-fullerene complexes can be obtained by four general reaction types. The electrochemical route, gas-phase synthesis and treatment with microwaves and ultrasound as non-traditional synthetic techniques are also discussed.

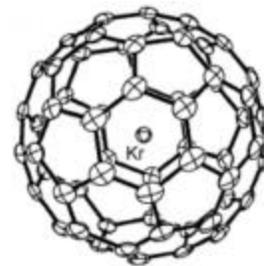
KEYWORDS

Fullerenes, ligands, synthesis, complexes.

INTRODUCCIÓN

El carbono siempre ha sido uno de los elementos químicos más usados por la humanidad a lo largo de su historia. Desde hace muchos años se conocen tres formas alotrópicas del carbono, tales como el grafito, el diamante, así como el hollín, que es producido durante la combustión incompleta del carbón natural o de hidrocarburos. Sin embargo, a pesar de su larga historia, hace menos de 20 años fue descubierta otra forma alotrópica del carbono: el buckminsterfullereno o futboleno, también conocido en general como el fullereno C_{60} , al cual se sumaron posteriormente otros ejemplos. Lo anterior abrió paso a numerosas investigaciones relacionadas a la química de los fullerenos y sus potenciales aplicaciones en la ciencia de los materiales.

En este artículo se describen las propiedades estructurales y las principales técnicas sintéticas empleadas en la obtención de complejos metálicos entre algunos fullerenos y metales de transición.



ESTRUCTURA

El C_{60} , como una molécula estable y única, fue inicialmente identificado en 1985.¹ Pocos años después estuvieron disponibles a los químicos, en cantidades útiles, otros fullerenos como, son el C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} .² La mayoría de los estudios sobre la química de los fullerenos han sido sobre el C_{60} , el cual es la especie más abundante formada durante el proceso de generación de fullerenos por vaporización de grafito en un arco eléctrico, un proceso ampliamente empleado. Además del C_{60} , este proceso produce cantidades significativas de fullerenos de orden mayor, de los cuales el C_{70} es la segunda especie en abundancia. Se forman cantidades aislables de C_{76} , C_{78} , y C_{84} (figura 1) junto con otros fullerenos mayores, en menor concentración. Fullerenos mayores que el C_{74} pueden existir en varias formas isoméricas (por ejemplo, 2 isómeros para el C_{76} , 5 para el C_{78} , 7 para el C_{80} , 9 para el C_{82} , 24 para el C_{84} y 450 para el C_{100}).^{3,4}

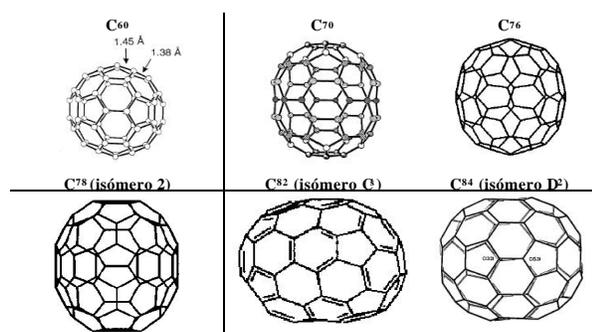


Fig. 1. Estructuras de algunos fullerenos.

Se sabe que las cavidades de los fullerenos pueden alojar una amplia variedad de átomos en su interior: desde metales, los cuales transfieren carga a los carbonos de los fullerenos, hasta átomos altamente reactivos como nitrógeno, los cuales se protegen en el interior de la cavidad, e incluso, átomos muy inertes como los gases nobles. Este último tipo de compuestos ofrece la oportunidad de examinar los efectos de las fuerzas de Van der Waals sobre la jaula de carbonos (figura 2)⁵ y resultan especialmente peculiares porque fueron descritos por vez primera por un investigador mexicano durante su postdoctorado en la Universidad de Yale (Hugo A. Jiménez Vázquez).⁶ La química estructural de los fullerenos y otros compuestos fullerenoides ha sido descrita por Balch.⁷

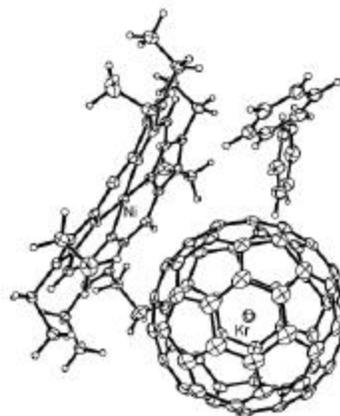


Fig. 2. Perspectiva de la estructura de $(0.09\text{Kr}@C_{60}/0.91C_{60}) \cdot \{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OEP})\} \cdot 2C_6H_6$.

La mayoría de los trabajos sobre complejos metálicos de fullerenos ha involucrado al C_{60} , pero un número sustancial de estudios se han llevado a cabo también con C_{70} . Debido a las limitaciones en disponibilidad de los fullerenos iniciales, sólo en unos pocos casos se han reportado reacciones entre complejos metálicos y fullerenos de orden mayor tales como el C_{76} , el C_{78} , y el C_{84} .² La coordinación directa de centros metálicos a fullerenos, hasta el momento ha conducido casi exclusivamente al aislamiento de compuestos con coordinación tipo h^2 , incluso cuando se adicionan los metales en mayor proporción.² Se ha demostrado⁸ que el C_{60} puede enlazarse a una variedad de cúmulos metálicos por medio de enlaces π tipo η^2 - C_{60} , μ - η^2 : η^2 - C_{60} , y μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 - C_{60} (figura 3), actuando como ligandos donadores de $2e^-$, $4e^-$, y $6e^-$. Los complejos con cúmulos metálicos del tipo μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 - C_{60} muestran una estabilidad electroquímica sorprendente y una comunicación electrónica inusualmente alta entre el C_{60} y los metales componentes de los cúmulos metálicos.

En un estudio teórico sobre la formación de complejos metálicos con enlaces tipo η^5 - y η^6 -con C_{60} y C_{70} ,⁹ se propuso que ciertos fragmentos organometálicos podrían vencer las interacciones desfavorables que surgen de los orbitales π dispersos en los anillos de cinco y seis miembros del C_{60} y del C_{70} formando así los complejos deseados. Cálculos computacionales semiempíricos para una serie de complejos de $C_{60}M_nH_n$ y $C_{70}M_nH_n$ sugirieron que es posible estabilizar complejos η^6 - de C_{60} y C_{70}

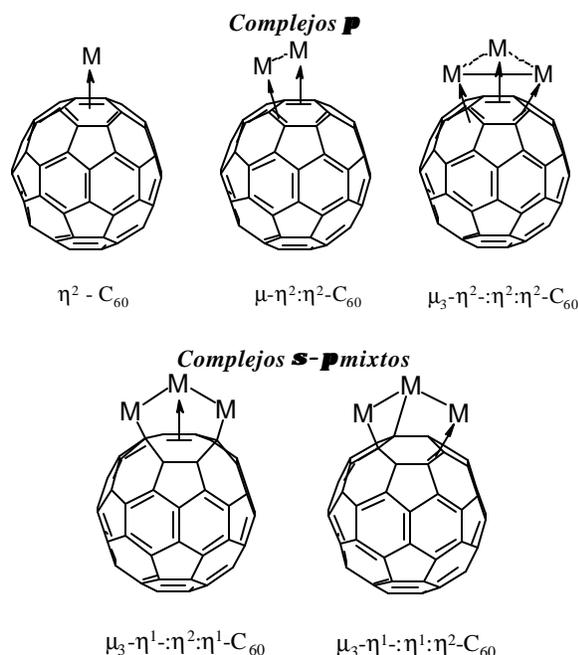


Fig. 3. Modos de enlace en complejos de cúmulos metálicos con C_{60} .⁷

utilizando los fragmentos organometálicos adecuados. Ecuaciones isodésmicas del tipo $C_m H_m M C_n H_n + C_k \rightarrow C_k M C_n H_n + C_m H_m$, donde $k = 60, 70$, $m = 5, 6$, y $n = 3-6$, indican que $C_3 H_3 Co$ y $C_3 H_3 Rh$ son fragmentos ideales para estabilizar complejos de tipo $\eta^6 - C_{60}$. Aunque en comparación los complejos $h^5 -$ son menos favorables, recientemente Nakamura y colaboradores reportaron un método muy eficiente para llevar a cabo la síntesis de complejos con coordinación tipo $\eta^5 -$, obteniéndose un “bucky-ferroceno”, un híbrido entre un ferroceno y un fullereno metálico (figura 4).¹⁰

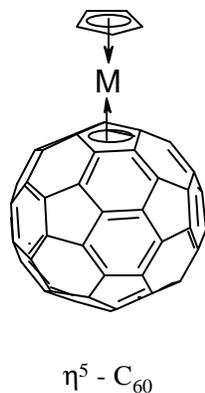


Fig. 4. Modo de enlace $\eta^5 -$ en complejos tipo “bucky-ferroceno”.¹⁰

La capacidad de los fullerenos de actuar como ligantes η^6 en complejos con metales de transición ha sido examinada.¹¹ Las energías para las reacciones de intercambio: $(C_6 H_6)M(CO)_3 + C_n \rightarrow C_n M(CO)_3 + C_6 H_6$; $n = 60, 70, 78, 84$, $M = Cr$; $n = 60, 70$, $M = Mo, W$; $(C_6 H_6)M(C_m H_m) + C_{60} \rightarrow C_{60} M(C_m H_m) + C_6 H_6$, $m = 3$, $M = Co$; $m = 6$, $M = Cr$ fueron estimadas.

SÍNTESIS

La síntesis de complejos metálicos de fullerenos puede llevarse a cabo a través de cuatro clases generales de reacciones que son típicas en la química organometálica clásica:

1. Adición del metal al enlace C-C olefínico en uniones de anillos 6:6 para formar complejos de coordinación tipo η^2 (un ejemplo: el tratamiento de C_{60} con OsO_4 en presencia de piridina (py) produce $C_{60}O_2OsO_2(py)_2$ y $C_{60}\{O_2OsO_2(py)_2\}_2$).
2. Reducción del fullereno para formar la correspondiente sal de fullerido (un ejemplo: la interacción de C_{60} con $\{(\eta^5 - C_5 H_5)Fe^I(\eta^6 - C_6 Me_6)\}$ produce $[(\eta^5 - C_5 H_5)Fe^{II}(\eta^6 - C_6 Me_6)^+](C_{60}^-)$, entre otros productos).
3. Adición de grupos ligantes al fullereno de forma que el centro metálico se una al fullereno a través de algún tipo de grupo puente (un ejemplo: C_{60} en tolueno reacciona con $Fe_2 S_2(CO)_6$ dando $C_{60}S_2Fe_2(CO)_6$).
4. La formación de sólidos en los cuales el fullereno y un complejo metálico co-cristalizan (un ejemplo: se mezclan soluciones de C_{60} o C_{70} con el ferroceno, cristalizándose los aductos $C_{60} \cdot 2\{(\eta^5 - C_5 H_5)_2 Fe\}$ y $C_{70} \cdot 2\{(\eta^5 - C_5 H_5)_2 Fe\}$, respectivamente).²

El último tipo de reacción puede involucrar cierto grado de transferencia de carga entre los componentes individuales. Las técnicas sintéticas para la obtención de complejos metálicos de fullerenos han sido revisadas.^{2,12} En particular, para los complejos organometálicos de los fullerenos,¹² la mayoría de éstos involucran enlaces π , y aparte de los fullerenuros de alquilitio, el área de síntesis de complejos σ no ha sido explorada, habiendo aquí un vasto potencial de exploración. Ejemplos selectos de compuestos sintetizados se presentan en las tablas I a III.

Tabla I. Ejemplos selectos de complejos metal (o no metal)-fullereno C₆₀.

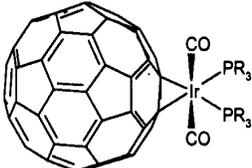
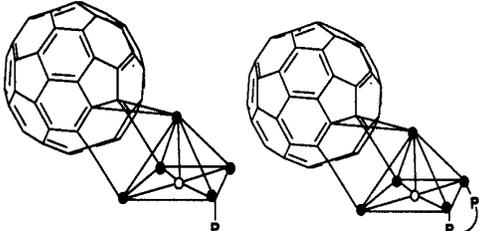
Precursor (complejo metálico, sal, óxido, etc.)	Reactivos, condiciones	Producto	Referencia
Complejo metalacíclico de dihidruro de carboraniliridio [Ir(H) ₂ (<i>o</i> -HCB ₁₀ H ₉ CCH ₂ PPh ₂ -B,P)(PPh ₃)(L)] (L = CO or PPh ₃)	C ₆₀ , reflujo en tolueno en presencia de 2 equivalentes de <i>t</i> -BuNC.	[(η ² -C ₆₀)Ir(<i>o</i> -HCB ₁₀ H ₉ CCH ₂ PPh ₂ -B,P)(<i>t</i> -BuNC) ₂]. El primer ejemplo de un complejo metálico conteniendo dos distintos cúmulos poliédricos (un fullereno y un carborano) como ligantes en la misma esfera de coordinación de un átomo metálico.	26
Ir ₂ (CO) ₂ Cl ₂ (μ-Ph ₂ P(CH ₂) ₇ PPh ₂) ₂	C ₆₀	(η ² -C ₆₀) ₂ Ir ₂ (CO) ₂ Cl ₂ (μ-Ph ₂ P(CH ₂) ₇ PPh ₂) ₂	27
Ir(CO)Cl(PPh ₃) ₂	C ₆₀ en benceno		28
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ ZrHCl	C ₆₀ , benceno	{(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ ZrCl} _n C ₆₀ H _n (n=1-3)	2
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ TaH ₃	C ₆₀ , benceno	(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ TaH(η ² -C ₆₀)	29
Rh ₆ (CO) ₉ (dppm) ₂ (μ ₃ -η ² :η ² :η ² -C ₆₀)	C ₆₀ en clorobenceno en reflujo seguido por tratamiento con CNR (R = CH ₂ C ₆ H ₅) a temperatura ambiente	El primer complejo sandwich de fullereno-metal Rh ₆ (CO) ₅ (dppm) ₂ (CNR)(μ ₃ -η ² :η ² :η ² -C ₆₀) ₂	30
Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄	C ₆₀ Me ₅ K, transmetalación in HMPA al 55°C	Rh(η ⁵ -C ₆₀ Me ₅)(CO) ₂ . Rh está enlazado covalentemente al sistema π-extendido conjugado del ligante C ₆₀ Me ₅ .	31
Complejo de zinc y porfirina sustituida buinuclear (L)	Solución de C ₆₀ en MeCN	L·C ₆₀ . La interacción π se sugiere que ocurre entre la porfirina de Zn y el C ₆₀ .	32
Os ₃ (CO) ₁₁ (NCMe)	C ₆₀	Cúmulo trinuclear de Os ₃ (CO) ₁₁ (η ² -C ₆₀)	33,34
Os ₃ (CO) ₈ (CNR)(μ ₃ -η ² :η ² :η ² -C ₆₀) (R=CH ₂ C ₆ H ₅)	CNR, clorobenceno	Dos compuestos isoméricos de tipo σ-π Os ₃ (CO) ₈ (CNR)(μ ₃ -CNR)(μ ₃ -η ¹ :η ² :η ¹ -C ₆₀).	35,36
Ru ₃ (CO) ₁₂	C ₆₀	Ru ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -η ² :η ² :η ² -C ₆₀) (soluble), y "Ru ₃ C ₆₀ " (insoluble)	37,38
Ru ₅ C(CO) ₁₅	C ₆₀ , clorobenceno; posterior adición de PPh ₃ o dppe	Cúmulos pentanucleares de Ru ₅ C(CO) ₁₁ (PPh ₃)(μ ₃ -η ² :η ² :η ² -C ₆₀) y Ru ₅ C(CO) ₁₀ (dppe)(μ ₃ -η ² :η ² :η ² -C ₆₀)	39,40
Estructura de los complejos obtenidos:			
			
Fe(CO) ₅	Vaporización en arco de grafito	FeC ₆₀	41
Co ^{II} (OEP) (cobalto(II)octaethylporfirina)	C ₆₀ O	C ₆₀ O ₂ {Co ^{II} (OEP)}·CHCl ₃	2

Tabla I. Continuación. Ejemplos selectos de complejos metal (o no metal)-fullereno C_{60} .

Precursor (complejo metálico, sal, óxido, etc.)	Reactivos, condiciones	Producto	Referencia
Na[Co(CO) ₄]	C_{60}	NaCoC ₆₀ ·3THF	42
CoCp ₂	C_{60} , CS ₂	[(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Co ⁺](C ₆₀)CS ₂	43
Ni ⁺ (fase gas)	C_{60} (vapor)	Ni(C ₆₀) ₂ ⁺	44
M(PR ₃) ₄ (M=Pt, Pd, Ni, R=Et, Ph)	C_{60}	(η^2 -C ₆₀)M(PR ₃) ₂	2
cis-Ar ₂ Pt(PPh ₃) ₂ (Ar = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄ o Ph)	C_{60} en tolueno	(η^2 -C ₆₀)Pt(PPh ₃) ₂	45
Electrolitos poliméricos compuestos de óxido de polietileno (PEO)	Electroreducción de C_{60} ; sales de LiClO ₄ , MCF ₃ SO ₃ (M=Na, K)	M _x C ₆₀ fases (M = Li, Na, K)	46
Un exceso de reactivo organocuproso preparado a partir de PhMgBr (16 equiv) y CuBrSMe ₂ (16 equiv)	Reacción de reactivo organocuproso seguido por inhibición con NH ₄ Cl acuoso	Aducto de pentafenilo C ₆₀ Ph ₅ H el cual fue convertido al correspondiente complejo metálico ciclopentadienilo (η^5 -C ₆₀ Ph ₅)ML _n (ML _n = Li, K, Tl y Cu(PEt ₃)).	47
Ph ₃ PAuCl	C_{60} , tolueno	C ₆₀ ·4{(Ph ₃ P)AuCl}·0.1C ₆ H ₅ CH ₃	48,49
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ or Pt(dba) ₂ (dba = dibencilylidenacetona)	C_{60} , benceno	Polímeros de C ₆₀ M _n	2
S ₈	C_{60} , CS ₂	C ₆₀ (S ₈)(CS ₂)	50,51

Además de las cuatro técnicas principales de síntesis mencionadas, los complejos metálicos de fullerenos puede producirse a través de una *ruta electroquímica*. Así, ha sido reportada¹³ la metalación electroquímica y arilación de C_{60} para producir complejos exohédricos del tipo $C_{60}ML_2$ (M = Pd, Pt; L = Ph₃P). El método se basa en la generación electroquímica de aniones de C_{60}^{2-} y su reacción subsecuente con complejos [M(Ph₃P)₂Cl₂, MCl₂] de metales bivalentes. Las propiedades electroquímicas de los fullerenos y sus derivados en solución han sido revisadas.¹⁴

La síntesis en fase vapor también se usa en la producción de derivados de fullerenos, en particular sales de fullereno con metales de transición y lantánidos, M_xC₆₀ en forma de películas (M = Ag, Au, Al, In, Sn, Pb and Sm).¹⁵ El espectro de absorción UV-IR y el espectro de transmisión de IR del M_xC₆₀ sugieren que ocurre un proceso de transferencia de carga y que se forman enlaces entre los metales y el C_{60} . Los átomos metálicos pueden estar puenteando moléculas de C_{60} formando un polímero lineal o puenteando complejos binucleares para M = Ag, Au, Al, In, Sn y Pb. Para las sales de fullerenos con lantánidos del tipo Sm_xC₆₀, los átomos de Sm

podrían estar enlazados a los anillos de cinco miembros de la jaula del C_{60} y complejos de Sm_xC₆₀, estructuralmente similares al ferroceno, podrían estar formándose.

Una generalización de la técnica de vapor metálico ha sido discutida en la referencia². Los vapores metálicos fueron obtenidos por desorción laser del metal en el interior de una celda de condensación y combinados con fullereno vaporizado proveniente de un horno calentado por resistencias eléctricas. La reacción en la mezcla fue inhibida por helio a baja presión y analizada empleando espectrometría de masas de tiempo de vuelo. Se hizo énfasis en el hecho de que este estudio por espectrometría de masas fue uno de los primeros en demostrar que los fullerenos son capaces de enlazarse a iones metálicos de transición. En particular, las reacciones en fase gaseosa entre un arreglo de cúmulos iónicos de carbono, C_n⁺, y Fe(CO)₅ demostraron que el C₆₀⁺ y el C₇₀⁺ muestran reactividades únicas las cuales llevaron a la abundante formación de iones C₆₀Fe(CO)₄⁺ y C₇₀Fe(CO)₄⁺. A través de disociaciones inducidas por colisiones de C₆₀Fe(CO)₄⁺ se puede llegar a formar C₆₀Fe(CO)_n⁺ (n = 3, 2, 1, 0) mientras que reacciones secundarias de C₆₀Fe(CO)₄⁺ con Fe(CO)₅

Tabla 2. Ejemplos selectos de complejos metal (o no metal)-fullereno C_{70} .

Precursor (complejo metálico, sal, óxido, etc.)	Reactivos, condiciones	Producto	Referencia
<i>Metal - fullereno C_{70}</i>			
Soluciones de $Pd(PPh_3)_4$ o ferroceno	C_{70}	Café oscuro $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2CH_2Cl_2$ o negro metálico $C_{70} \cdot 2\{(\eta^5-C_5H_5)_2Fe\}$	52
$S_2Fe_2(CO)_6$	C_{70}	$C_{70}\{S_2Fe_2(CO)_6\}_n$ (n=1-4)	2
S_8	C_{70}, CS_2	$C_{70}\{S_8\}_6$	50,51
$Co^{II}(OEP)$ (cobalto(II)octaetilporfirina)	C_{70}	$C_{70} \cdot \{Co^{II}(OEP)\} \cdot C_6H_6 \cdot CHCl_3$	2
$Ru_3(CO)_{12}$	C_{70}	$Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2-C_{70})$ y $\{Ru_3(CO)_9\}_2(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2-C_{70})$	53
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Mn$	C_{70} , tolueno	$[(\eta^5-C_5Me_5)_2Mn] \cdot 2C_{70}$	54
$(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$	C_{70}	$(C_{70})\{Pt(PPh_3)_2\}_n$ n=1-4	55
ML_2Cl_2 (M = Pd, Pt)	C_{80}, C_{70}	C_nML_2 . Los complejos iniciales son reducidos con C_n^{2-} aniones electroquímicamente generados para producir los complejos cero-valentes correspondientes y fullerenos neutros, los cuales luego reaccionan para producir los complejos deseados C_nML_2 .	56
$Pd(PPh_3)_4$	C_{70}	Café-oscuro $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2CH_2Cl_2$ o negro metálico $C_{70} \cdot 2\{(\eta^5-C_5H_5)_2Fe\}$	52
OsO_4	C_{70} , piridina	$C_{70}\{O_2OsO_2(py)_2\}$	57
$Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$	C_{70} , benceno	$(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2 \cdot 2.5C_6H_6$	58
Iluro de N-metilazometina (L)	Cicloadición al C_{70} , calentamiento con microondas	Varios isómeros de $L \cdot C_{70}$	59
Oxidantes: ácido 3-cloroperoxi benzoico, N-óxido de 4-Me morfolina, óxido de cromo(VI) y Oxone (compuesto de monopersulfato)	C_{70} , aplicación del ultrasonido, temperatura ambiente	$[C_{70}(O)_n]$ (n=1-2). En caso de C_{60} , se forman $[C_{60}(O)_n]$ (n = 1-3)	60,61

Tabla III. Ejemplos selectos de complejos metálicos de fullerenos de orden mayor.

<i>Complejos metálicos de fullerenos de orden mayor</i>			
$Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$	C_{84} , benceno	$(\eta^2-C_{84})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2 \cdot 4C_6H_6$	62
Barras huecas de grafito (6-mm de diámetro) rellenas con CoO (180 mg) y una mezcla de Sc_2O_3 y polvo de grafito (4/96 peso/peso).	Vaporización en el generador de arco de grafito.	$Sc_3N@C_{78}$ que puede ser precursor de $\{Sc_3N@C_{78}\} \cdot Co(OEP) \cdot 1.5(C_6H_6) \cdot 0.3(CHCl_3)$	21,63
Barras de grafito empacadas con 2% Sc_2O_3 /3%, Er_2O_3 /95% polvo de grafito (vaporización).	Bajo flujo dinámico de helio y dinitrógeno	$Er_nSc_{3-n}N@C_{80}$ (n = 0-3). $ErSc_2N@C_{80} \cdot Co^{II}(OEP) \cdot 1.5C_6H_6 \cdot 0.3CHCl_3$, el cuál fue obtenido por difusión de $ErSc_2N@C_{80}$ en benceno en una solución de $Co^{II}(OEP)$ (OEP es el dianión de octaetilporfirina) en cloroformo.	64

forman $C_{60}Fe_2(CO)_8^+$, $C_{60}Fe_3(CO)_8^+$, $C_{60}Fe_3(CO)_9^+$, y $C_{60}Fe_4(CO)_{11}^+$.

Complejos metálicos de C_{60} y C_{70} con una variedad de co-ligantes han sido reportados durante la última década. Entre ellos, algunos complejos de fosfinas como $(h^2-C_{60})[Pt(PPh_3)_2]_8^{16}$ y $h^2-C_{70}Pd(PPh_3)_2$ fueron recientemente descritos. La complejación de buckminsterfullereno C_{60} con metales de transición, en especial complejos del tipo $Mn-C_{60}$, ha sido discutida en la referencia ¹⁸.

En 1999 se reportó en la referencia ¹⁹ un método original para la síntesis de derivados y complejos metálicos con C_{70} al hacerlo reaccionar con reactivos organocuprosos, obteniendo productos como los que se muestran en la figura 5. Los complejos metálicos obtenidos pueden ser empleados como catalizadores para reacciones en química orgánica.

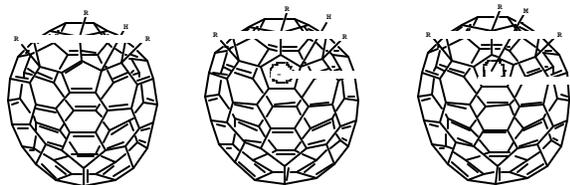


Fig. 5. Derivados y complejos de C_{70} reportados en la referencia ¹⁹. R son grupos alquilo C_{1-10} o grupos alquilo C_{6-14} sustituidos o sin sustituciones, M es un metal del grupo de los alcalinos, de transición o lantánidos.

Los detalles de varias técnicas sintéticas de complejos metálicos de fullerenos fueron descritos en la referencia ²⁰. Una serie de compuestos de fullerenos de orden mayor fue aislada y estructuralmente caracterizada. Así, el fullereno endohédrico $Sc_3N@C_{78}$ y $Sc_3N@C_{78} \times [Co(oep)] \times 1.5C_6H_6 \times 0.3CHCl_3$ (H_2oep = octaetilporfirina),²¹ $Sc_3N@C_{80}-C_{10}H_{12}O_2$ (un cicloaducto Diels-Alder de $Sc_3N@C_{80}$) [22], $Lu_3N@C_{80} \times 5(o-xylene)$, y $Sc_3N@C_{80} \times 5(o-xylene)$ ²³ fueron reportados. Sin embargo, el número de complejos de fullerenos mayores reportados es considerablemente menor en comparación a los derivados metálicos con C_{60} y C_{70} .

COMPLEJOS DE LIGANTES CONTENIENDO FULLERENOS

Los ligantes que contienen fullerenos (figura 6) incluyen moléculas relativamente simples, tales como fullereno-fosfidas, así como algunas otras

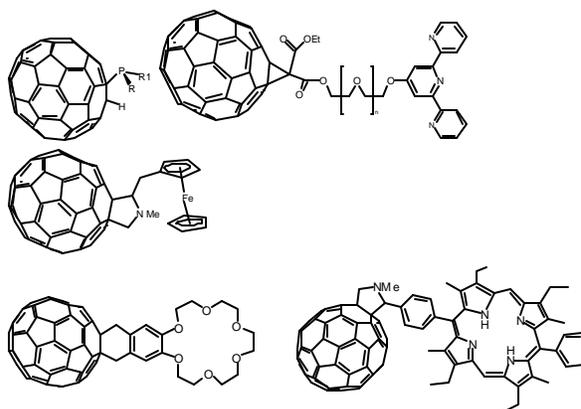


Fig. 6. Algunos ejemplos de ligandos que contienen fullerenos.²

estructuralmente más complejas que incluyen grupos polipiridínicos, metalocenos, éteres corona y porfirinas. La unión de estructuras más complejas se consigue por lo regular a través de ciclopropanaciones con diazometano o a través de la adición de iluro de azometina. Las fullereno-fosfidas se preparan por la adición directa de la fosfida al C_{60} con la protonación posterior del anión formado. Los ligandos polidentados de fósforo pueden ser obtenidos por series de reacciones a partir de $C_{60}(OH)_x$. Por ejemplo $C_{60}(OH)_{12}$ reacciona con $PClPh_2$ formando $C_{60}(OPPh_2)_{12}$ que, a su vez, permite obtener complejos con metales de transición. Así, $C_{60}(OPPh_2)_{12}\{RhCl(CO)_2\}_6\{RhCl(CO)\}_3$ fueron sintetizados a partir de $C_{60}(OPPh_2)_{12}$ y $\{RhCl(CO)_2\}_2$.²

Fullerenos químicamente modificados con grupos olefínicos o acetilénicos pueden actuar como ligandos a través de estas unidades extras. Ejemplos de tales compuestos son $\{2-H,1-(Me_3Si^oC)C_{60}\}Co_2(CO)_6$ y $\{2-H,1-(Me_3Si^oC)C_{60}\}Ni_2(\eta^5-C_5H_5)_2$.

Entre este tipo de complejos, es interesante mencionar la síntesis y caracterización de una díada unida a través de un péptido al C_{60} (figura 7).²⁵ En este trabajo, la síntesis y estudios conformacionales de la díada [Péptido = Aib-Glu(OR)-Ala-Aib-Glu(OR)-Ala; Aib = α -ácido aminoisobutírico; R = $(CH_2CH_2O)_3Me$] es descrita, en la cual una fulleropirrolidina y un complejo de trispiridinruteno (II) (Ru-bpy) se localizan en los extremos terminales C- y N-de un hexapéptido helicoidal, respectivamente.

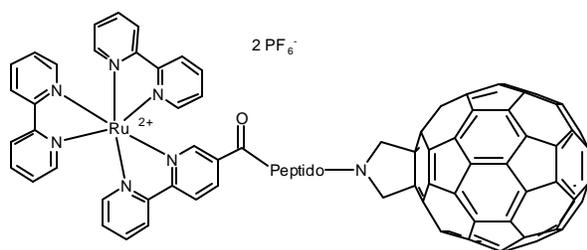


Fig. 7. Una díada unida a un C_{60} a través de un péptido.

GENERALIZACIÓN DE LAS TÉCNICAS SINTÉTICAS APLICADAS

Al analizar los métodos sintéticos de los complejos de fullerenos en varios artículos de revisión y experimentales, se puede concluir que una gran variedad de las técnicas clásicas y de las poco comunes, utilizadas en la química organometálica y de coordinación, se aplican al trabajar con los fullerenos. En particular, las reacciones de adición y “redox”, aplicadas en la obtención de complejos “metal-fullereno”, son muy comunes en la preparación de compuestos organometálicos usuales y no usuales. Además, la habilidad de los fullerenos para co-cristalizarse con un gran número de diferentes moléculas incrementa considerablemente las posibilidades sintéticas en comparación con los compuestos organometálicos comunes.

Sin embargo, desde el punto de vista de los autores, no todas las posibles técnicas sintéticas se han utilizado extensivamente para la obtención de nuevos complejos con fullerenos. En particular, aunque el uso de ultrasonido y microondas han sido aplicados en la preparación de fullerenos y nanotubos de carbono, la mayoría de los investigadores prefieren utilizar las técnicas tradicionales organometálicas en soluciones no acuosas para la obtención de sus complejos metálicos. Al respecto de las reacciones con uso de iones metálicos, producidos por la evaporación de metales elementales, esta técnica se está aplicando frecuentemente a pesar de las dificultades correspondientes (necesidad de alto vacío y equipo especial para la evaporación de metales, entre otras). La técnica electroquímica se utiliza no solamente para la obtención de los compuestos de fullerenos, sino también para la evaluación a fondo de las propiedades de éstos.

Debido a las limitantes de espacio de este manuscrito, sólo los resultados principales de cada técnica sintética reportada han sido presentados en esta breve revisión bibliográfica. Para aquellos interesados en obtener mayor información acerca de la química organometálica de los fullerenos, se recomiendan excelentes artículos de revisión, publicados recientemente en la revista *Chemical Reviews*, así como en otras revistas internacionales.

CONCLUSIONES

El número creciente de publicaciones en el área de compuestos entre los fullerenos y metales de transición, así como en áreas relacionadas a este nuevo alótropo del carbono, como el estudio de los nanotubos de carbono, muestra claramente que en menos de dos décadas los fullerenos C_n han llegado a ser objeto de mucha atención para investigadores que trabajan en nuevos materiales y en la síntesis de nuevos compuestos químicos.

El fullereno más sencillo, C_{60} , ya no se considera un ligando exótico, sino que es actualmente un ligando “regular” en la química de metalo-complejos. Una búsqueda exhaustiva para encontrar nuevas aplicaciones útiles, en particular como catalizadores en varios procesos químicos, está en proceso en laboratorios alrededor del mundo. Se espera que los fullerenos lleguen a establecerse como uno de los modelos principales en el estudio de procesos nanotecnológicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Prof. Alan L. Balch (Universidad de California, USA) por el permiso de reproducir fórmulas estructurales, difundidas en sus publicaciones.

REFERENCIAS

1. Kroto, H.W.; Health, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. *Nature* (1985), 318, 162.
2. Balch, A.L.; Olmstead M.M. *Chem. Rev.* (1998), 98, 2123-2165.
3. Olmstead, M.M.; Hon Man Lee; Stevenson, S.; Dorn, H.C.; Balch, A.L. *Chem. Commun.* (2002), 2688–2689.

4. Fowler, P.W.; Manolopoulos, D.E., *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford, 1995, p. 255.
5. Hon Man Lee; Olmstead, M.M.; Tomohiro Suetsuna; Hidekazu Shimotani; Nita Dragoe; Cross, R.J.; Koichi Kitazawa; Balch, A.L. *Chem. Commun.* (2002), 1352-1353.
6. Saunders, M.; Jimenez-Vazquez, H. A. ; Cross, R. J. ; Poreda, R. J. *Science* (1993) 259, 1428.
7. Balch, A.L. Editors: Kadish, K.M.; Ruoff, R.S. *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology* (2000) 177-223. John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y.
8. Lee, K.; Song, H.; Park, J.T. *Acc. Chem. Res.* (2003), 36(1), 78-86.
9. Jemmis, E.D.; Manoharan, M.; Sharma, P.K. *Organometallics* (2000), 19(10), 1879-1887.
10. Sawamura, M.; Kuninobu, Y.; Toganoh, M.; Matsuo, Y.; Yamanaka, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 9354-9355.
11. Goh, Sor-Koon; Marynick, D.S. *J. Comput. Chemistry* (2001), 22(16), 1881-1886
12. Stephens, A.H.H.; Green, M.L.H. *Adv. Inorg. Chem.* (1997), 44, 1-43.
13. Magdesieva, T.V.; Bashilov, V.V.; Kravchuk, D.N.; Sokolov, V.I.; Butin, K.P. *Russ. J. Electrochem.* (1999), 35(9), 992-999.
14. Winkler, K. *Wiadomosci Chemiczne* (1999), 53(7-8), 479-528.
15. Zhao, Wei; Tang, Jinke; Falster, A.U.; Simmons, W.B., Jr.; Sweany, R.L. *Proceedings - Electrochemical Society* (1996), 96-10 (Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, Vol. 3), 1115-1126.
16. Cheng, Da-Dian; Zhuang, Yan; Wu, Zhen-Yu; Yang, Shi-Yao; Lin, Yong-Sheng; Zhan, Meng-Xiong; Zheng, Lan-Sun. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (1997), 18(8), 1367-1368.
17. Magdesieva, T.V.; Bashilov, V.V.; Kravchuk, D.N.; Petrovskii, P.V.; Sokolov, V.I.; Butin, K.P. *Proceedings - Electrochemical Society* (1997), 97-14 (Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials), 209-220.
18. Ivanova, V.N. *Russ. J. Struct. Chem.* (2000), 41(1), 135-148.
19. Nakamura, Eiichi; Sawamura, Seiya. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.* (1999), 7 pp. Patent JP 98-56571 19980309.
20. Thompson, D.M.; McLeod, J.; Baird, M.C. *Pure Appl. Chem.* (2001), 73(2), 287-289.
21. Olmstead, M.M.; De Bettencourt-Dias, A.; Duchamp, J.C.; Stevenson, S.; Marciu, D.; Dorn, H.C.; Balch, A.L. *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.* (2001), 40(7), 1223-1225.
22. Lee, Hon Man; Olmstead, M.M.; Iezzi, E.; Duchamp, J.C.; Dorn, H.C.; Balch, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124(14), 3494-3495.
23. Stevenson, S.; Lee, Hon Man; Olmstead, M.M.; Kozikowski, C.; Stevenson, P.; Balch, A.L. *Chemistry-A European Journal* (2002), 8(19), 4528-4535.
24. Banim, F.; Cardin, C.J.; Cardin, D.J.; Pistocchi, M.; Todd, A. *J. Phys. Chem. Solids*, (1997), 58, 1919.
25. Bianco, A.; Maggini, M.; Mondini, S.; Polese, A.; Scorrano, G.; Toniolo, C.; Guldi, D.M. *Proceedings - Electrochemical Society* (1998), 98-8 (Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials), 1145-1151.
26. Usatov, A.V.; Martynova, E.V.; Dolgushin, F.M.; Peregudov, A.S.; Antipin, M.Yu.; Novikov, Y.N. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), (10), 2565-2567.
27. Lee, Joong W.; Olmstead, M.M.; Vickery, J.S.; Balch, A.L. *J. Cluster Sci.* (2000), 11(1), 67-77.
28. Balch, A.L.; Catalano, V.J.; Lee, J. W. *Inorg. Chem.* (1991), 30, 3980.
29. Douthwaite, R.E.; Green, M.L.H.; Stephens, A.H. H.; Turner, J.F. *C. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993), 1522.
30. Lee, Kwangyeol; Song, Hyunjoon; Kim, Bongsoo; Park, Joon T.; Park, Sangwoo; Choi, Moon-Gun. *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124(12), 2872-2873.
31. Sawamura, Masaya; Kuninobu, Yoichiro; Nakamura, Eiichi. *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122(49), 12407-12408.
32. Zheng, Jian-Yu; Tashiro, Kentaro; Hirabayashi, Yusuke; Kinbara, Kazushi; Saigo, Kazuhiko; Aida, Takuzo; Sakamoto, Shigeru; Yamaguchi, Kentaro. *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.* (2001), 40(10), 1857-1861.

33. Park, J.T.; Cho, J.-J.; Song, H. *Chem. Commun.* (1995), 15-16.
34. Park, J. T.; Cho J.-J.; Song, H.; Jun, C.-S.; Son, Y.; Kwak, J. *Inorg. Chem.* (1997), 36, 2698-2699.
35. Song, H.; Lee, K.; Lee, C. H.; Park, J. T.; Chang, H. Y.; Choi, M.-G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (2001), 40, 1500-1502.
36. Song, H.; Lee, C.H.; Lee, K.; Park, J.T. *Organometallics*, (2002), 21, 2514-2520.
37. Braun, T.; Wohlers, M.; Belz, T.; Schlogl, R. *Catal. Lett.* (1997), 43, 175.
38. Braun, T.; Wohlers, M.; Belz, T.; Nowitzke, G.; Wortmann, G.; Uchida, Y.; Pfander, N.; Schlogl, R. *Catal. Lett.* (1997), 43, 167.
39. Lee, K.; Hsu, H.-F.; Shapley, J.R. *Organometallics*. (1997), 16, 3876-3877.
40. Lee, K.; Shapley, J. R. *Organometallics*. (1998), 17, 3020-3026.
41. Pradeep, T.; Kulkarni, G.U.; Kannan, K.R.; Guru Row; T.N.; Rao, C.N. R. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, 2272.
42. Patel, D.K.; Thompson, D.M.; Baird, M.C.; Thomson, L.K.; Preston, K.F. *J. Organomet. Chem.* (1997), 546, 607.
43. Balch, A.L.; Lee, J.W.; Noll, B.C.; Olmstead, M.M. In *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Ruoff, R. S., Kadish, K. M., Eds.; Electrochemical Society Proceedings; Pennington, NJ, (1994); Vol. 94-24, p.1231.
44. Huang, Y.; Freiser, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* (1991), 113, 8186.
45. Bashilov, V.V.; Tumanskii, B.L.; Petrovskii, P.V.; Sokolov, V.I. *Russian Chemical Bulletin* (Traducción de *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya*) (1999), 48(3), 570-572.
46. Billaud, D.; Lemont, S.; Ghanbaja, J. *Fullerene Science and Technology* (1996), 4(6), 1119-1154.
47. Sawamura, Masaya; Iikura, Hitoshi; Nakamura, Eiichi. *J. Am. Chem. Soc.* (1996), 118(50), 12850-12851.
48. Fabiaski, R.; Kuchta, *Adv. Mater. Opt. Electron.* (1996), 6, 297.
49. Krol, S.; Lpinski, A.; Graja, A. *Adv. Mater. Opt. Electron.* (1996), 6, 255.
50. Roth, G.; Adlemann, P.; Knitter, R. *Mater. Lett.* (1993), 16, 357.
51. Roth, G.; Adlemann, P. *J. Phys.* (1992), 2, 1541.
52. Olmstead, M.M.; Hao, Leijun; Balch, A.L. *J. Organomet. Chem.* (1999), 578(1-2), 85-90.
53. Hsu, H.-F.; Shapley, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997), 1125.
54. Selegue, J.P.; Dev, S.; Guarr, T.F.; Brill, J. W.; Fegueroa, E. In *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Ruoff, R.S., Eds.; Electrochemical Society Proceedings; Pennington, NJ, 1994; Vol. 94-24, p.1245.
55. Balch, A.L.; Hao, L., Olmstead, M.M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1996), 35, 188.
56. Magdesieva, T.V.; Bashilov, V.V.; Kravchuk, D.N.; Sokolov, V.I.; Butin, K. *Proceedings - Electrochemical Society* (1998), 98-8 (*Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*), 1328-1334.
57. Hawkins, J.M.; Meyer, A.; Solow, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* (1993), 115, 7499.
58. Balch, A.L.; Catalano, V.J.; Lee, J.W.; Olmstead, M.M.; Parkin, S.R. *J. Am. Chem. Soc.* (1991), 113, 8953.
59. Langa, F.; De la Cruz, P.; De la Hoz, A.; Espildora, E; Cossio, F.P.; Lecea, B. *J. Org. Chem.* (2000), 65(8), 2499-2507.
60. Ko, Weon-Bae; Baek, Kyung-Nam. *Ultrasonics* (2002), 39(10), 729-733.
61. Ko, Weon-Bae; Baek, Kyung-Nam. *Physics of the Solid State* (Translation of *Fizika Tverdogo Tela* (Sankt-Peterburg). (2002), 44(3), 424-426.
62. Balch, A.L.; Ginwalla, A.S.; Noll, B.C.; Olmstead, M.M. *J. Am. Chem. Soc.* (1994), 116, 2227.
63. Campanera, J.M.; Bo, C.; Olmstead, M.M.; Balch, A.L.; Poblet, J.M. *J. Phys. Chem. A* (2002), 106(51), 12356-12364.
64. Olmstead, M.M.; de Bettencourt-Dias, A.; Duchamp, J.C.; Stevenson, S.; Dorn, H.C.; Balch, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122(49), 12220-12226.