

Tesi Doctoral

**DISSENY, SÍNTESI I ESTUDI DE MATERIALS
MOLECULARS ORGÀNICS AMB PROPIETATS
ELÈCTRIQUES I MAGNÈTIQUES BASATS EN EL C₆₀ I
DERIVATS DEL TETRATIAFULVALÈ**

Marta Mas Torrent

Laboratori Materials Orgànics
Institut de Ciència de Materials
Març 2002

*Life is what happens to you
while you're busy making other plans.*

John Lennon, "Beautiful Boy"

CONCEPCIÓ ROVIRA ANGULO, Investigador Científic del CSIC de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona.

CERTIFICA

Que Marta Mas Torrent, Llicenciada en Ciències Químiques, ha dut a terme sota la seva direcció el treball que porta per títol “*Disseny, Síntesi i Estudi de Materials Moleculars Orgànics amb Propietats Elèctriques i Magnètiques Basats en el C₆₀ i Derivats del Tetratriafulvalè*”, i que queda recollit en aquesta memòria per a optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signa el present certificat.

Dr. Concepció Rovira

Bellaterra, 5 març del 2002

AGRAÏMENTS

En primer lloc, vull agrair a la Dra. Concepció Rovira per la confiança dipositada en mi, per tot el temps dedicat i per tota la formació que m'ha donat tant a nivell científic com a nivell personal. També agraeixo al Prof. Jaume Veciana per haver-me donat l'oportunitat de treballar en el grup i pels seus innumerables i profitosos consells.

També vull donar les gràcies al Dr. Scott Turner i al Prof. Peter Day del Royal Institution de Londres per haver-me donat l'oportunitat de treballar en el seu laboratori i haver-me dirigit una part d'aquesta Tesi.

Agraeixo a la Dra. Elena Laukhina de Chernogolovka per haver-me també co-dirigit la part de la Tesi de preparació de films conductors, per tot el seu ajut i interès en ensenyar-me.

Al Josep Llacay, a l'Elisabet Ribera i a la Soazig Le Moustarder per tot el treball que van començar i que jo he pogut prendre com a punt de partida.

Agraeixo també a les persones que han col·laborat en la realització d'alguna mesura de caracterització dels compostos que es presenten en aquest treball. Al Dr. Pepe Vidal per les mesures d'EPR, al Dr. Miquel Pons i a la Dra. Maria Antònia Molins pels estudis de HMBC RMN. Al Dr. Klaus Wurst per la resolució de les estructures cristal·lines. Al Prof. Miquel Solà i al Ricard Rodríguez pels càlculs semi-empírics presentats en aquest treball. Al Prof. Volodia Laukhin i a la Vlada Tkacheva per les mesures de conductivitat. Al Dr. Salavat Khasanov i la Dra. Leokadiya Zorina pels espectres de difracció en pols. Al Prof. Manuel Almeida, a l'Helena Alvés i a la Dra. Elsa López per les mesures de magnetisme utilitzant la Balança Faraday i mesures de conductivitat i poder termoelèctric. Al Prof. Jacek Ulanski i al Roman Wojciechowski per la realització dels espectres de Raman. I, finalment, al Prof. Enric Canadell pels càlculs d'estructura de bandes que es presenten en aquest treball.

I ja a nivell més personal, vull donar les gràcies a tots els companys de grup que tant m'han ajudat i amb qui tantes bones estones hem passat. A l'Imma, la meua companya de Tesi que ha sigut com una companya de viatge, amb ella he viscut i compartit els millors i pitjors moments d'aquests quatre anys. Al Dani, per ajudar-me sempre que ho he necessitat i, sobretot, per haver-me sabut escoltar, aconsellar i animar-me. Gràcies als "nens", en Daniel i en Santi, per tots els cafès i els bons moments

compartits i, en definitiva, per la seva amistat. També agrair a la Nora, al David i al Pepe per la seva predisposició sempre en ajudar-nos i per estimular sempre el bon ambient dins del grup. També vull donar les gràcies als meus primers companys o als companys que hem coincidit durant algun temps, l'Elisabet, l'Oriol, el Josep, l'Aarón, la Maria, el Robert, la Laura, l'Aris, la Laure i el Philippe, per tot el que m'han ensenyat. Finalment, als que han entrat al grup més recentment, l'Elba, la Vega, el Xavi, el Jordi i la Maria Muntó, perquè amb tots ells hem sabut formar un grup amb qui poder sortir i passar-ho bé.

També agraeixo a tots els companys del Royal Institution, per les bones estones compartides i per les bones amistats que van sorgir durant la meva estada, gràcies, en especial, a la Christianna.

Finalment vull donar les gràcies als meus pares i germans i al Stefan, per tot el seu ajut i el seu suport incondicional.

Gràcies a tots ells per haver fet possible aquest treball.

ÍNDIX
INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

1. ELS FULLERENS: C₆₀.	5
<i>1.1. LA QUÍMICA DEL C₆₀</i>	7
2. CONDUCTORS I SUPERCONDUCTORS ORGÀNICS. DERIVATS DEL TETRATIAFULVALÈ (TTF).	11
3. OBJECTIUS.	18
REFERÈNCIES.	21

CAPÍTOL 1: Síntesi i caracterització d'un sistema tipus tríada format per dues molècules derivades del tetratiafulvalè i C₆₀.

1. PRECEDENTS	29
2. SÍNTESI DE LA TRÍADA 1	32
<i>2.1. SÍNTESI DEL DERIVAT DE TTF 4</i>	33
<i>2.2. SÍNTESI DE LA TRÍADA 1</i>	37
<i>2.3. CARACTERITZACIÓ DE LA TRÍADA 1</i>	39
3. SEPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DELS REGIOISÒMERS	40
<i>3.1. INTRODUCCIÓ</i>	40
<i>3.2. SEPARACIÓ DELS REGIOISÒMERS PER HPLC</i>	40
<i>3.3. ESPECTROSCÒPIA DE MASSES</i>	43
<i>3.4. CÀLCULS SEMI-EMPÍRICS SOBRE ELS MOMENTS DIPOLARS I CALORS DE FORMACIÓ</i>	44
<i>3.5. ESPECTROSCÒPIA D'UV-VIS</i>	47
<i>3.6. HMBC RMN</i>	49
3.6.1. MONOADDUCTE 17	50
3.6.2. ISÒMER EQUATORIAL	52
3.6.3. ISÒMER TRANS-2	55
<i>3.7. OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE LES ESPÈCIES IÓNICO-RADICALÀRIES DELS ISÒMERS DEL BISADDUCTE 1</i>	57

3.7.1. OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE LES ESPÈCIES CATIÓNICO-RADICALÀRIES DELS ISÒMERS DEL BISADDUCTE 1	58
3.7.2. OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE LES ESPÈCIES ANIÓNICO-RADICALÀRIES DELS ISÒMERS DEL BISADDUCTE 1	61
RESUM	65
REFERÈNCIES	67

CAPÍTOL 2: Sòlids moleculars derivats de donadors tetratiafulvalènics: sals de ió radical.

1. METODOLOGIA DE TREBALL	73
1.1. SÍNTESI DE DONADORS D'ELECTRONS π	73
1.2. ESTUDI DE LES PROPIETATS REDOX DELS DONADORS	75
1.3. SÍNTESI DE SALS DE IÓ RADICAL (SIR)	75
1.4. CARACTERITZACIÓ DE LES SALS DE IÓ RADICAL	76
1.4.1. ESTUDI DE L'ESTRUCTURA ELECTRÒNICA DE BANDES	77
1.4.2. PROPIETATS ÒPTIQUES	79
1.4.3. PROPIETATS DE TRANSPORT	80
1.4.4. PROPIETATS MAGNÈTIQUES	83
1.4.4.1. SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA ESTÀTICA	83
1.4.4.2. RESSONÀNCIA PARAMAGNÈTICA	
ELECTRÒNICA	84
2. SÍNTESI DELS DONADORS	86
2.1. SÍNTESI DE DONADORS D'ELECTRONS π DERIVATS DEL TTF AMB UNA AGRUPACIÓ 3-SULFOLÈ	86
2.2. SÍNTESI DEL DONADOR D'ELECTRONS π TETRAMETIL- TETRATIAFULVALÈ (TM-TTF)	90
2.3. SÍNTESI DEL DONADOR D'ELECTRONS π BISMETILDITIO- TETRATIAFULVALÈ (BMDT-TTF)	91
2.4. SÍNTESI DEL DONADOR D'ELECTRONS π ETILENDITIO- TETRATIAFULVALÈ (EDT-TTF)	91

2.5. SÍNTESI DELS DONADORS D'ELECTRONS π DITIOFÈ-TETRATIAFULVALÈ (DT-TTF) i TIOFÈ-TIODIMETILÈ-TETRATIAFULVALÈ (TTDM-TTF)	92
3. SALS DE IÓ RADICAL AMB ELS DONADORS BMDT-TTF I TM-TTF I ELS ANIONS [Cr(NCS)₄(ISOQUINOLINA)₂]⁻, [Cr(NCS)₆]³⁻ I [Cr(NCSe)₆]³⁻	95
3.1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS	95
3.2. COMPOSTOS DERIVATS DELS DONADORS D'ELECTRONS π BMDT-TTF I TM-TTF AMB EL COMPLEX [Cr(NCS) ₄ (ISOQUINOLINA) ₂] ⁻ , (BMDT-TTF)[Cr(NCS) ₄ (ISOQUINOLINA) ₂] (27) I (TM-TTF)[Cr(NCS) ₄ (ISOQUINOLINA) ₂] (28)	96
3.3. COMPOSTOS DERIVATS DELS DONADORS D'ELECTRONS π BMDT-TTF I TM-TTF AMB HEXACIANOCOMPLEXOS DE Cr(III), (BMDT-TTF) ₄ [Cr(NCS) ₆] (29), (TM-TTF) ₄ [Cr(NCS) ₆]·2CH ₃ CN (30), (TM-TTF) ₄ [Cr(NCSe) ₆]·2CH ₃ CN (31)	103
4. SALS DE IÓ RADICAL AMB ELS ANIONS [M(mnt)₂]ⁿ⁻ (M=Au, Ni, Pt i mnt=MALEONITRILDITIOLAT)	111
4.1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS	111
4.2. COMPOSTOS DERIVATS DEL DONADOR D'ELECTRONS π BMDT-TTF I COMPLEXES DE MALEONITRILDITIOLAT AMB METALLS DE TRANSICIÓ, (BMDT-TTF) ₂₂ M(mnt) ₂ , M=Au (32), Ni (33), Pt (34)	113
4.3. COMPOSTOS DERIVATS DEL DONADOR D'ELECTRONS π EDT-TTF I COMPLEXES DE MALEONITRILDITIOLAT AMB METALLS DE TRANSICIÓ, (EDT-TTF)M(mnt) ₂ , M=Au (35), Ni (36), Pt (37)	123
4.4. COMPOSTOS DERIVATS DEL DONADOR D'ELECTRONS π TTDM-TTF I COMPLEXES DE MALEONITRILDITIOLAT AMB METALLS DE TRANSICIÓ, (TTDM-TTF) ₂ M(mnt) ₂ , M=Au (38), Ni (39), Pt (40)	128
4.5. COMPOSTOS DERIVATS DEL DONADOR D'ELECTRONS π DT-TTF I COMPLEXES D'ISO-MALEONITRILDITIOLAT I CIANODITIOCARBA-MAT, (DT-TTF) ₂ Au(i-mnt) ₂ (41) I (DT-TTF) ₂ Au(cdc) ₂ (42)	135
4.5.1. (DT-TTF) ₂ Au(i-mnt) ₂ (41)	136
4.5.2. (DT-TTF) ₂ Au(cdc) ₂ (42)	142
RESUM	148
REFERÈNCIES	151

CAPÍTOL 3: Films polimèrics bicapa formats per metalls orgànics basats en els donadors BET-TTF i ETEDT-TTF.

1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS	159
2. METODOLOGIA DE TREBALL	161
2.1. PREPARACIÓ DELS FILMS	161
2.2. CARACTERITZACIÓ DELS FILMS	163
2.1.1. CONDUCTIVITAT	163
2.1.2. RAIGS X EN POLS	164
2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG (SEM)	164
2.1.4. PROPIETATS ÒPTIQUES	165
2.1.5. RESSONÀNCIA PAAMAGNÈTICA ELECTRÒNICA	165
3. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE FILMS CONDUCTORS BASATS EN EL DONADOR BET-TTF I L'ANIÓ Br⁻	167
3.1. PROPIETATS DELS CRISTALLS DE LA SIR [BET-TTF] ₂ Br·3H ₂ O (43)	167
3.2. OBTENCIÓ DEL DONADOR π-ELECTRÒNIC BIS(ETILÈTIO)-TETRATIAFULVALÈ (BET-TTF)	169
3.3. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE BL FILMS BASATS EN NANOCRISTALLS DE LA SAL DE [BET-TTF] ₂ Br·3H ₂ O (43)	170
4. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE FILMS CONDUCTORS BASATS EN EL DONADOR ETEDT-TTF I ELS ANIONS I₃⁻, I₂Br⁻ i IBr₂⁻	176
4.1. PROPIETATS DELS CRISTALLS OBTINGUTS A PARTIR DEL DONADOR ETEDT-TTF AMB TRIHALURS	176
4.2. OBTENCIÓ DEL DONADOR π-ELECTRÒNIC ETILÈTIO-ETILÈDITIO-TETRATIAFULVALÈ (ETEDT-TTF)	184
4.3. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE BL FILMS BASATS EN NANOCRISTALLS DE LES SALS [ETEDT-TTF](I ₃) _{0.42} (46a) I [ETEDT-TTF](I _y Br _{3-y}) _{0.42} (48a)	185
RESUM	190
REFERÈNCIES	192
PUBLICACIONS	197

INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

Una de les línies de recerca amb més interès actualment dins del camp dels nous materials és l'estudi de materials moleculars orgànics amb propietats físiques macroscòpiques com ara la conductivitat elèctrica, el magnetisme o les propietats òptiques. El gran interès científic i tecnològic que han despertat aquests materials, degut tant a les seves propietats intrínseques com a la fàcil modulació d'aquestes, afecta a diferents àrees científiques com són la Química, la Física, la Biologia i l'Enginyeria.

Un dels objectius més importants dins d'aquesta ciència és el disseny, síntesi i caracterització de materials moleculars orgànics amb interessants propietats elèctriques que permetin avançar en la comprensió de tots els fenòmens electrònics que es produeixen en aquests compostos. A pesar de que l'any 1.911 McCoy i Moore varen predir que era possible obtenir "metalls orgànics",¹ fins fa poc més de vint anys els fenòmens elèctrics i magnètics eren considerats exclusius dels metalls i dels seus aliatges. Això ha canviat radicalment i, des de la síntesi del primer compost orgànic amb propietats metàl·liques, el complex TTF-TCNQ a l'any 1.972,² s'ha intensificat enormement la recerca de nous materials moleculars conductors i s'han obtingut compostos amb propietats no només conductores sinó també superconductores.³

Per altra banda, la creixent demanda de miniaturització de components per l'electrònica i la computació ha fet que la recerca per trobar molècules que puguin actuar com a components electrònics s'hagi intensificat molt en molt poc temps.

Així, dins l'anomenada "electrònica molecular", s'està fent un gran esforç per l'obtenció de sistemes tipus díada, en els que una mateixa molècula conté dos grups de potencials electroquímics diferents (un donador i un acceptor) separats per un espaiador que es pot considerar com un *cable molecular* (Figura 1). L'interès d'aquests tipus de sistemes es basa en la possible transferència electrònica del fragment donador vers l'acceptor que pot ser induïda tèrmicament, per una diferència de potencial o bé a través d'un impuls lluminós, depenent dels grups acceptor/donador que es facin servir. La

variació de l'espaiador permet estudiar quins són els més adients perquè l'electró es transfereixi d'un costat a l'altra de la molècula, és a dir, quins poden actuar com a *cable molecular*.

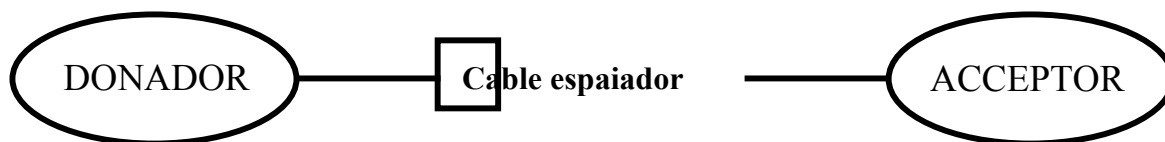


Figura 1 . Esquema d'una díada.

Entre les nombroses famílies de díades i tríades, un dels sistemes que s'està desenvolupant més en els darrers anys és el format per molècules de fullerenes com a acceptors,⁴ encara que també més recentment s'han començat a desenvolupar díades que contenen derivats del tetratíafulvalè (TTF) com a donadors.⁵

El treball d'aquesta Tesi Doctoral es pot dividir bàsicament en dues parts. En primer lloc, s'ha sintetitzat i realitzat un estudi complet d'un sistema tipus tríada basat en una molècula de [60]-fullerè i dues d'un derivat del TTF. La segona part del treball es centra en la síntesi i caracterització de noves sals iónico-radicalàries, formades també per derivats del TTF i diferents tipus d'anions, les quals puguin presentar interessants propietats conductores i/o magnètiques. A més, amb algunes d'aquestes sals s'han preparat films polimèrics conductors amb l'objectiu d'obtenir materials amb potencials aplicacions tecnològiques.

1. ELS FULLERENS: C₆₀

Els fullerenes constitueixen la tercera forma al·lotròpica del carboni després del grafit i del diamant. El 1.985 els grups de Kroto, Curl i Smalley amb l'intent de simular les condicions de nucleació del carboni a l'espai interestel·lar, varen bombardejar grafit amb un làser per tal d'obtenir clústers de carboni. La presència d'un abundant pic de m/z 720 en l'espectre de masses va ser assignat al C₆₀ (*Figura 2*).⁶

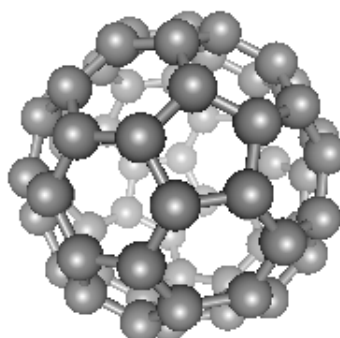


Figura 2. Molècula de C₆₀.

Ja des del seu descobriment el C₆₀ va despertar un gran interès en diferents disciplines degut a la seva particular estructura, però no va ser fins al 1.990, quan Krastchmer i Huffman trobaren un sistema per l'obtenció de quantitats significatives de fullerè basat en la vaporització de grafit en un arc voltaic en atmosfera d'heli,⁷ que es varen obrir les portes a un nou camp dins la Química Tridimensional.

El C₆₀ pertany a la família dels fullerenes, que es poden definir com compostos formats per $20 + 2n$ àtoms de carboni amb una hibridació sp^2 i distribuïts en 12 pentàgons i un nombre variable d'hexàgons tot formant un poliedre tancat i buit (Teorema d'Euler).

Els fullerenes aïllats fins ara compleixen la regla dels pentàgons aïllats, que es basa en que els compostos més estables seran aquells en els que els pentàgons no comparteixin cap aresta.⁸ El primer fullerè en complir la regla és el C₆₀ o [60]-fullerè, i el segon més abundant és el C₇₀.

Entre 70 i 100 àtoms de carboni es troben els anomenats fullerenes superiors que sovint presenten diferents isòmers.⁹ Els membres superiors de la família són els

nanotúbuls, estructures cilíndriques formades per una fulla de grafit plegada sobre sí mateixa formant un cilindre i amb els extrems tancats per una semiesfera de fullerè.¹⁰

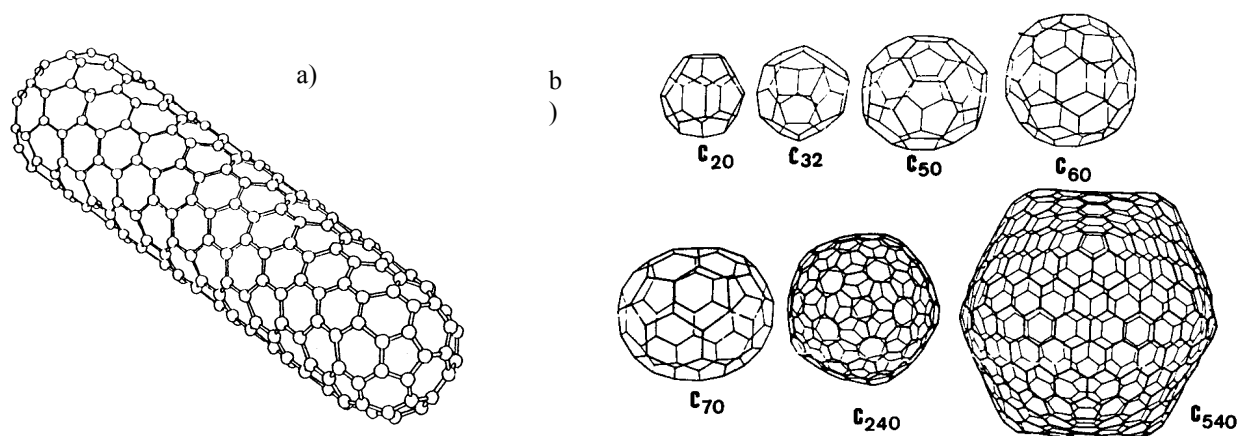


Figura 3. a) Nanotúbul. b) Fullerenes.

El nom de fullerè o buckminsterfullerè donat a aquest tipus de compostos va ser en homenatge a l'arquitecte Buckminster Fuller que prèviament havia dissenyat una cúpula geodèsica formada per hexàgons i pentàgons.

Encara que inicialment es va hipotetitzar que el C₆₀ era una molècula “superaromàtica” i que per tant seria poc reactiva, més endavant es va demostrar que el [60]-fullerè posseeix una estructura poliènica amb tots els dobles enllaços dins dels anells de sis.¹¹ La determinació estructural per raigs-X del C₆₀ i dels seus derivats prova que, malgrat que els 60 àtoms de carboni són equivalents per simetria, existeixen dos tipus d'enllaços: un enllaç “curt” o unió [6,6], situat a les arestes compartides per dos hexàgons (1.39 Å), i un enllaç “llarg” o unió [5,6] corresponent a les arestes que fusionen els hexàgons amb els pentàgons (1.45 Å).¹²

La demanda geomètrica de la caixa esfèrica fa que els dobles enllaços de la molècula es desviïn de la planaritat. Aquesta piramidelitació causa un excés de tensió a la caixa fullerènica i és la responsable de l'alta reactivitat del fullerè, ja que el canvi d'hibridació de sp² a sp³ que acompanya a la majoria de les reaccions comporta una disminució de la tensió d'enllaç.¹³

Les propietats excepcionals que presenta el fullerè junt amb l'interès que ha suscitat la seva simetria icosaèdrica, han fet del C₆₀ la molècula més estudiada en els darrers anys. Aquest estudi unit a les grans expectatives del seu potencial d'aplicació en

campes tan diversos com són la producció industrial de diamants, funcions biològiques o per aplicacions òptiques i bateries,¹⁴ van portar a la concessió del Premi Nobel del 1.996 als descobridors dels fullerenes, Curl, Kroto i Smalley, tan sols 10 anys després del seu descobriment.

Malgrat tot aquest gran interès que hi ha en l'estudi de les propietats del C_{60} , la baixa processabilitat d'aquesta molècula dificulta molt la tasca, ja que és molt poc soluble en la majoria dels dissolvents i forma fàcilment agregats tornant-se inclús més insoluble després de ser tractada amb alguns dissolvents. Aquest gran obstacle pot veure's en part superat amb la funcionalització dels fullerenes. Així, el treball desenvolupat en l'obtenció de derivats de fullerenes ha sigut espectacular i, en pocs anys, ja es coneixen molts derivats d'aquesta molècula, alguns d'ells amb propietats físiques molt interessants com és el superconductor $RbCs_2C_{60}$ ¹⁵ i el ferromagnet (TDAE) C_{60} .¹⁶

1.1. LA QUÍMICA DEL C_{60}

Una de les propietats més interessants del C_{60} és la seva alta afinitat electrònica, ja que presenta un orbital LUMO de baixa energia triplement degenerat que li permet acceptar fins a un màxim de sis electrons. Aquesta predicció teòrica ha sigut confirmada mitjançant la seva voltamperometria cíclica, en la qual s'observen sis ones reversibles de reducció corresponents a un electró cada una (*Figura 4*).¹⁷

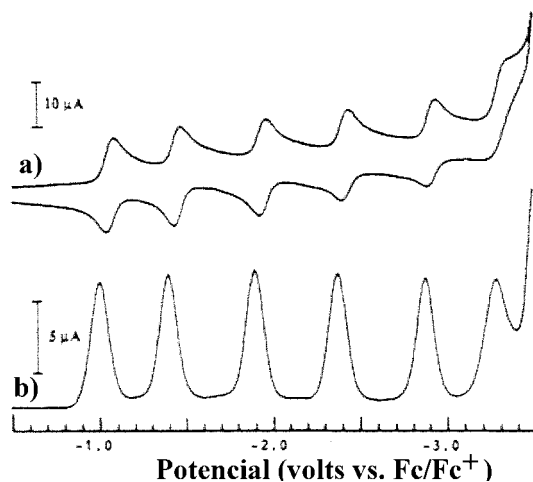


Figura 4. Voltamperograma del C_{60} .

Per altra banda, la localització dels enllaços comentada anteriorment fa que el C_{60} es comporti com un polialquè pobre en electrons exhibint la química habitual dels alquens.

Les principals transformacions químiques que s'han dut a terme sobre el [60]-fullerè es troben representades en la *Figura 5*, de les quals destacarem per la seva especial rellevància les següents:

- a) Química d'inclusió. Es basa en la inclusió de compostos en els intersticis que deixa el fullerè en cristal·litzar. Degut al seu caràcter acceptor, el C_{60} tendeix a cristal·litzar amb molècules donadores donant lloc a complexos de transferència de càrrega.¹⁸
- b) Química endoèdrica. Consisteix en atrapar àtoms en l'interior de la caixa fullerènica. Dins d'aquesta química, hi ha un especial interès en les reaccions de degradació i obertura d'anell.¹⁹⁻²⁰
- c) Química exoèdrica. És la química més estudiada fins ara i fa referència a la unió covalent d'àtoms o molècules a l'exterior de la caixa fullerènica. Les reaccions més importants dins d'aquest grup són les cicloadicions, ja que són molt versàtils i donen cicloadductes generalment estables. La deficiència electrònica del C_{60} el fa un dienòfil ideal per les reaccions Diels-Alder o cicloadicions [4+2],²¹ però també pot donar cicloadicions [3+2],²² [2+2]²³ i [2+1]²⁴ (*Figura 6*). D'aquesta manera, s'han obtingut un gran nombre d'adductes com són les fullererenopirrolidines,²⁵ isoxazolo[60]fullerens,²⁶ derivats del C_{60} -o-quinodimetà,²⁷ alcòxiciclohexanofullerens²⁸ o derivats de C_{60} -quinoxalines i C_{60} -pirazines.²⁹

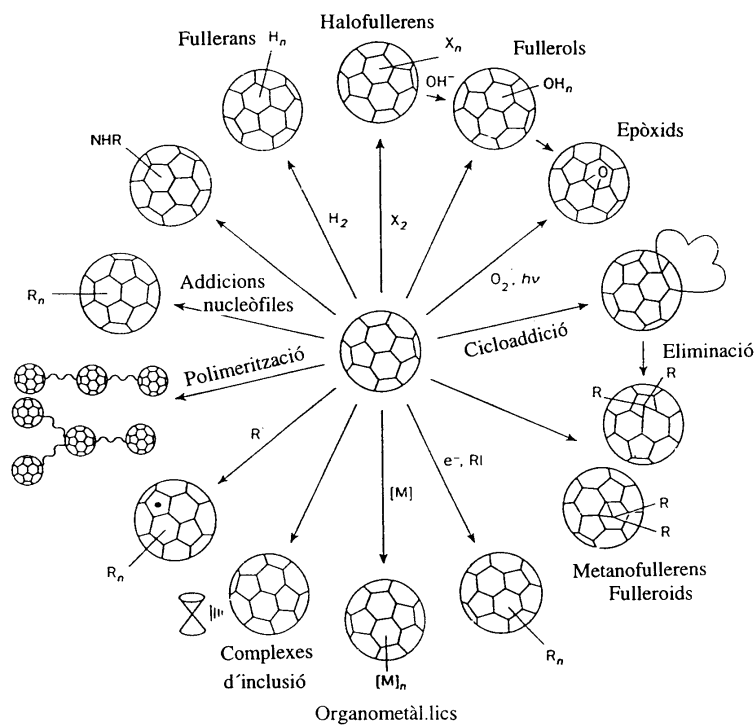


Figura 5. Reactivitat del fullerè.

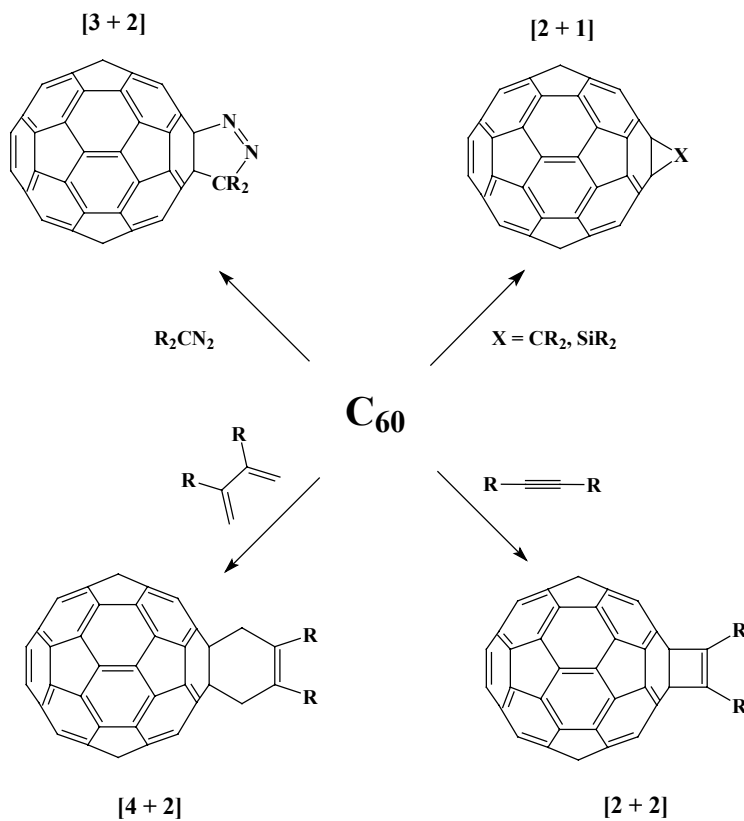


Figura 6. Cicloaddicions al C₆₀.

Encara que el C_{60} té 30 dobles enllaços reactius [6,6], els treballs realitzats per l'obtenció de derivats de fullerenes pràcticament s'han centrat en l'obtenció de monoadductes, és a dir, en la unió d'un únic substituent a la caixa fullerènica. El control de la regioselectivitat en les poliaddicions o la separació dels isòmers que en resulten és un treball tediós i complex i, per això, sovint no se li ha dedicat tanta atenció. No obstant, recentment alguns grups d'investigació han destacat la importància de les addicions múltiples al fullerè ja que pot permetre dissenyar derivats molt útils degut a la seva específica simetria espacial.

Una forma de controlar la regioselectivitat consisteix en utilitzar adductes voluminosos ja que aleshores alguns dels isòmers no es podran formar degut als impediments estèrics.³⁰⁻³¹ Una altra estratègia es basa en la funcionalització dirigida en la que es cicloaddeixen al fullerè dos adductes que estan units entre ells per un pont d'una determinada longitud permetent sols la formació d'un dels isòmers.³²

Aquest nou concepte ha permès la síntesi de bisadductes amb una alta regioselectivitat³³ així com de poliadductes superiors que posseeixen ja siguin propietats amfílques (pel·lícules de Langmuir)^{33a} o un comportament com el dels cristalls líquids.^{33c} A la vegada, el millor control de les poliaddicions ha obert les portes al fullerè a la Química dels Dendrimsers.^{33e-g}

Degut a les remarcables propietats del fullerè com a acceptor comentades anteriorment, s'han addicionat a aquest diferents molècules donadores com són les porfirines,³⁴ amines aromàtiques,³⁵ anilines,³⁶ carotenoids³⁷, ferrocens,³⁸ ftalocianines,³⁹ complexes amb metalls de transició⁴⁰ o derivats del fullerè.⁴¹ En alguns d'aquests compostos s'han descrit transferències electròniques intramoleculares fotoinduïdes. En particular, D. M. Guldi ha estudiat la fotoquímica de diferents adductes basats en el C_{60} i ha observat que les espècies de càrrega separada resultants de la transferència electrònica tenen temps de vida superiors quan hi ha un guany de l'aromaticitat o quan els fragments donadors són plans.⁴² Aquests sistemes són molt interessants per processos de fotosíntesi artificials o dins l'electrònica molecular.⁴³

2. CONDUCTORS I SUPERCONDUCTORS ORGÀNICS. DERIVATS DEL TETRATIAFULVALÈ (TTF).

Ja s'ha comentat breument que des de l'any 1.972 en que es va descobrir el primer metall orgànic⁴ s'han sintetitzat nombrosos compostos orgànics que presenten propietats conductores i superconductores. El fenomen de la superconductivitat en un compost orgànic es va observar per primera vegada en les anomenades sals de Bechgaard l'any 1.980⁴⁴ i, des d'aleshores, s'han sintetitzat més de 50 superconductors orgànics. A la *Figura 7* es mostra l'evolució de les temperatures crítiques dels superconductors orgànics i inorgànics durant les dècades dels 80 i 90.⁴⁵ Encara que de moment els compostos inorgànics presenten superconductivitat a temperatures molt més elevades que els orgànics, en aquests últims compostos la progressió ha estat molt més ràpida.

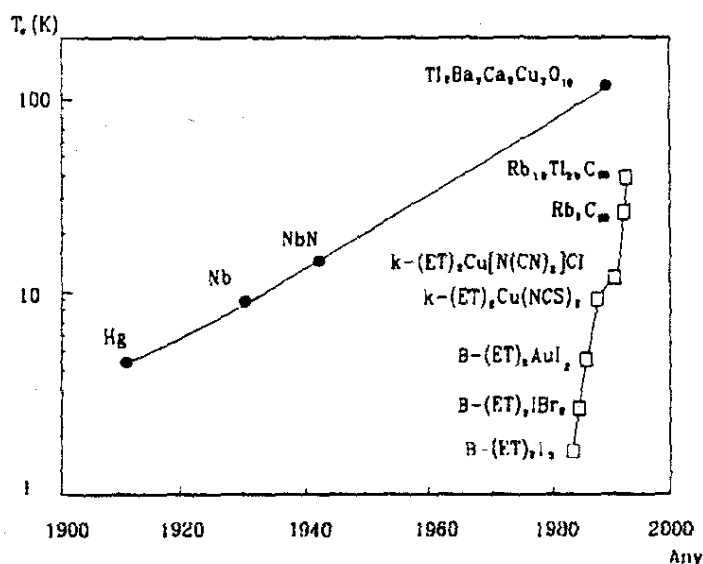


Figura 7. Evolució amb el temps de la T_c dels superconductors orgànics (□) i inorgànics (●).

Recentment, s'han obtingut superconductors orgànics amb una alta temperatura de transició (117 K) comparable a la dels compostos inorgànics, dopant positivament cristalls de C_{60} que inclouen molècules de dissolvent $CHBr_3$.⁴⁶ A més, les millors expectatives preveuen poder arribar a temperatures crítiques de l'ordre de 150 K intentant expandir la distància interplanar i arribant així a T_c 's que competirien amb les que s'obtenen pels òxids de coure superconductors sota pressió.

La majoria dels conductors i superconductors orgànics coneguts estan constituïts per donadors o acceptors π -electrònics i es poden dividir en dues grans famílies:

- Les **sals d'ió radical (SIR)** que estan formades per cations o anions radicals de molècules orgàniques donadores o acceptores d'electrons, i anions o cations inorgànics de capa electrònica tancada, respectivament: D^+X^{3b} o Y^+A^{-47}
- Els **complexes de transferència de càrrega (CTC)**, que estan formats per cations i anions radicals de molècules donadores i acceptores que presenten, respectivament, un potencial de ionització i una afinitat electrònica pròxims permetent una transferència de càrrega del donador al acceptor: D^+A^- . L'exemple més representatiu és l'esmentat TTF-TCNQ.

En aquestes dues famílies de compostos les molècules planes donadores (D) i/o acceptores (A) que disposen d'orbitals π perpendiculars al pla de la molècula cristal·litzen formant apilaments. Les curtes distàncies existents entre molècules adjacents produeixen un solapament d'orbitals i la formació d'una banda d'energia. Segons la distribució de les bandes d'energia el transport elèctric resultant varia i es poden obtenir sòlids moleculars metàl·lics, semiconductors o aïllants (*Figura 8*). Per obtenir un metall molecular s'han d'acomplir bàsicament dues condicions: i) Formació de bandes d'energia. ii) Ocupació parcial de les bandes formades.

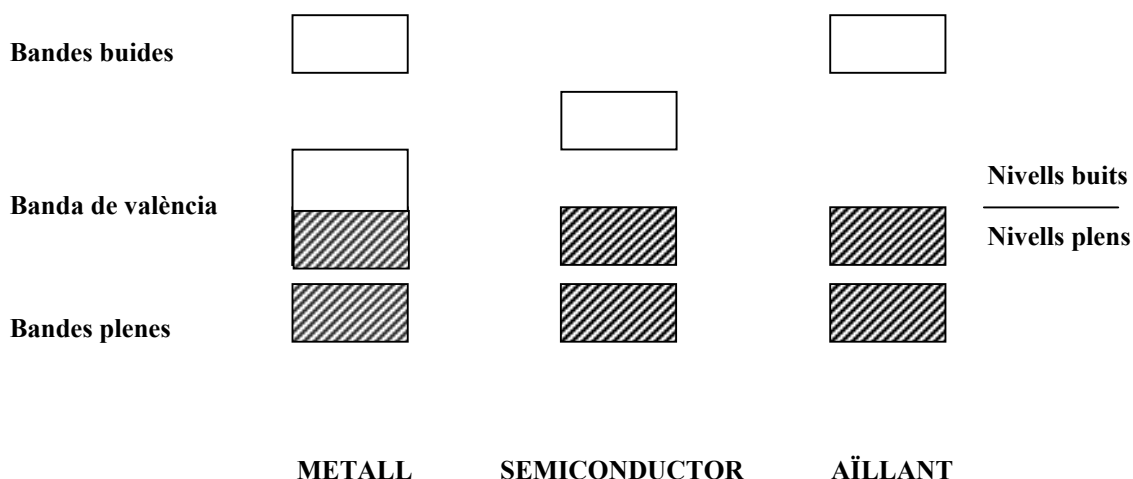


Figura 8. Estructura de bandes de sòlids moleculars.

Els donadors i acceptors π -electrònics més utilitzats deriven, generalment, de molècules planes susceptibles de formar ions radicals estables (Figura 9).^{48,49} L'anió radical del fullerè també ha donat lloc a moltes sals superconductores⁵⁰ que presenten temperatures crítiques més elevades degut a la seva geometria esfèrica que permet la formació de bandes d'energia en les tres direccions de l'espai.

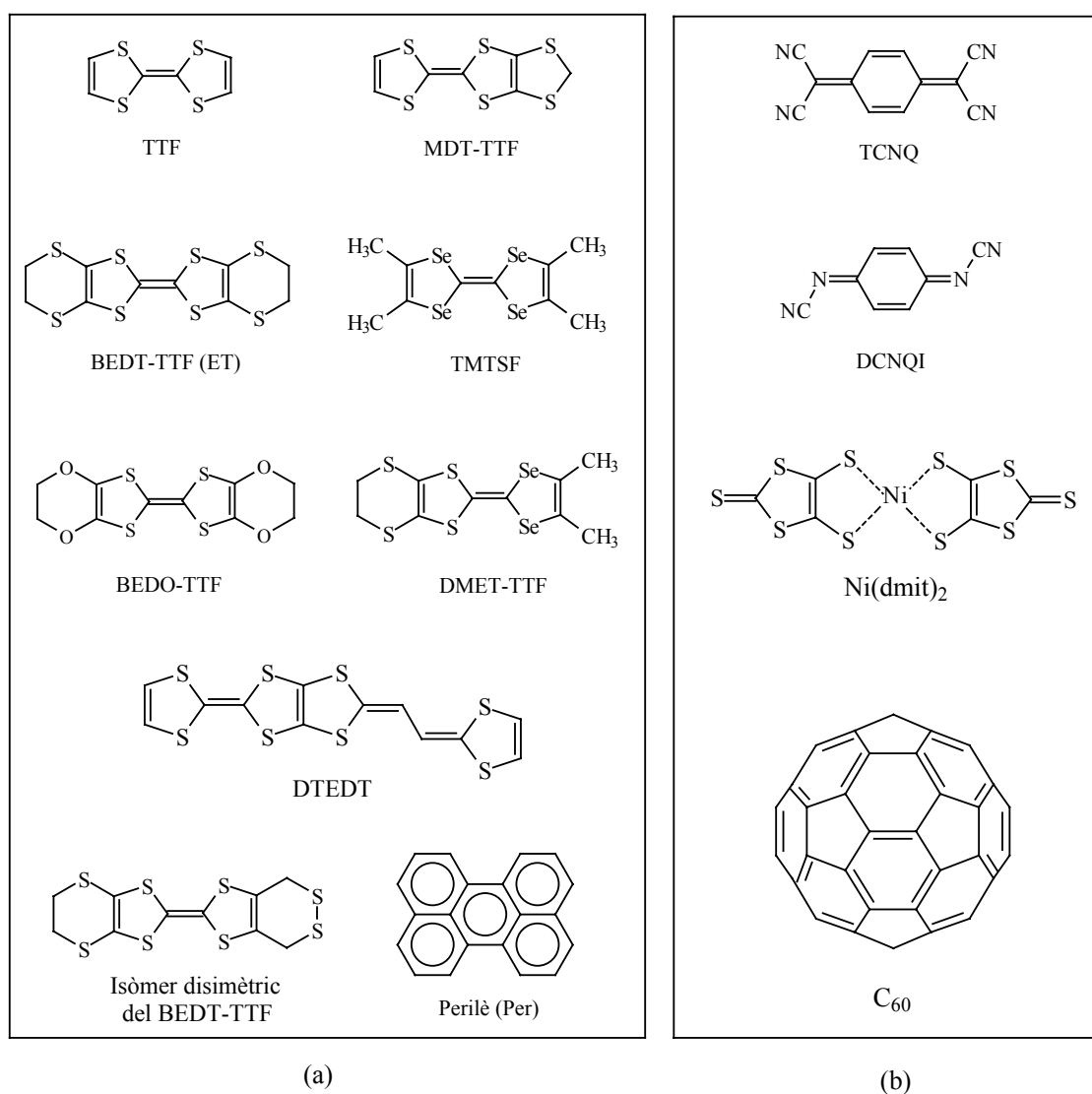


Figura 9. Exemples de molècules donadores (a) i acceptores (b) d'electrons π .

Depenent de com es produeix l'empaquetament de les molècules en el cristall i de quin sigui el grau de transferència electrònica es poden formar diferents estructures de bandes i les propietats elèctriques resultants poden variar des d'aïllants, com el TMTSF-TCNQ,⁵¹ a superconductors, com les sals (TM-TSF)₂ClO₄^{44b} i β -(BEDT-TTF)₂I₃^{3a, 49}. En els CTC i les SIR, les molècules poden ordenar-se formant apilaments

mixtes o segregats, però per a poder formar bandes d'energia és necessari que els apilaments siguin segregats.

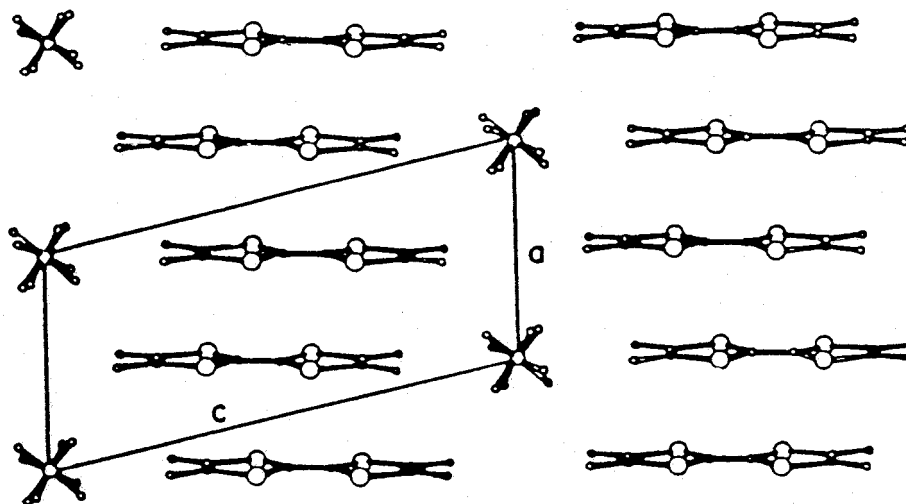


Figura 10. Estructura cristal·lina de la sal superconductora $(TMTSF)_2ClO_4$.

Aquest apilament de les molècules provoca que hi hagi una forta anisotropia i que la conductivitat sigui molt més elevada en la direcció d'apilament, sent pràcticament monodimensional (1D). Per aconseguir conductors bidimensionals (2D), cal que els sòlids presentin interaccions intermoleculars entre les diferents piles. Per això, algunes de les estratègies més utilitzades consisteixen en afegir heteroàtoms exocíclics a la molècula de TTF⁵² o en utilitzar sistemes tipus TTF extesos.⁵³ D'aquesta forma, es poden formar contactes curts del tipus S··S o S··O que donen sòlids amb una elevada conductivitat en les dues direccions en que es produeixen aquests contactes. Un dels donadors que més sals metàl·liques 2D i superconductores ha donat és el BEDT-TTF, que té quatre àtoms de sofre en els substituents del TTF.^{3a,49}

Altres factors importants per entendre les propietats elèctriques en els sòlids moleculars orgànics són les repulsions electròniques intra- i intermoleculars, U i V respectivament, i l'amplada de la banda (W). Per tal que un sistema molecular presenti comportament metàl·lic és necessari que presenti una banda semiplena, però també cal que la repulsió electrònica intramolecular sigui més petita que l'amplada de la banda, $U < W$. En cas contrari, tindrem el que s'anomena aïllants de Mott-Hubbard, en els que els electrons es troben localitzats i, per tant, es comporten com semiconductors. Els

exemples més característics són les SIR d'estequiometria 1:1, les quals tenen una banda semiplena però són semiconductores, o els CTC amb transferència total de càrrega. Per tenir sistemes metàl·lics és doncs necessari obtenir sòlids en què hi hagi molècules de donador (i/o acceptor) carregades i neutres, és a dir, SIR o CTC de valència mixta. D'aquesta manera, la repulsió electrònica intramolecular pot ser més petita que W i els electrons es poden moure a través del sòlid.

La majoria de compostos orgànics metàl·lics experimenten una transició metall-aïllant al disminuir la temperatura.⁵⁴ En molts casos aquesta pèrdua de les propietats conductores està relacionada amb l'esmentat caràcter monodimensional de molts d'aquests compostos que experimenten una distorsió de Peierls. Aquest canvi estructural comporta una dimerització o tetramerització de les molècules en els apilaments, provocant la localització i aparellament dels electrons

Una altra de les causes que poden provocar aquesta transició a un estat aïllant és les fortes repulsions coulombianes entre els electrons de molècules contigües que produeixen la localització de les càrregues sobre aquestes, obtenint-se així un estat paramagnètic o bé un estat fonamental antiferromagnètic.

Finalment, l'ordenament dels anions a baixa temperatura també pot provocar una pèrdua de la periodicitat de la xarxa cristal·lina i, en conseqüència, de les propietats metàl·liques degut a la localització dels electrons.

Si s'aconsegueix suprimir la transició metall-aïllant, els compostos moleculars poden presentar la transició cap a la superconductivitat. Això es pot aconseguir augmentant la dimensionalitat o aplicant pressió (*Figura 11*), ja que aleshores disminueixen les distàncies intermoleculars i augmenta el solapament dels orbitals.

La naturalesa del ió inorgànic en les SIR (forma, mida i geometria) també juga un paper important ja que influeix en l'empaquetament de les molècules orgàniques⁴⁹ i, per tant, en el solapament dels orbitals que és el que dóna lloc a les seves propietats electròniques.⁵⁵ D'altra banda, s'ha observat que les interaccions donador-donador i donador-anió a través d'enllaços C-H i S-H del donador són també importants per entendre les propietats estructurals i electròniques d'aquests compostos.⁵⁶

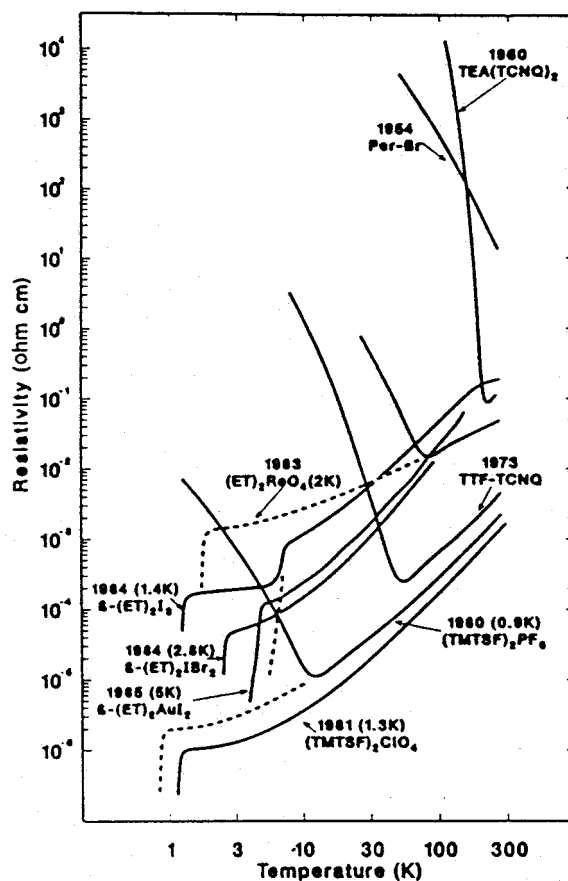


Figura 11. Variació de la resistivitat elèctrica amb la temperatura per algunes sals i complexos de transferència de càrrega a pressió ambiental (—) i a pressió superior a l'ambient (- -).

A més del gran interès que hi ha per obtenir compostos metàl·lics i superconductors, actualment s'estan dedicant molts esforços per l'obtenció de materials que combinin diferents propietats. Com ja s'ha mencionat prèviament, en les sals conductores de tipus D^+X^- es formen apilaments segregats d'anions i cations alternadament. Degut a la clara separació entre els components orgànics i inorgànics, les sals de transferència de càrrega són sistemes molt atractius per intentar combinar les propietats conductores pròpies de la xarxa molecular amb les propietats magnètiques pròpies d'un sòlid inorgànic. Malgrat que el magnetisme i la superconductivitat van estar durant molt temps considerats com termes oposats, avui en dia es coneixen diversos compostos que contenen elements 4f (Ln) en els que aquestes dues propietats coexisteixen. Alguns exemples de superconductors magnètics són les fases de Chevrel LnMo_6S_8 ,⁵⁷ els borats LnRh_4B_4 ⁵⁸ i els cuprats $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.⁵⁹ En el cas dels metalls

orgànics, l'obtenció d'interessants propietats magnètiques simultàniament amb les de transport s'aconsegueix típicament introduint un complex metàl·lic amb electrons *d* desaparellats com a contraanió en les sals iónico-radicalàries (SIR).⁶⁰ Així, el primer superconductor molecular contenint ions amb metalls de transició paramagnètics va ser la sal β'' -[BEDT-TTF]₄[H₃O][Fe(C₂O₄)₃] \cdot C₆H₅CN.⁶¹

3. OBJECTIUS

Tal i com ja s'ha dit prèviament, el treball d'aquesta Tesi es pot dividir en dues parts que inclouen diferents objectius:

- 1) Síntesi i estudi d'un sistema tipus tríada basat en el C₆₀ i derivats del tetratiafulvalè.
- 2) Síntesi i caracterització de noves sals de transferència de càrrega formades per derivats del TTF.

1) Síntesi i estudi d'un sistema tipus tríada basada en C₆₀ i derivats del tetratiafulvalè.

Concretament, en aquest treball, es va plantejar sintetitzar la tríada representada a la *Figura 12* i que està formada per dos grups donadors (TTF) i un acceptor (C₆₀), amb l'objectiu de separar i caracteritzar els diferents regioisòmers formats i estudiar les espècies iónico-radicalàries que se'n deriven: TTF-C₆₀⁻-TTF i TTF-C₆₀-TTF⁺. Es pretenia especialment estudiar els fenòmens de transferència en les espècies de valència mixta TTF-C₆₀-TTF⁺ dels diferents isòmers. En els vuit isòmers possibles la distància entre les dues molècules de TTF en l'esfera és diferent, el que pot permetre veure la influència de l'espaiador en la transferència de l'electró des del TTF neutre, que és donador, al TTF carregat, que és acceptor. D'aquesta manera es podria saber quants fragments del C₆₀ poden actuar com a *cable molecular*.

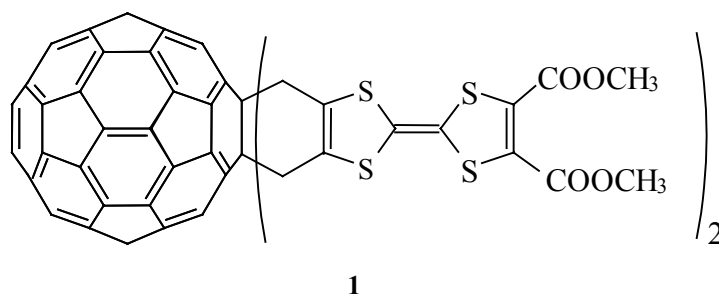


Figura 12. *Triada 1.*

2) Síntesi i caracterització de noves sals de ió radical formades per derivats del TTF.

Per assolir l'objectiu d'aquesta segona part de la Tesi s'ha proposat utilitzar diferents donadors π electrònics derivats del tetratiafulvalè (*Figura 13*) i, a partir d'aquests, obtenir i caracteritzar sals de transferència electrònica.

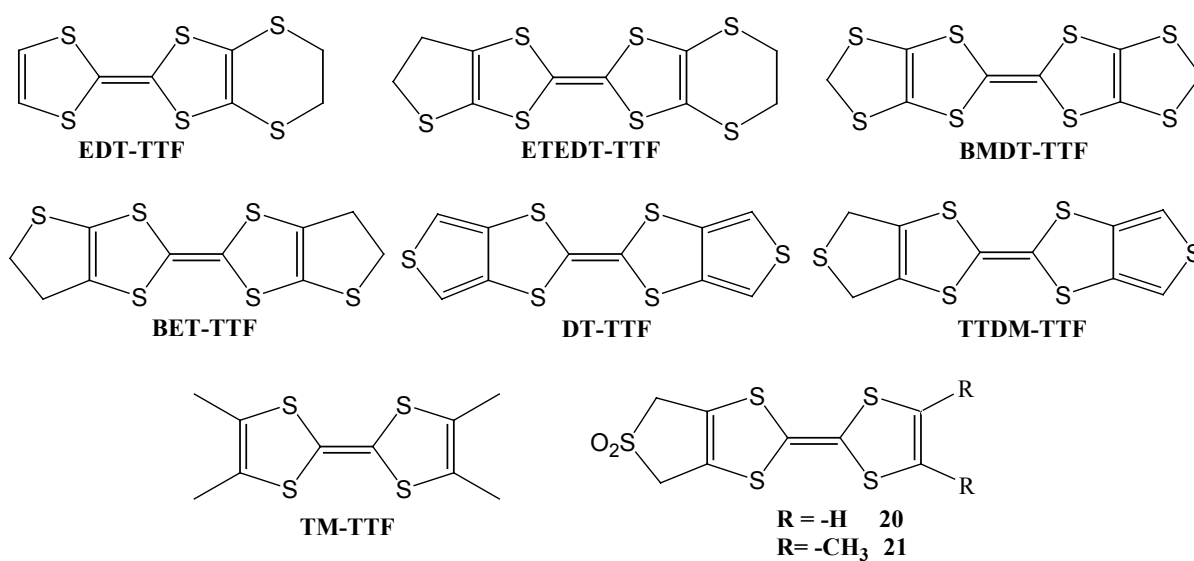


Figura 13. Derivats del TTF sintetitzats.

Bàsicament s'ha plantejat utilitzar dos tipus d'anions com a contraions de les sals buscant diferents finalitats.

i) Complexos metal·lorgànics que contenen metalls de transició:

La finalitat és la preparació de diferents famílies de sals en les que hi hagin electrons localitzats i deslocalitzats i en les que, consegüentment, poden coexistir propietats elèctriques i magnètiques.

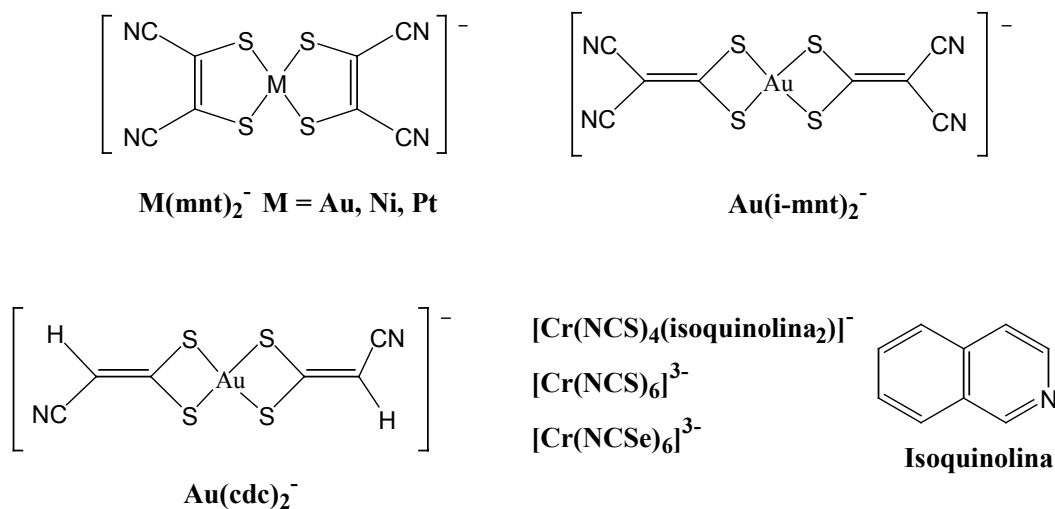


Figura 14. Anions utilitzats que contenen metalls.

ii) Halurs i trihalurs:

La utilització d'aquests tipus d'anions permet no només obtenir monocristalls metàl·lics sinó també la preparació de films polimèrics bicapa (BL films) que combinen les propietats elèctriques dels conductors orgànics amb les avantatjoses propietats pròpies d'una matriu polimèrica.⁶² D'aquesta manera, s'obtenen materials conductors amb potencials aplicacions tecnològiques.

REFERÈNCIES

- (1) Mc Coy, H. N.; Moore, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, *33*, 273.
- (2) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V. V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3372.
- (3) a) Williams, J. M.; Ferrano, J. R.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whango, M. H. *Organic Superconductors Superconductors (Including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties and Theory*; Prentice Hall, New Jersey, **1992**. b) Ishiguro, T.; Yamaji, K.; Saito, G. *Organic Superconductors*, Springer Series in Solid State Sciences, Second Edition, vol. 88, Springer-Verlag, Berlin, **1998**. c) Adam, M.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 439. d) Graja, A. *Low Dimensional Organic Conductors*. World Scientific Publishing, Singapore, **1992**.
- (4) Martín, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I. *Chem. Rev.* **1999**, *98*, 2527.
- (5) Bryce, M. R. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 11.
- (6) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- (7) Krästchmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- (8) Manolopoulos, D. E.; Fowler, P. W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7603.
- (9) a) Diederich, F.; Whetten, R. L. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119. b) Ettl, R.; Chao, I.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Nature* **1991**, *353*, 149.
- (10) a) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 6234. b) Stephens, P. W. *Physics & Chemistry of Fullerenes*; World Scientific Publishing Co.: Singapore, **1993**.
- (11) Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594.
- (12) Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes*; Thieme: New York, **1994**.
- (13) Haddon, R. C. *Science* **1993**, *261*, 1545.
- (14) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 2054.
- (15) Taginaki, K.; Prassides, K. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1515.
- (16) Allemand, P. M.; Khemani, K.; Koch, A.; Wudl, F.; Holczer, K.; Donovan, S.; Grüner, G.; Thomson, J. D. *Science* **1991**, *253*, 301.

(17) Xie, Q.; Pérez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978.

(18) a) Konarev, D. V.; Lyubovskaya, R. N.; Drichko, N. V.; Yudanov, E. I.; Shut'ga, Y. M.; Litvinov, A. L.; Semkin, V. N.; Tarasov, V. B. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 803. b) Tormos, G. V.; Bakker, M. G.; Wang, P.; Lakshmikantham, M. V.; Cava, M. P.; Metzger, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8528. c) Yoshida, Z. I.; Sugimoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *11*, 1573.

(19) a) Suzuki, T.; Maruyama, Y.; Kato, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9606. b) Kubozono, Y.; Maeda, H.; Takabayashi, Y.; Iraoka, K.; Nakai, T.; Kashino, S.; Emura, S.; Ukita, S.; Sogabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6998. c) Cagle, D. W.; Trash, T. P.; Alford, M.; Chibante, L. P. F.; Ehrhardt, G. J.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8043.

(20) hummelen, J. C.; Prato, M.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003.

(21) Bidell, W.; Douthwaite, R. E.; Green, M. L. H.; Stephens, A. H. H.; Turner, J. F. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1614.

(22) Akasaka, T.; Ando, W.; Kobayashi, K.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1036.

(23) Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4271.

(24) Smith, A. B.; Strongin, R. M.; Brard, L.; Furst, G. T.; Romanow, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5829.

(25) Tomberli, V.; Da Ros, T.; Bosi, S.; Prato, M. *Carbon*, **2000**, *38*, 1133.

(26) Langa, F.; De la Cruz, P.; Espilodera, E.; Gonzalez-Cortes, A.; De la Hoz, A.; Lopez-Arza, V. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8675.

(27) a) Segura, J. L.; Martín, N. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3199. b) Manoharan, F.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6132. c) Belik, P.; Gügel, A.; Spickermann, J.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1, 78.

(28) a) An, Y. Z.; Ellis, G. A.; Viado, A. L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6353. b) An, Y. Z.; Anderson, J. L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1993**, *63*, 6807.

(29) Liu, J. H.; Wu, A. T.; Huang, M. H.; Wu, C. W.; Chung, W. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3395.

(30) a) Lu, Q.; Schister, D. I.; Wilson, S. R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4764. b) Wilson, S. R.; Lu, Q. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5707.

- (31) Quian, W.; Rubin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2356. b) Quian, W.; Rubin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3133.
- (32) a) Nierengarten, J. F.; Gramlich, V.; Cardullo, F.; Diedrich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2501. b) Isaacs, L.; Haldimann, R. F.; Diedrich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339. c) Rapenne, G.; Crassous, J.; Collet, A.; Echegoyen, L.; Diedrich, F. *Chem. Commun.* **1999**, 1121. d) Nakamura, Y.; Asami, A.; Inokuma, S.; Ogawa, T.; Kikuyama, M.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2193.
- (33) a) Nierengarten, J. F.; Schall, D.; Nicoud, J. F.; Heinrich, B.; Guillon, D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 5747. b) Nierengarten, J. F.; Felder, D.; Nicoud, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 2747. c) Tirelli, N.; Cardullo, F.; Habicher, T.; Suter, U. W.; Diedrich, F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, *2*, 193. d) Chuard, T.; Deschenaux, R.; Hirsch, A.; Schönberger, H. *Chem. Commun.* **1999**, 2103. e) Armaroli, N.; Bourdon, C.; Felder, D.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Marconi, D.; Nicoud, J. F.; Nierengarten, J. F.; Vivinelli, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3730. f) Nierengarten, J. F.; Felder, D.; Nicoud, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 269. g) Felder, D.; Gallani, J. L.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Nicoud, J. F.; Nierengarten, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 201.
- (34) a) Imahori, H.; Sakata, Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 7, 2527. b) Liddell, P. A.; Sumida, J. P.; Mc Pherson, A. N.; Noss, L.; Seely, G. R.; Clark, K. N.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537. c) Imahori, H.H.; Tamaki, K.; Yamada, H.; Yamada, K.; Sakata, Y.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *Carbon* **2000**, *38*, 1599. d) Guldi, D. M.; Luo, C.; Da Ros, T.; Prato, M.; Dietel, E.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **2000**, 373. e) Cheng, R.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I. *Chem. Commun.* **1999**, 89. f) Liddell, P. A.; Kodis, G.; De la Garza, L.; Bahr, J. L.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *Helvetica Chimica Acta* **2001**, *84*, 2765.
- (35) a) Williams, R. M.; Zwieter, J. M.; Verhoeven, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4093. b) Lawson, J. M.; Oliver, A. M.; Rothenfluh, D. F.; An, Y.-Z.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5032.
- (36) a) Thomas, K. G.; Biju, V.; Guldi, D. M.; Kamat, P. V.; George, M. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8865. b) Kamat, P. V.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Thomas, K. G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 21, 2752.

(37) a) Imahori, H.; Cardoso, S.; Tatman, D.; Lin, S.; Noss, L.; Seely, G. R.; de Silber, J. C.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 1009. b) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.

(38) Maggini, M.; Karlsson, A.; Scorrano, G.; Sandona, G.; Farnia, G.; Prato, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 589. b) Guldi, D. M.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974.

(39) a) Gouloumis, S. G.; Liu, S. G.; Fiedler, A.; Vazquez, P.; Echegoyen, L.; Torres, T. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 19, 3600. b) Sastre, A.; Gouloumis, S. G.; Vazquez, P.; Torres, T.; Doan, V.; Schwartz J.; Wudl, F.; Echegoyen, L.; River, J. *Organic Lett.* **1999**, *1*, 11, 1807.

(40) a) Sariciftci, S. S.; Wudl, F.; Heeger, A. J.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M.; Bourassa, J.; Ford, P. C. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 510. b) Armspach, D.; Constable, E. C.; Diederich, F.; Housecroft, C. E.; Nierengarten, J. F. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 4, 723.

(41) Martín, N.; Perez, I.; Sánchez, L.; Seoane, C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5690.

(42) a) Guldi, D. M.; *Chem. Commun.* **2000**, 321. b) Guldi, D. M.; Gonzalez, S.; Martín, N. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1978. c) Martín, N.; Sanchez, L.; Illescas, B.; Gonzalez, S.; Herranz, M. A.; Guldi, D. M. *Carbon* **2000**, *38*, 1577. d) Guldi, D. M.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M.; Bianco, A.; Toniolo, C. *J. Inf. Rec. Mater.* **1998**, *24*, 33. d) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2189. e) Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C.; Orti, E.; Viruela, P. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1268.

(43) Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1993**, *363*, 685.

(44) a) Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, H. K.; Thorup, N. *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119. b) Bechgaard, K.; Carneiro, K.; Rasmussen, F. B.; Olsen, M.; Rindorf, G.; Jacobsen, C. S.; Pedersen, H. J.; Scott, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2440.

(45) Jérôme, D. *Condensed Matter. News* **1992**, *1*, 11.

(46) Hugosson, H. W.; Jansson, U.; Johansson, B.; Eriksson, O. *Science* **2001**, *293*, 2434.

(47) a) Ballester, L.; Gutiérrez, A.; Jiménez, R.; Perpiñán, M. F. *Polyhedron* **1996**, *15*, 295. b) Cassoux, P.; Valade, L.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Clark, R. A.; Underhill, A. E. *Coordination Chemistry Reviews* **1991**, *110*, 115. c) Hünig, S.; Erk, P. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 225.

(48) a) Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1973**, 232. b) Soos, Z. G. *J. Chem. Educ.* **1978**, 546. c) Bechgaard, K.; Jerome, D. *Sci. Am.* **1982**, 52. d) Bryce, M. R.; Murphy, L. C. *Nature* **1984**, 309. e) Cowan, D. O.; Wiygul, F. M. *Chem. Eng. News* **1986**. f) Bryce, M. R. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 355. g) Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 227.

(49) Williams, J. M.; Beno, M. A.; Wang, H. H.; Leung, P. C. W.; Emge, T. J.; Geiser, U.; Carlson, K. D. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 261.

(50) Tanigaki, K.; Ebbesen, T. W.; Saito, S.; Mizuki, J.; Tsai, J. S.; Kubo, Y.; Kuroshima, S. *Nature* **1991**, 352, 222.

(51) Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Andersen, J. R.; Bechgaard, K. *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 905.

(52) a) Whangbo, M. H.; Williams, J. M.; Leung, P. C.; Beno, M. A.; Emge, T. J.; Wang, H. H.; Carlson, K. D.; Grabtree, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 5815. b) Hudhomme, P.; Blanchard, P.; Sallé, M.; Moustarder, S. L.; Riou, A.; Jubault, M.; Gorgues, A.; Duguay, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 878.

(53) Misaki, Y.; Higuchi, N.; Fujiwara, H.; Yamabe, T.; Mori, T.; Mori, H.; Tanaka, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1222.

(54) Greene, R. L.; Street, G. B. *Science* **1984**, 226, 651.

(55) Delhaes, P. *The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids*; Reidel, **1980**.

(56) a) Jung, D.; Evain, M.; Novoa, J. J.; Whangbo, M. H.; Beno, M. A.; Kini, A. M.; Schultz, A. J.; Williams, J. M.; Nigrey, P. J. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4516. b) Novoa, J. J.; Rovira, M. C.; Rovira, C.; Veciana, J.; Tarrés, J. *Adv. Mat.* **1995**, 7, 233.

(57) a) Ishikawa, M.; Fisher, Ø. *Solid State Commun.* **1977**, 23, 37. b) Lynn, J. W.; Shirane, G.; Thomlinson, W.; Sheldon, R. N. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 46, 368.

(58) a) Fertig, W. A.; Johnston, D. C.; DeLong, L. E.; McCallum, R. W.; Maple, M. B.; Matthias, B. T.; *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 38, 987. b) Moncton, D. E.; McWhann, D. B.; Schmidt, P. H.; Shirane, G.; Thomlinson, W.; Maple, M. B.; MacKay, H. B.; Woolf, L. D.; Fisk, Z.; Johnston, D. C. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 2752.

(59) Beauchamp, K. M.; Spalding, G. C.; Huber, W. H.; Goldman, A. M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 2752.

(60) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. *J. Adv. Mater. Opt. Elect.* **1998**, 8, 61.

(61) a) Kurmoo, M.; Graham, A. W.; Day, P.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Caulfield, J. L.; Singleton, J.; Pratt, F. L.; Hayes, W.; Ducasse, L.; Guionneau P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209. b) Graham, A. W.; Kurmoo, M.; Day, P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2061.

(62) a) Laukhina, E. E.; Merzhanov, V. A.; Pesotskii, S. I.; Khomenko, A. G.; Yagubskii, E. B.; Ulanski, J.; Kryszewski, M.; Jeszka, J. K. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 797. b) Ulanski, J.; Kryszewski, M.; in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Bloor, D.; Brook, R. J.; Fleming, M. C.; Mahajan, S.; Cahn R. W. Eds. Pergamon, Oxford, **1994**, p. 2301. c) Laukhina, E.; Tkacheva, V.; Shibaeva, R.; Khasanov, S.; Rovira, C.; Veciana, J.; Vidal-Gancedo, J.; Tracz, A.; Jeszka, J. K.; Sroczynska, A.; Wojciechowski, R.; Ulanski, J.; Laukhin, V. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1785. d) Jeszka, J. K.; Tracz, A. *Polymers Advanced Technologies* **1992**, *3*, 139. e) Ulanski, J.; Tracz, A.; Jeszka, J. K.; Laukhina, E.; Khomenko, A.; Polanowski, P.; Staerk, D.; Helberg H. W. *NATO ARW: Electrical and Related Properties of Organic Solids*, ed. R.W. Munn, B. Kuchta and A. Miniewich, Kluwer, Dordrecht, **1996**, p.241.

CAPÍTOL 1

SÍNTESI I CHARACTERITZACIÓ D'UN SISTEMA TIPUS
TRÍADA FORMAT PER DUES MOLÈCULES DERIVADES
DEL TETRATIAFULVALÈ I C₆₀

1. PRECEDENTS

Com ja s'ha comentat anteriorment, una de les línies de recerca més innovadora dins del camp dels materials moleculars és l'obtenció de sistemes tipus díada o tríada, en que una mateixa molècula reuneix dos o tres grups de diferents potencials electroquímics, donadors i/o acceptors, separats per un pont. L'existència de dos o més centres de diferent naturalesa electrònica permet que es donin fenòmens de transferència des del grup donador a l'acceptor, fenòmens que els fa altament interessants per aplicacions tecnològiques.

El caràcter acceptor, així com la seva rigidesa i la possibilitat de modificar-ne l'estructura, fan del C_{60} un bon candidat per a obtenir sistemes d'aquest tipus. A més, degut a la seva alta simetria espacial i al fet que té 30 dobles enllaços reactius, fa possible obtenir poliadductes amb una específica simetria tridimensional. Per tal d'estudiar les seves propietats optoelectròniques i les seves possibles aplicacions, s'han addicionat al C_{60} diversos grups π donadors com són les porfirines, ferrocens, tetratiafulvalens i ftalocianines.¹⁻¹⁷

Els grups M. Prato i N. Martín varen portar a terme la síntesi de díades del tipus C_{60} -TTF utilitzant com a pont una pirrolidina i un alcà de longitud variable.¹³⁻¹⁴ El pont és flexible i a més proporciona una gran distància entre els centres que n'impedeix la interacció. Paral·lelament, al nostre grup es va realitzar la síntesi de sistemes C_{60} -TTF en els que els dos grups electroactius estaven units per un anell de ciclohexè.^{9, 15} Aquest pont al ser rígid i curt, proporciona distàncies curtes i fixes entre els dos centres, permetent així una transferència electrònica fotoinduïda.⁹ D'aquesta manera, a través de la tècnica de flash-fotòlisi, es van detectar transferències electròniques entre el C_{60} i les molècules de TTF que donen lloc a espècies de càrrega separada biradicalàries. La naturalesa del grup funcional sobre l'anell de TTF modula el potencial d'oxidació i, per tant, el grau de transferència. Simultàniament, el grup del Prof. A. Gorgues ha sintetitzat compostos similars amb diferents derivats de TTF i ha estudiat les seves propietats.⁴

D'altra banda, tot i que no hi ha gaires precedents degut a la dificultat en la separació i caracterització dels isòmers, la síntesi de tríades ($C_{60}R_2$) és molt interessant per poder estudiar la influència de l'isomerisme en les propietats físiques.¹⁶⁻²⁸

L'addició de dos substituents a la caixa fullerènica mitjançant una reacció Diels-Alder pot donar lloc fins a 9 regioisòmers si els substituents són diferents ó 8 si els dos grups que s'han cicloadicionat són iguals. A la *Figura 1* es representen els possibles isòmers, en els que es pot observar que cada un té una simetria peculiar.

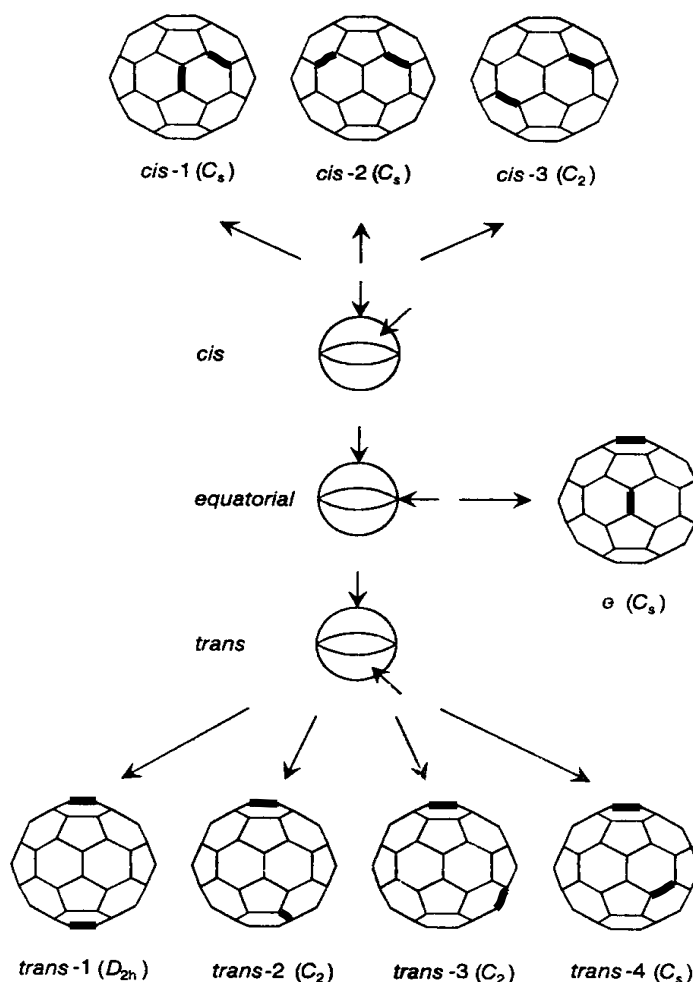


Figura 1. Representació dels diferents possibles regioisòmers per un bisadducte de C_{60} .

Com es pot veure, la nomenclatura que se segueix per anomenar els isòmers fa tres distincions: si els dos substituents estan dins d'un mateix hemisferi del fullerè aleshores es parla d'isòmers *cis* (*c*), si estan en hemisferis oposats, *trans* (*t*), i si un dels substituents es troba en la zona equatorial, es parlarà d'isòmer *equatorial* (*e*).

L'obtenció de cristalls d'aquests tipus de compostos per determinar l'estructura de raigs X és, en general, molt difícil.²⁹⁻³⁰ Per tant, l'assignació de les estructures de tots els isòmers es converteix en un gran repte en el que alguns grups han estat treballant

intentant trobar algun mètode sistemàtic per poder-los caracteritzar. Diferents criteris com són la polaritat, espectroscòpia d'UV-Vis i RMN han estat típicament utilitzats per identificar la naturalesa de cada isòmer. Wilson i Schuster també han intentat correlacionar les estructures dels bisadductes explorant els diferents desplaçaments químics en els espectres de ^3He RMN dels derivats fullerènics $^3\text{He}@C_{60}$.¹⁸ Pasimeni i col·laboradors també han suggerit un nou mètode basat en l'estudi del senyal d'EPR del triplet excitat dels bisadductes.²³ Finalment, també s'ha vist que les tècniques de RMN INADEQUATE NMR³¹ i HMBC NMR³² són molt útils per la seva caracterització.

Com hem dit anteriorment, en el present treball es va plantejar l'estudi de la tríada **1**, formada per dos grups donadors derivats del tetratiafulvalè i una molècula de C_{60} , per tal d'estudiar les possibles transferències electròniques mediades pel fullerè i les espècies radicalàries que se'n deriven.

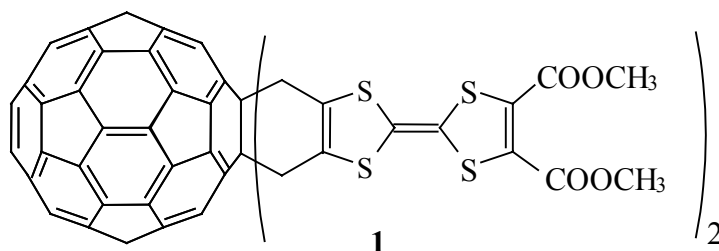
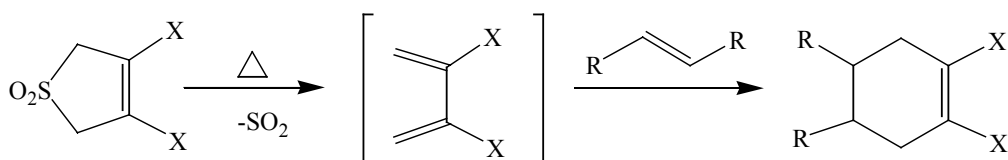


Figura 2. Tríada 1.

2. SÍNTESI DE LA TRÍADA 1

L'estratègia de síntesi portada a terme es va basar en la que es va desenvolupar prèviament al nostre laboratori per la síntesi de díades C₆₀-TTF.^{9,33-34} Aquesta consisteix en construir un derivat de TTF amb un grup funcional capaç de generar diens i cicloaddicionar-lo al C₆₀ mitjançant una reacció Diels-Alder [4+2], ja que els enllaços [6,6] del fullerè actuen com a dienòfils. La cicloaddició es va fer a partir de sistemes 3-sulfolè, que són excel·lents sintons del butadiè, per mitjà d'una reacció irreversible que genera diòxid de sofre (*Esquema 1*).³⁵



Esquema 1.

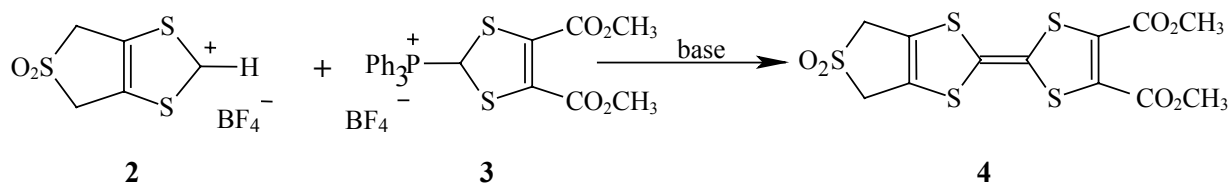
Per tal d'obtenir la tríada **1** es poden seguir dues metodologies:

- Reacció del C₆₀ amb un excés del TTF precursor del diè.
- Obtenció del monoadducte i posterior addició d'una segona molècula de TTF.

Per tant, el primer pas és la síntesi del derivat de TTF.

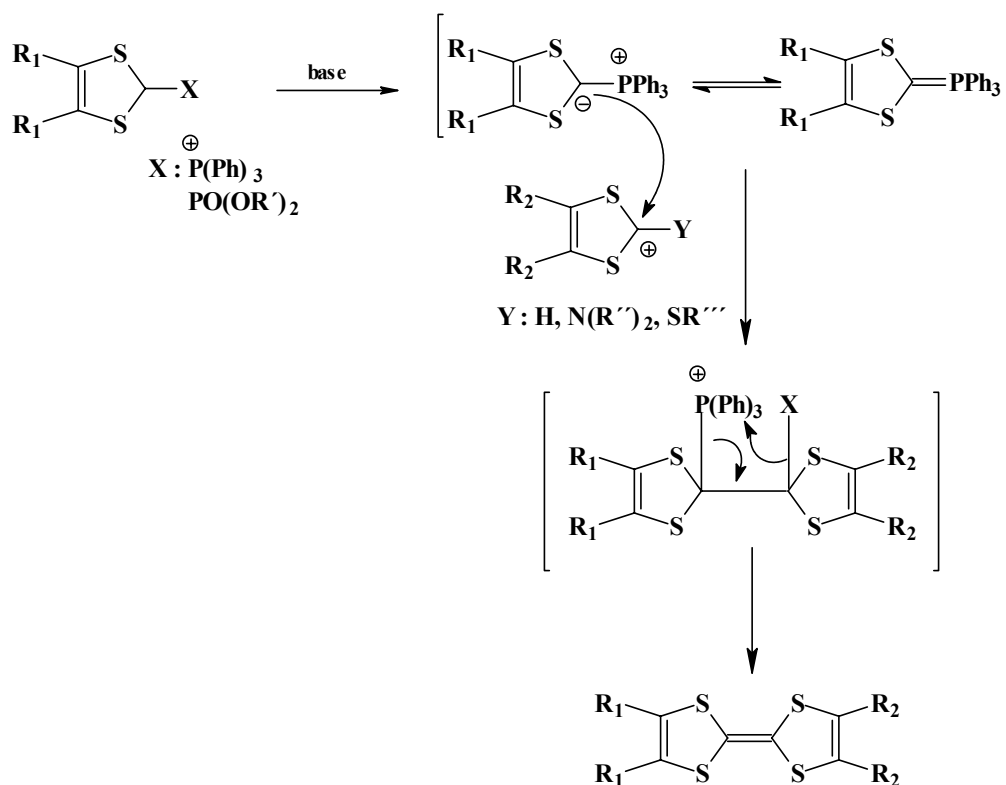
2.1. SÍNTESI DEL DERIVAT DE TTF 4

La síntesi del derivat de TTF 4 es va realitzar mitjançant l'acoblament de sals de fosfoni i de ditioli a través d'una reacció de tipus Wittig (*Esquema 2*).



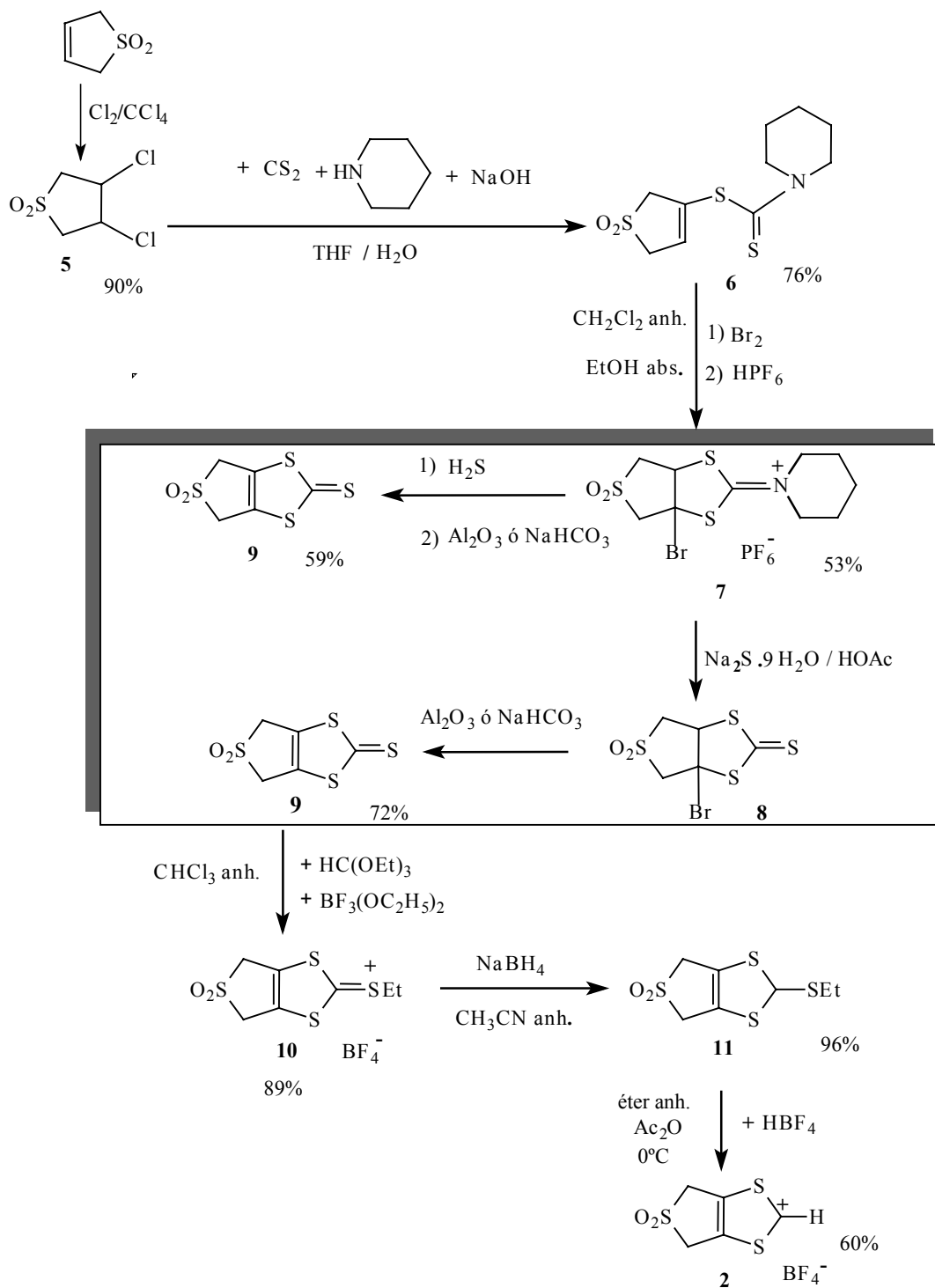
Esquema 2. Síntesi del TTF 4.

Aquests tipus de reaccions al transcórrer per intermedis de diferent naturalesa, un electròfil i un nucleòfil, són molt específiques i s'obtenen així força selectivament els TTF asimètrics (*Esquema 3*).



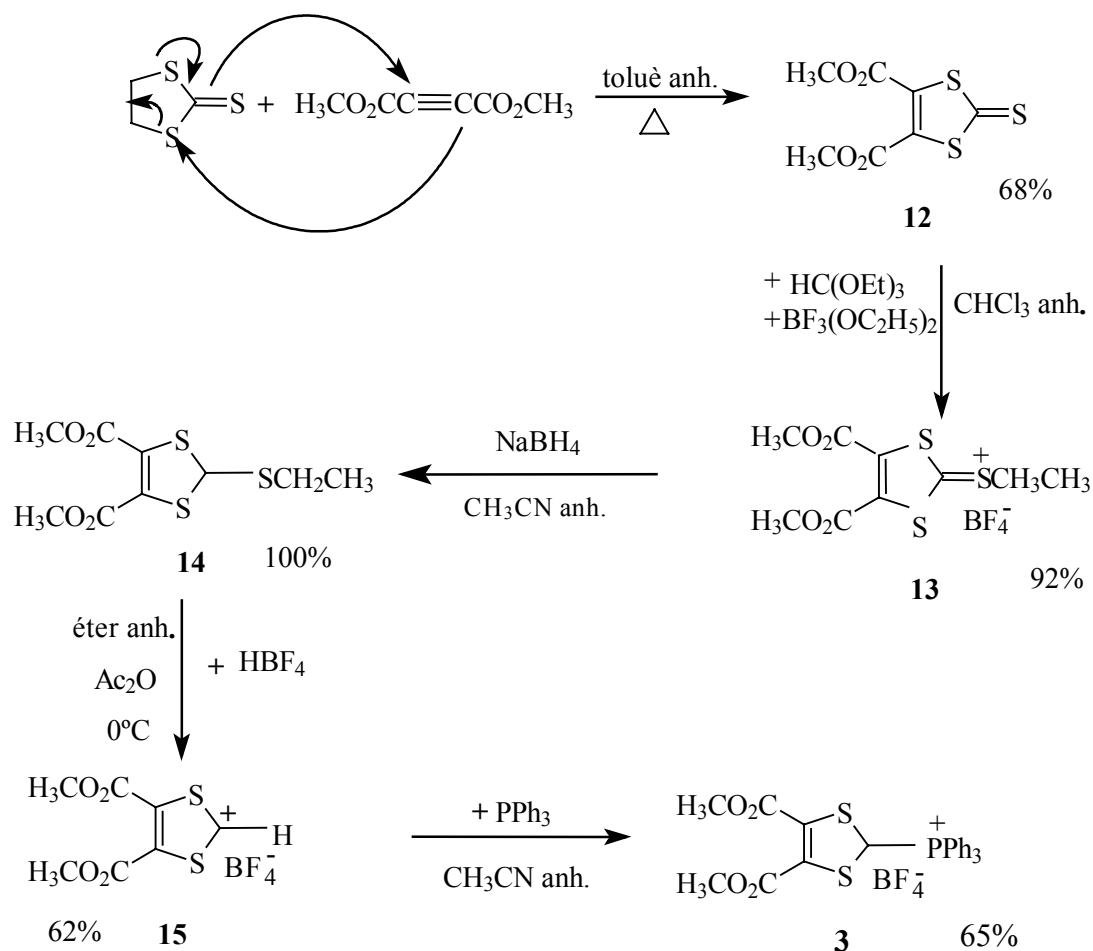
Esquema 3.

La ruta sintètica portada a terme per obtenir la sal de ditioli del 3-sulfolè **2** (*Esquema 4*) va ser adaptada de la descrita a la bibliografia.³⁶ Fent una lleugera modificació que consisteix en la utilització de disulfur de sodi en medi àcid enlloc d'àcid sulfhídric en el pas de **7** a **8**, es va aconseguir millorar el rendiment per l'obtenció de **9** en un 13 % i a més s'evita així la manipulació d'àcid sulfhídric.

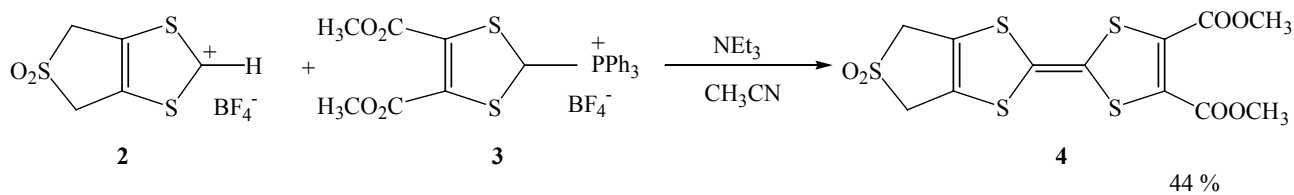


Esquema 4. Síntesi sal de ditioli **2**.

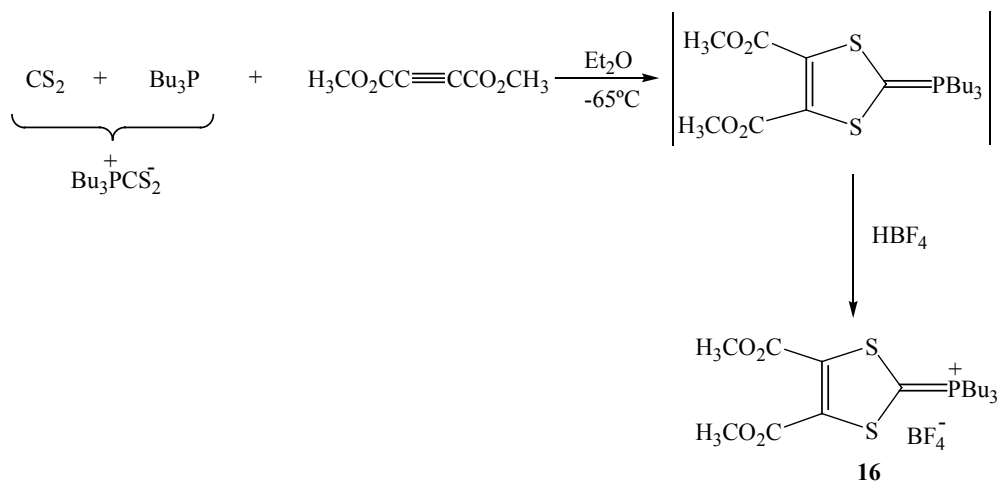
Per altra banda, la ruta de síntesis utilitzada per la sal de fosfoni **3** va ser la metodologia posada a punt en el nostre laboratori i que es mostra en l'esquema següent.¹⁵



L'acoblament de les dues sals **2** i **3** es va realitzar utilitzant trietilamina com a base, donant lloc a una reacció amb alta especificitat ja que el compost asimètric és l'únic derivat de TTF que s'obté com a un precipitat microcristal·lí en el medi de reacció.



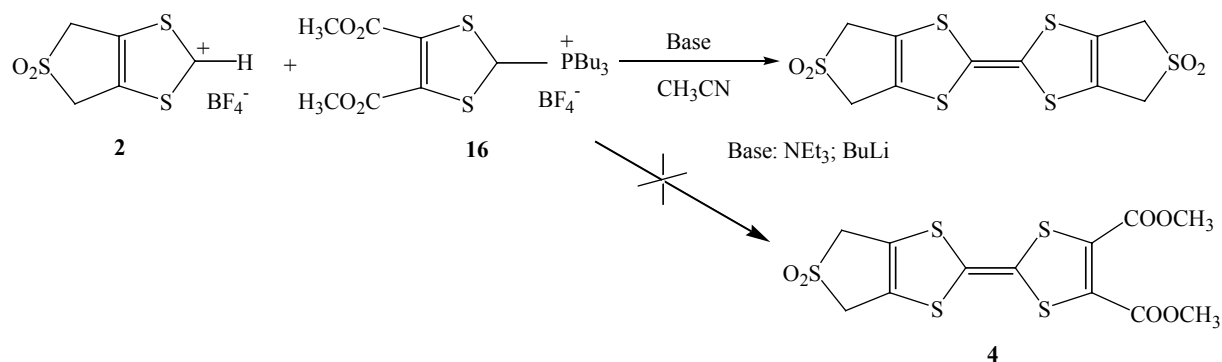
Tot i que els resultats obtinguts eren força satisfactoris, degut a que la síntesi de la sal de trifenilfosfina **3** era molt llarga, es va proposar intentar canviar aquesta per la sal de tributilfosfina **16**, ja que aquesta darrera sal es pot obtenir en un sol pas seguint una metodologia descrita a la literatura tal i com s'indica en l'esquema següent.³⁷



Esquema 7. Síntesi de la sal de tributilfosfina **16**.

Després de diversos intents i fent petites modificacions en el procés experimental, es va aconseguir portar a terme la reacció que es descriu a la bibliografia. El rendiment de la reacció no és gaire alt (10%), però tot i així resultava interessant ja que sent una reacció molt ràpida, es podia obtenir grans quantitats de la sal estalviant molt de temps i productes. Encara que la reacció sols es va aconseguir realitzar amb tributilfosfina i no amb trifenilfosfina, això no semblava representar cap problema ja que a la bibliografia es troba que les reaccions de Wittig sovint donen millors resultats quan s'utilitzen cations menys voluminosos.

Malauradament, l'acoblament amb la sal de ditioli **2** utilitzant diferents procediments metodològics sols va donar lloc al TTF simètric amb dos anells de 3-sulfolè i, en cap cas, es va obtenir el producte desitjat.



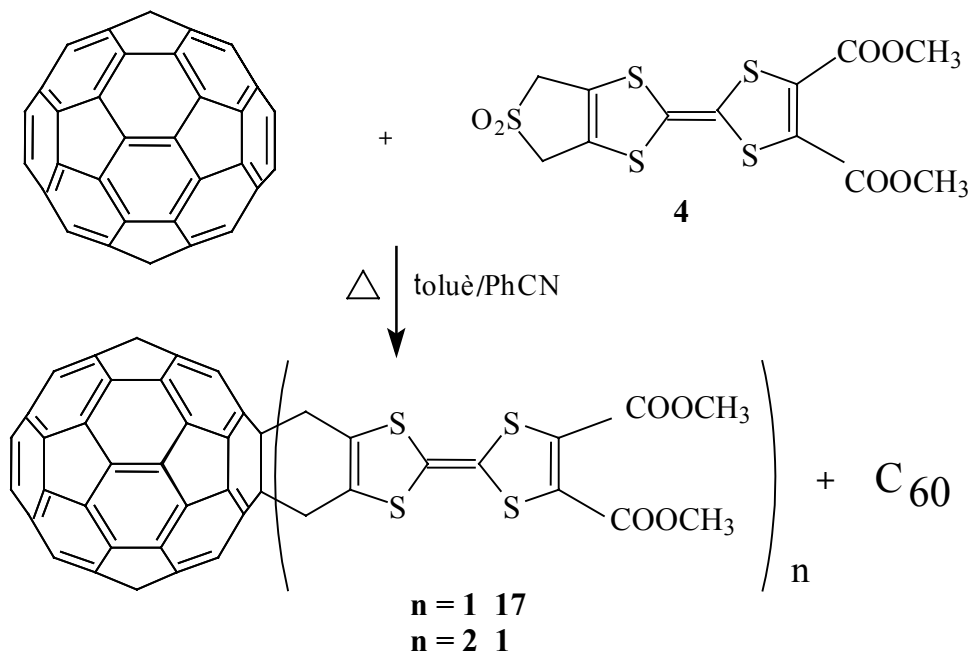
Esquema 8. Acoblament de la sal de tributilfosfoni amb la sal de ditioli.

2.2. SÍNTESI DE LA TRÍADA 1

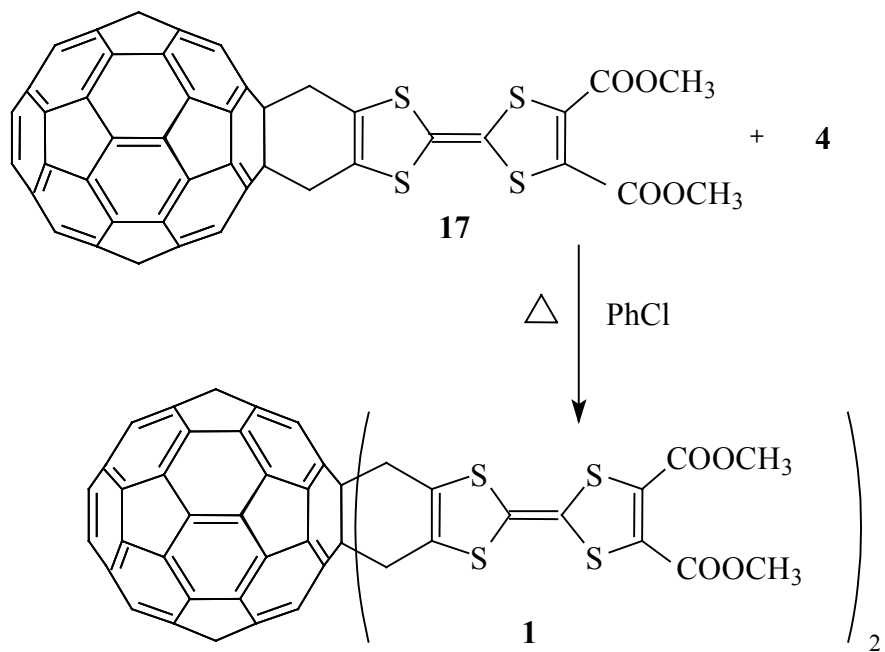
Tal i com ja s'ha dit, per l'obtenció del bisadducte es poden seguir dues rutes basades en reaccions Diels-Alder [4+2]. La ruta consistent directament en la doble addició del TTF **4** al C_{60} dona sempre un rendiment baix de bisadducte **1** (28.7 %) ja que el producte principal és el monoadducte **17**. El canvi de condicions de reacció com dissolvent, temperatura, temps i relació de reactius no millora el rendiment. Per tant, es va seguir la segona estratègia que es compon de dos passos: obtenció primer del monoadducte **17** i posterior reacció d'aquest amb el TTF **4**, que es troba en defecte per tal de minimitzar la formació de poliadductes. En primer lloc, a partir del derivat de TTF **4** i del C_{60} s'obté una barreja de monoadducte, bisadducte i C_{60} que no ha reaccionat. Aquesta barreja es separa mitjançant cromatografia líquida en una columna de sílica i utilitzant barreges de disulfur de carboni i clorur de metilè com a eluent. En un segon pas, es porta a terme la reacció entre el TTF **4** i el monoadducte **17** amb una relació 1:2, obtenint monoadducte sense reaccionar i més quantitat de bisadducte **1** (57.7%). En els *Esquemes 9 i 10* trobem representades aquestes reaccions.

Es va estudiar l'evolució de la segona reacció amb el temps però no s'observaren variacions significatives ja que la reacció és pràcticament immediata i la quantitat de bisadducte format no augmenta amb el temps de reacció.

Per altra banda, també es va portar a terme la reacció sota pressió ja que a la literatura es troba que es una forma d'augmentar l'eficàcia de les reaccions Diels-Alder. Tot i així, el rendiment tampoc es va millorar.



Esquema 9. Doble cicloadició a C_{60} .



Esquema 10. Síntesi de la tríada 1.

2.3. CARACTERITZACIÓ DE LA TRÍADA 1

Com ja s'ha dit, la tríada **1** està formada per diversos regioisòmers, cada un dels quals té una simetria peculiar. En aquest apartat, tan sols exposarem la caracterització de la mescla d'isòmers.

Per espectroscòpia de FT-IR les bandes típiques d'organofullerens es poden observar com a bandes estretes a 527, 575, 1182 i 1426 cm^{-1} . No obstant, pel bisadducte **1**, d'aquestes bandes sols s'observa la de 527 cm^{-1} . La resta són totes bandes amples.

A l'espectre d'UV-Vis del bisadducte s'observa una banda intensa a 257 nm, una esquena a 310 nm, dues bandes molt dèbils a 418 i 450 nm i una banda ample i de poca intensitat a 675-750 nm. Com ja es veurà més endavant, els espectres UV-Vis dels diferents regioisòmers presenten diferències en la zona del visible utilitzades en la literatura per a identificar-los. El fet que en la barreja d'isòmers aquestes bandes no s'observin clarament és degut a que s'obté un envoltent amb una intensitat encara més baixa que l'observada pels isòmers purs.

La caracterització per RMN es veurà també explicada detalladament més endavant pels diferents isòmers aïllats. Per la barreja d'isòmers, en ^1H RMN s'observen els hidrògens metilènics (-CH₂-) del ciclohexè pont entre el C₆₀ i el TTF com a multiplet entorn a 4.30 ppm i els hidrògens dels metils (-CH₃) també com a multiplet a aproximadament 3.87 ppm.

D'altra banda, l'anàlisi d'espectroscòpia de masses per LDI-TOF identifica inequívocament la molècula com el respectiu bisadducte del C₆₀, coincidint la massa observada amb la del pic molecular i obtenint-se, a més, una bona simulació del pic. Massa teòrica: 1411.9; Massa trobada: 1412 m/z.

3. SEPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DELS REGIOISÒMERS

3.1. INTRODUCCIÓ

Com hem comentat abans, la tríada **1** pot estar formada per fins a 8 isòmers: *cis-1*, *cis-2*, *cis-3*, *e*, *trans-4*, *trans-3*, *trans-2*, *trans-1*. La separació dels diferents isòmers es pot aconseguir mitjançant cromatografia líquida d'alta resolució, HPLC, tot i que la poca solubilitat d'aquestes molècules dificulta molt aquesta tasca.

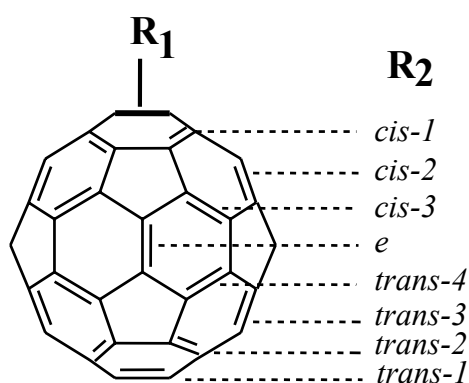


Figura 3. Representació dels diferents possibles regiosòmers per un bisadducte de C₆₀

3.2. SEPARACIÓ DELS REGIOISÒMERS PER HPLC

A la bibliografia ens trobem alguns exemples de separacions de bisadductes de fullerè, encara que l'aïllament i la identificació amb la total seguretat de cada isòmer no sempre és del tot possible. En la majoria dels casos descrits, s'utilitza una columna de sílica com a fase estacionària i com a eluent normalment s'utilitza el toluè ja que solubilitza força bé els derivats de fullerè. És a dir, es treballa en fase normal: una fase estacionària més polar i una fase mòbil menys polar. A la taula següent s'exposen algunes de les condicions trobades a la literatura per diferents compostos:

Taula 1. *Eluents utilitzats en HPLC amb columna de sílica.*

Compost	Fase mòbil	Referència
C ₆₀ (CH ₂ CH ₂ NMe) ₂	Toluè:AcOEt:NEt ₃ 1000:1:1	17
	Toluè:MeOH:NEt ₃ 1000:1:1	
C ₆₀ (NCOOEt) ₂	Toluè:Hexà 8:2	19
C ₆₂ (anisil) ₄	Toluè:Hexà 7:3	21
C ₆₂ (anisil) ₂ (COOEt) ₂	Toluè	21
	CH ₂ Cl ₂ :Hexà 3:2	
C ₆₁ (NCOOEt)(COOEt) ₂	Toluè:AcOEt 99.5:0.5	21
C ₆₀ (dietilmalonat) ₂	Toluè:AcOEt:NEt ₃ 95:4.8:0.2	22

La cromatografia líquida en fase normal és un sistema sòlid-líquid que es basa en els equilibris d'adsorció del solut que es troba dissolt en la fase mòbil amb els punts actius de la fase estacionària, en aquest cas la sílica. La química de la Sílica és de gran complexitat i el comportament dels seus punts actius no és molt conegut. Així, si aquests queden desactivats o modificats, bé sigui per la presència d'aigua o d'impureses àcides o bàsiques, poden donar lloc a molts problemes en la separació.

En aquest tipus de cromatografia, doncs, els components polars quedaran més retinguts a la fase estacionària i, per tant, l'ordre d'elució serà de menys a més polar. Si considerem el bisadducte sintetitzat en aquest treball, la polaritat dels isòmers vindrà determinada, en principi, per la distància entre els substituents, com més a prop estiguin més polar serà el regioisòmer. D'aquesta manera, l'ordre d'elució esperat hauria de ser: *t-1, t-2, t-3, t-4, e, c-3, c-2, c-1*.

Per la separació dels isòmers del bisadducte **1**, després d'haver fet alguna prova amb una columna de C₁₈ (fase reversa) i veient els mals resultats i les dificultats que la mostra es dissolgués en solvents més polars, es va optar també per la utilització d'una columna de sílica. Per trobar les condicions òptimes per la separació es va utilitzar una columna analítica Spherisorf de 25 x 0.46 cm i el volum d'injecció de la mostra fou de 20 µl.

Per trobar una mescla de dissolvents que eluís bé la mostra es van fer diferents proves per CCF, utilitzant sempre com a eluent majoritari toluè o clorur de metilè, ja que són els solvents que millor la solubilitzen.

Les millors condicions de separació es van obtenir utilitzant una una mescla de dissolvents del 0.3 % d'acetat d'etil en CH_2Cl_2 i un flux d'1 ml/min. El cromatograma obtingut és el que es mostra a la *Figura 4*. Malauradament la utilització de toluè com eluent no va donar bons resultats.

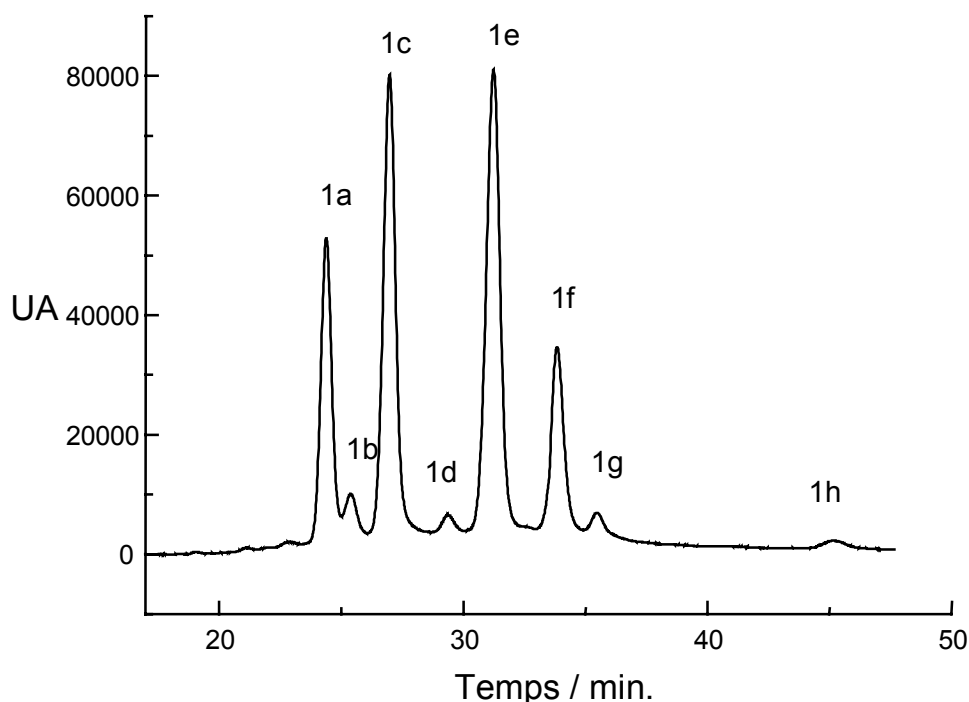


Figura 4. Cromatograma obtingut pel bisadducte **1** utilitzant com a eluent 0.3 % d'AcOEt en CH_2Cl_2 i un flux de 1 ml/min.

Un cop trobades les condicions analítiques més òptimes es començà la separació dels isòmers utilitzant una columna semi-preparativa de sílica Spherisorf de 25 x 1.0 cm, un volum d'injecció de 500 μl i un flux de 4.5 ml/min. Amb aquestes condicions es va anar repetint el procés d'injecció successivament recollint cada pic per separat. D'aquesta forma, es va poder separar una quantitat petita ($\approx 1\text{-}2$ mg) dels diferents pics més majoritaris **1a**, **1c**, **1e** i **1f**.

A més a més del problema d'insolubilitat de la mostra, la dificultat en la separació cromatogràfica dels isòmers es va veure agreujada per la formació d'agregats en els dissolvents requerits per la separació ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$). És ben conegut que el C_{60} forma agregats degut a les interaccions π - π intermoleculares,³⁹ donant lloc a bandes amples en els cromatogrames i fent que l'obtenció dels isòmers purs sigui d'una gran complexitat. Aquest problema es va solventar parcialment tractant la mostra, prèviament a l'injecció a la columna d'HPLC, amb dissolvents aromàtics com el toluè o el clorobenzè. La formació d'interaccions π - π amb les molècules del dissolvent solvata els compostos de C_{60} evitant l'agregació. No obstant, la disgregació completa no és possible i, per tant, aïllar els darrers isòmers eluïts purs és pràcticament impossible. Així si s'analitzen els diferents isòmers separats per la columna semi-preparativa a la columna analítica d'HPLC es troba que els últims isòmers es troben impurificats dels primers.

D'altra banda, un altre problema que va aparèixer durant la separació va ser que amb poc temps alguns punts actius de la columna de sílica es veien modificats per les impureses d'àcid que porta el clorur de metilè. Finalment, es va poder resoldre el problema tractant la columna durant moltes hores amb isopropanol amb un petit percentatge de trietilamina i després isopropanol sol per tal de treure la base adsorbida. A més, per tal que l'eficàcia de la columna perdurés més, el clorur de metilè es tractava amb bicarbonat potàssic i es filtrava sobre alumina abans de la seva utilització.

3.3. ESPECTROSCÒPIA DE MASSES

En l'espectre de masses de LDI-TOF dels isòmers corresponents als pics **1a-g** del cromatograma s'observa el pic molecular a m/z 1412, indicant que tots ells són isòmers de la tríada **1**. Pel pic **1h** s'observa que a més del pic a m/z 1412 n'apareix un altre de poca intensitat a m/z 1759 que podria correspondre al trisadducte format per tres molècules de TTF **4** adicionades al C_{60} .

3.4. CÀLCULS SEMI-EMPÍRICS SOBRE ELS MOMENTS DIPOLARS I CALORS DE FORMACIÓ[§]

Per tal de poder confirmar la possible assignació dels isòmers segons la seva diferent polaritat, es varen realitzar càlculs semi-empírics dels moments dipolars i dels calors de formació de les diferents conformacions que poden adoptar cada un dels sis regioisòmers més estables (*trans-1*, *trans-2*, *trans-3*, *trans-4*, *e* i *cis-3*). Els altres dos isòmers *cis-2* i *cis-1* no van ser considerats en els càlculs degut a que es va trobar que el calor de formació requerit per les conformacions més estables d'aquests isòmers eren d'unes 8 i 15 Kcal/mol, respectivament, majors que els necessaris per la formació de la resta d'isòmers.

Per cada isòmer hi ha quatre conformacions possibles degut a la inversió “nau-nau”. Estudis previs mostren que la barrera d'interconversió entre dues conformacions de tipus nau en el C₆₀ és relativament baixa, aproximadament d'unes 15 Kcal/mol.^{1a,40} Així, és d'esperar que a temperatura ambient hi hagi un equilibri entre totes les possibles conformacions de tipus nau. Per altra banda, la rotació dels grups carboxils en els isòmers de **1** dona lloc a conformacions addicionals. Els càlculs realitzats indiquen que les conformacions més estables són aquelles en les que els dos grups metoxicarbonil d'una unitat de TTF es troben situats perpendicularment (*Figura 5*). Un dels grups metoxicarbonil queda pla respecte al TTF beneficiant-se de la conjugació addicional, mentre que l'altre se situa perpendicularment degut a la repulsió estèrica. Si considerem sols el grup carbonil coplanar al TTF, observem que es situa preferencialment encarat a l'altre grup carbonil del TTF degut als impediments estèrics. Així, per cada unitat de TTF es poden considerar quatre confòrmers diferents, tot i que cal tenir en compte que hi ha altres possibles conformacions de més alta energia que no s'han tingut en consideració degut a limitacions computacionals. Considerant d'aquesta forma les conformacions degudes a la rotació dels grups carboximetils i les degudes a les conformacions de nau dels ciclohexens que uneixen el TTF al C₆₀, tenim que per cada regioisòmer hi ha 64 confòrmers.

En total, com ja s'ha dit anteriorment, es van considerar 6 isòmers i per cada un d'ells 64 regioisòmers, a excepció del isòmer *cis-3* (*Figure 5a*). En aquest cas, per evitar

[§] Càlculs realitzats pel Prof. Miquel Solà de la Universitat de Girona.

repulsions estèriques i degut a la proximitat de les unitats de TTF, els dos grups carboximetils més propers es col·loquen perpendicularment a les molècules de TTF amb els grups carbonils encarats i, aleshores, en aquesta conformació de nau específica sols un conformer dels 16 és possible. Per tant, en els càlculs realitzats s'estudiaren 369 conformacions, encara que per raons de simetria algunes d'elles són equivalents.

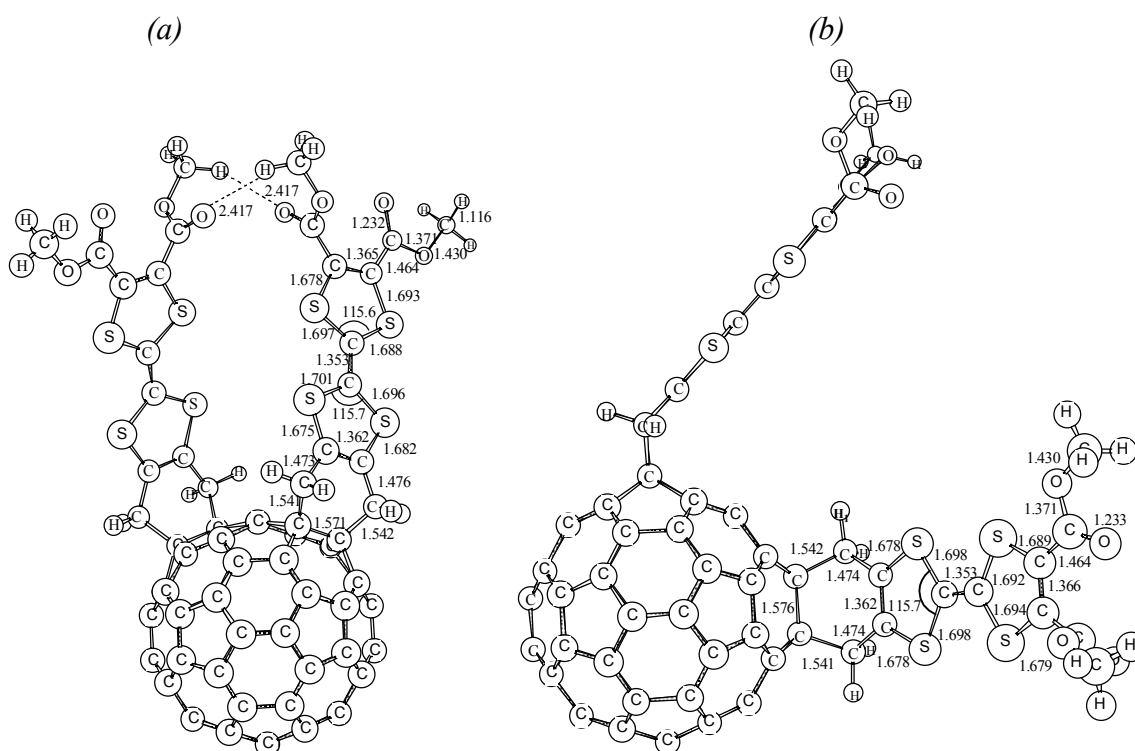


Figura 5. Geometries optimitzades per AM-1 en fase gas per la conformació de nau més estable dels isòmers (a) *cis-3* (b) *equatorial*.

Sorprenentment, en els càlculs AM1 semi-empírics es va trobar que el moment dipolar depèn fortament de la conformació de l'isòmer. Concretament, la conformació dels grups carboximetil tenen una gran influència en el moment dipolar. Per exemple, el valor del moment dipolar per l'isòmer *trans-1* pot variar de 0.00 a 6.01 D ó de 0.33 a 6.98 D per l'isòmer *trans-2*. Així, segons la conformació, l'isòmer *trans-1* pot ser fins i tot més polar que el *cis-3*. Amb aquests resultats l'assignació dels isòmers segons l'ordre d'elució semblava més que qüestionable. Per aquesta raó, es va calcular un moment dipolar mitjà per cada isòmer tenint en compte una distribució de Maxwell-

Boltzmann dels confòrmers i utilitzant la seva energia de Gibbs calculada a 298 K en solució.

$$\langle \mu_k \rangle = \sum_{i=1}^{n_k} p_i \mu_i \quad \text{amb} \quad p_i = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\Delta G_i^o}{RT}\right)}{\sum_{i=1}^{n_k} g_i \exp\left(-\frac{\Delta G_i^o}{RT}\right)},$$

a on n_k és el nombre total de confòrmers del regioisòmer k i g_i , μ_i , i ΔG_i^o són la degeneració, el moment dipolar i la suma de les energies de formació i solvatació de Gibbs, respectivament, del confòrmer i del regioisòmer k . A la *Taula 2* es mostren els valors dels moments dipolars obtinguts. D'aquí s'observa que la polaritat teòrica trobada per cada regioisòmer està d'acord amb els resultats esperats en base a la posició relativa de les dues molècules de TTF en el C_{60} , és a dir, la polaritat decreix en l'ordre *cis-3*, *e*, *trans-4*, *trans-3*, *trans-2* i *trans-1*.

Experimentalment, la síntesi de la tríada **1** té lloc en toluè a 120°C. Donada la baixa constant dielèctrica del toluè, s'utilitzà l'energia de Gibbs en fase gas a 393 K per a calcular les abundàncies relatives dels 6 regioisòmers estudiats considerant una distribució de Maxwell-Boltzmann. Els resultats del producte de distribució teòric dels diferents isòmers junt amb l'experimental obtingut a partir de l'àrea dels pics del cromatograma d'HPLC, tenint en compte l'assignació dels pics feta segons criteris de polaritat i per UV-Vis (*apartat 3.5*), es mostren a la *Taula 2*. Com es pot veure, els valors teòrics difereixen considerablement dels experimentals, indicant que la formació del bisadducte **1** té lloc sota control cinètic. El grup de Hirsch i col. va arribar a una conclusió similar en l'estudi de múltiples ciclopropanacions nucleofíliques a l'esfera fullerènica.⁴¹

Un altre punt a destacar és que les estabilitats dels confòrmers, dins d'un mateix isòmer, són molt similars, amb diferències energètiques entre les diferents conformacions sempre inferiors a 0.4 Kcal/mol. Contràriament, per l'isòmer *cis-3* s'observa una conformació amb una diferència d'aproximadament 1 Kcal/mol més estable que la resta (*Figura 5a*). Aquest increment d'estabilitat es deu a la formació de dos enllaços de pont d'hidrogen C-H...O entre els grups carboximetil dels dos substituents. No obstant, en solució aquesta conformació es desestabilitza degut a la

proximitat de les dues molècules de TTF que comporta una disminució de la superfície accessible pel dissolvent en uns 100 \AA^2 , que a la vegada causa una reducció de l'energia lliure de solvatació per aquest conformer en unes 3 Kcal/mol.

Taula 2. Moments dipolars calculats i productes de distribució teòrics i experimentals pels isòmers de **1**.

Pic	Temps de retenció (min)	Assignació segons espectre UV-Vis	$\mu_{\text{calc.}}$ (D)*	% àrea del pic del cromatograma	% abundància rel. teòrica.**
3a	24.40	<i>trans-2</i>	3.39	16.1	13.1
3b	25.39	<i>trans-1</i>	3.13	3.6	1.7
3c	26.99	<i>trans-3</i>	3.45	28.8	20.6
3d	29.36	<i>trans-4</i>	3.48	2.8	27.8
3e	31.24	<i>equatorial</i>	3.57	32.0	36.1
3f	33.85	<i>cis-3</i>	3.85	12.9	0.6
3g	35.50	<i>cis-2</i>	-	3.0	-
3h	45.20	<i>trisadduct.</i>	-	0.8	-

* Moment dipolar.

** Producte de distribució a 393 K calculat per mètodes AM1.

3.5. ESPECTROSCÒPIA D'UV-VIS

En el treball realitzat anteriorment sobre isòmers de bisadductes pel grup de Hirsch es va observar que els espectres d'UV-Vis entre 400 i 800 nm dels bisadductes del fullerè són independents del substituent unit al C_{60} i que depenen bàsicament del tipus de substitució dins la caixa fullerènica, és a dir, de l'isòmer.²⁰⁻²¹ Per aquest motiu, altres autors han utilitzat l'espectre d'ultraviolat-visible com a forma d'identificació dels diferents isòmers^{17,19-21,24,25,28} i, encara que sembla ser que realment és una bona aproximació, cal dir que no és una tècnica que permeti assignar de forma inequívoca cada un d'ells.

A la *Figura 6* es poden comparar els espectres d'UV-Vis assignats als diferents isòmers de compostos trobats a la bibliografia²¹ i els espectres de les fraccions obtingudes per cromatografia del bisadducte **1**.

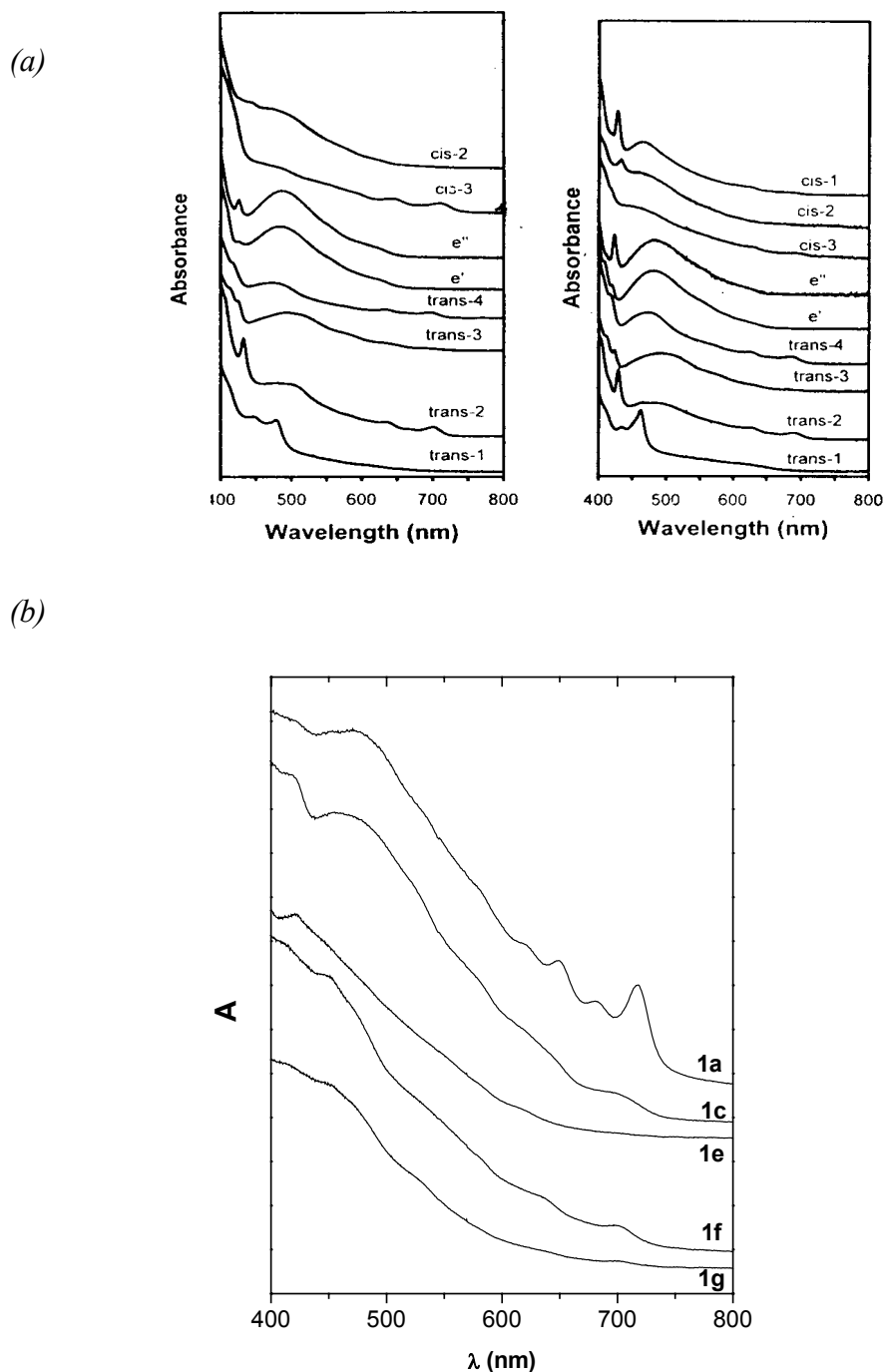


Figura 6. (a) Espectres d'UV-Vis pels isòmers $C_{62}(\text{anisil})_4$ (esquerra) i $C_{61}(\text{COOEt})_2(\text{NCOOEt})$ (dreta)²¹. (b) Espectres d'UV-Vis en CH_2Cl_2 dels isòmers de **1**.

Així doncs, tenint en compte l'ordre d'elució i comparant els espectres d'UV-Vis amb els que es troben a la literatura es pot fer una assignació força precisa de quin isòmer correspon a cada pic del cromatograma (*Taula 2*).

S'observa que segons l'assignació per espectroscòpia UV-Vis l'ordre d'elució que se'n derivaria es diferenciaria una mica del teòric segons la polaritat estimada, de manera que l'isòmer *trans-2* sortiria abans que el *trans-1* tot i ser, en principi, més polar. Aquesta inversió, com ja s'ha observat en altres casos,^{21,28b} es pot explicar tenint en compte que la proporció de l'isòmer **1a** és molt més gran que la de l'isòmer **1b**.

Recentment també s'ha publicat que en els bisadductes obtinguts per Diels-Alder l'isòmer *cis-2* és més abundant que l'isòmer *cis-3*.^{24c-d} No obstant, l'ordre d'elució i els espectres d'UV-Vis donen prou evidència de que l'isòmer corresponent al pic **1f** es tracta del *cis-3*. A més, els càlculs sobre l'estabilitat dels diferents isòmers de **1** demostren que, en el nostre cas, l'isòmer *cis-2* és considerablement molt més inestable que el *cis-3*.

3.6. HMBC RMN[‡]

L'obtenció de bons espectres de Ressonància Magnètica Nuclear dels isòmers de **1** tant de protó com, sobretot, de carboni presenta moltes dificultats degut a la baixa solubilitat d'aquest derivat del fullerè i al fet que els carbonis del C₆₀ tenen temps de relaxació molt llargs. Per aquest motiu, per tal de caracteritzar els isòmers de **1** es va decidir realitzar espectres de tipus HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) que és un experiment de correlació heteronuclear (¹H-¹³C) bidimensional en el que es detecten acoblaments protó-carboni a llarga distància (dos o tres enllaços). Amb aquesta tècnica es treu profit del fet que en l'adquisició dels espectres es transfereix magnetització del protó al carboni i, d'aquesta manera, s'obté més sensibilitat en la detecció dels carbonis. Per tant, HMBC RMN és una tècnica molt útil per estudiar sistemes diluïts o amb molts carbonis quaternaris.

Els estudis convencionals per RMN dels bisadductes de fullerens són útils per identificar els diferents isòmers, encara que, de fet, per RMN sols es poden assignar

[‡] Treball realitzat en col·laboració amb el Dr. Miquel Pons de la Universitat de Barcelona.

inequívocament els isòmers *e* i *trans-1* per raons de simetria.²¹ A més, tan sols es poden assignar del C₆₀ els carbonis pont entre el fullerè i l'adducte.

En aquest treball, primer de tot es van estudiar els espectres de RMN de ¹H, ¹³C i HMBC del monoadducte **17** ja que al ser un sistema més senzill la interpretació dels resultats és menys complicada i, a més, ens permet veure fàcilment amb quins carbonis s'observa correlació en l'experiment bidimensional. Posteriorment, es va estudiar per ressonància magnètica els isòmers majoritaris *e* i *trans-2*. La raó per la qual no s'ha pogut estudiar l'isòmer *trans-3* es deu a que en el seu espectre de protó surt una impuresa a la zona dels protons metilènics que interfereix a l'hora de discriminar els senyals que ens interessen. Possiblement, es tracta d'una impuresa que elueix conjuntament amb aquest isòmer per HPLC. Així, tot i que es van detectar els metils al voltant de 3.95 ppm, es fa impossible caracteritzar-lo amb precisió.

En tots els casos, a menys que s'indiqui el contrari, els espectres es van realitzar en 1,2-diclorobenzè deuterat ja que aquest dissolvent solubilitza millor la mostra i, al ser aromàtic, evita la formació d'agregats i la conseqüent precipitació de la mostra.

3.6.1. Monoadducte 17

En l'espectre ¹H RMN del monoadducte **17** s'observen els hidrògens metilènics -CH₂- del ciclohexè pont entre el C₆₀ i el TTF (protons A, *Figura 7*) a un desplaçament entorn 4.40 ppm i en forma de singlet ample, indicant que l'intercanvi conformacional entre les dues estructures de nau de l'anell de ciclohexè és més ràpid que no pas el temps de mesura de la tècnica de RMN.

Per altra banda, els hidrògens del grup carboximetil del TTF apareixen també en forma de singlet a un desplaçament al voltant de 3.90 ppm, que és molt semblant al que s'havia trobat pel donador relacionat **4**.

En l'espectre de ¹³C adquirit pel monoadducte en CDCl₃/CS₂ 1/1, s'observen 16 senyals fullerènics entre 155 i 135 ppm més un pic a 65.95 ppm propi del carboni sp³ fruit de la cicloaddició i que confirma la formació d'un enllaç transanular tancat. A més, també es detecten dos dels carbonis del TTF i els del seu substituent (*Figura 7*).

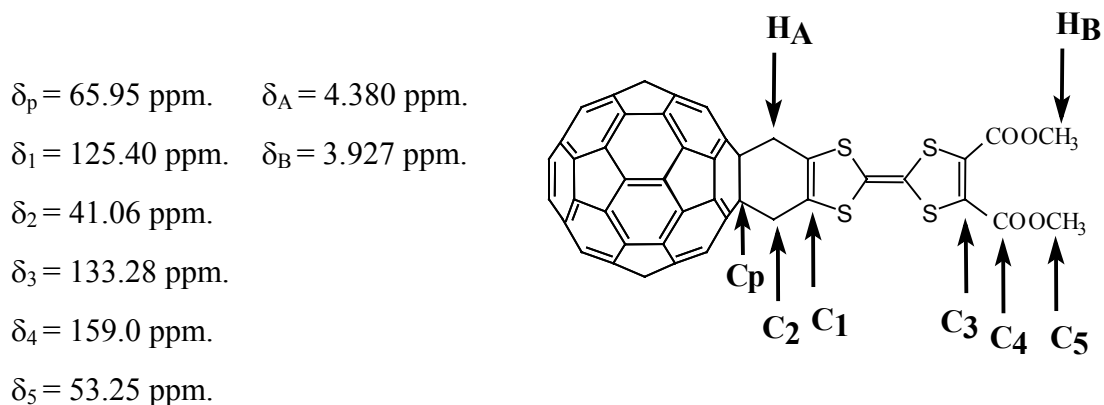


Figura 7. Desplaçaments químics de RMN de protó i carboni pel compost **17**.

El fet que en el monoadducte sols tinguem dos tipus de protons simplifica molt la interpretació dels espectres bidimensionals. Tal i com ja s'ha dit, amb la tècnica de HMBC es poden observar correlacions protó-carboni a dos i tres enllaços. Per tant, pels protons **B** podrà haver correlació a tres enllaços amb els carbonis **C4** (C=O), mentre que els protons metilènics **A** es podran correlacionar a dos enllaços amb els carbonis **C1** i els ponts entre el fullerè i el TTF (**Cp**), i a tres enllaços amb els carbonis adjacents (**Ca**) als ponts del C_{60} (*Figura 8*).

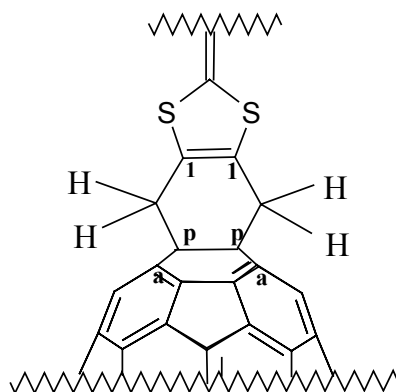


Figura 8. Representació de les correlacions que es poden observar pels protons metilènics (*a*: adjacent, *p*: pont)

A la *Figura 9* es mostra l'espectre HMBC obtingut en el que s'observen, efectivament, les correlacions esperades.

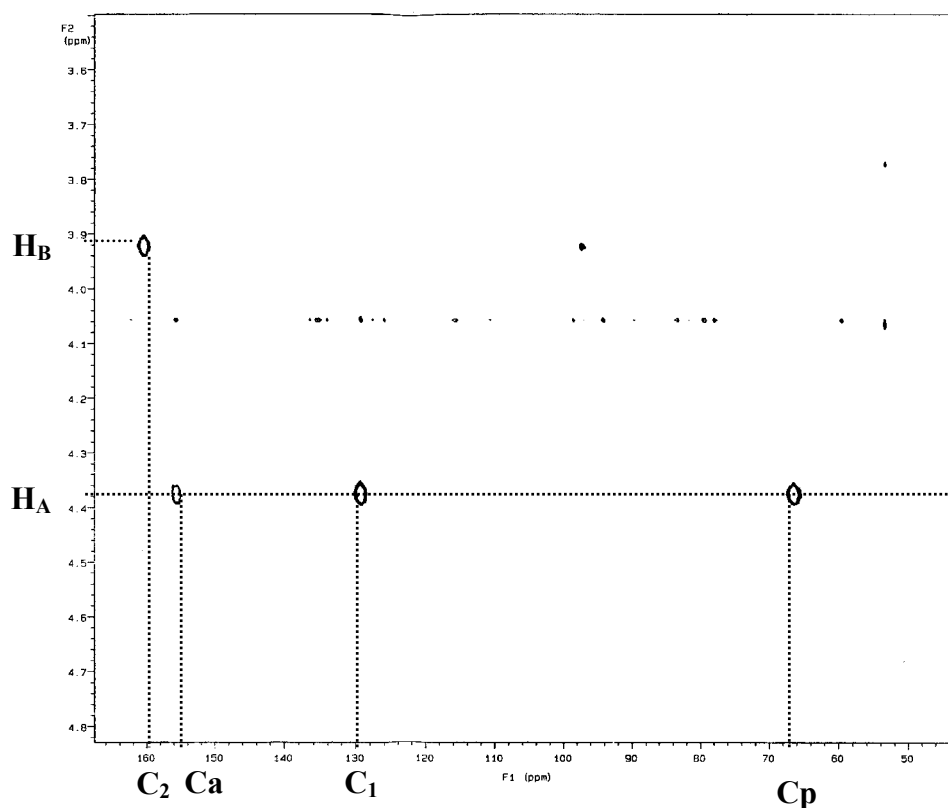


Figura 9. Espectre HMBC pel monoadducte 17.

Alguns C_{sp^2} de la caixa fullerènica en derivats del C_{60} s'han intentat assignar amb anterioritat per ^{13}C RMN⁴² i, més recentment, mitjançant experiments INADEQUATE 2D RMN s'ha pogut assignar completament un bisadducte de fullerè.³¹ No obstant, aquestes tècniques requereixen molta quantitat de mostra o mostres enriquides de ^{13}C . En aquest treball, en canvi, es van poder assignar alguns dels carbonis sp^2 de la caixa fullerènica utilitzant tan sols 1-2 mg de mostra: els carbonis adjacents, que surten a un desplaçament al voltant de 156.0 ppm. Aquesta informació és molt útil per estudiar isòmers de fullerè i, en general, per estudiar derivats del C_{60} poc solubles.

3.6.2. Isòmer equatorial

Aquest isòmer conté un pla de simetria perpendicular a un TTF i paral·lel a l'altre, fent que els dos TTF no siguin equivalents per simetria.

Pel substituent perpendicular al pla de simetria, els protons d'una banda del TTF seran equivalents als de l'altra banda i, per tant, és d'esperar que en l'espectre de ^1H RMN trobem un tipus de metil i un sistema AB procedent dels protons metilènics.

Pel que fa al TTF paral·lel al pla de simetria, els protons metilènics d'una mateixa banda de la molècula són equivalents, però ara les dues parts del TTF ja no són equivalents, doncs canvia la posició relativa a l'altre substituent. Per tant, s'espera trobar ara a l'espectre de ^1H RMN dos senyals de metil i dos singlets pels protons metilènics (H_x i H_y) que integrin 2 hidrògens cada un.

Efectivament, en l'espectre ^1H RMN s'observen tres senyals entre 3.90 i 3.93 ppm dels grups metils i un sistema AB ben diferenciat. Els altres dos senyals de protó que s'esperava veure no es poden assignar bé ja que surten barrejats amb altres impureses, però amb l'espectre HMBC posterior és fàcil discernir sobre quins són els senyals que realment ens interessin.

L'espectre de carboni ens confirma de forma absoluta que el pic **1e** del cromatograma correspon a l'isòmer *equatorial*, ja que és l'únic amb una simetria tal que fa que hi hagi tres tipus de carbonis pont i quatre de carbonis adjacents (*Figura 10*).

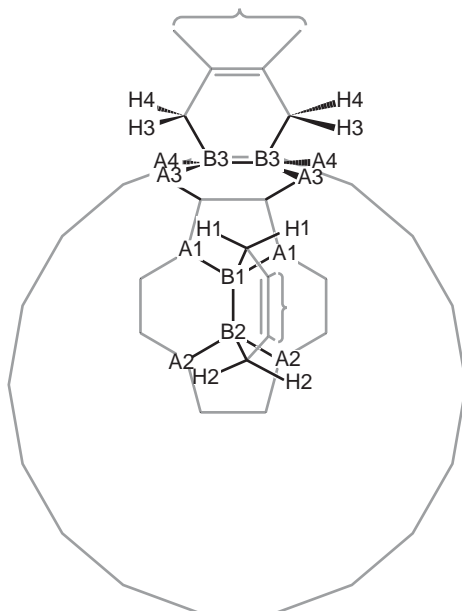


Figura 10. Representació esquemàtica de l'isòmer *e* indicant la nomenclatura utilitzada pels diferents tipus de protons i carbonis.

En la zona de l'espectre HMBC dels carbonis pont (*Figura 11*), s'observen clarament les correlacions amb els protons, a partir de les quals es poden distingir tots els senyals dels protons metilènics. Així, es veu com un dels grups metilènics surt molt apantallat, és a dir, a una freqüència més baixa que l'esperada (3.72 ppm). Aquest senyal es va atribuir als protons H_1 i l'apantallament provindria de la influència del sistema π de l'altre TTF al qual els protons H_1 s'hi troben encarats. D'altra banda, els carbonis C_{A2} , que correlacionen amb els hidrògens H_2 , ressonen al voltant de 160 ppm, més de 6 ppm per sobre de la resta dels carbonis adjacents. Aquesta informació és de rellevant importància considerant que en la literatura es troben carbonis d'altres isòmers *equatorials* a aquestes freqüències sense assignar.^{23, 24a,c, 31,40-42}

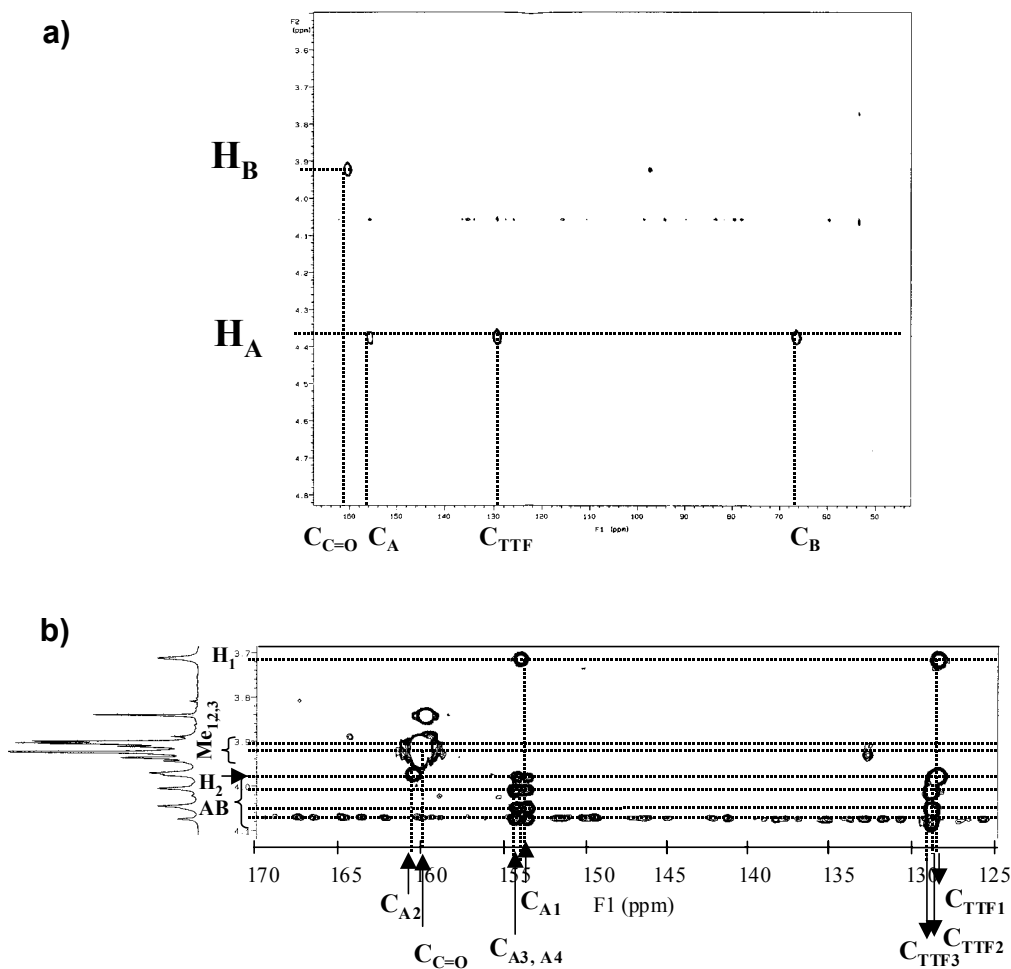


Figura 11. Espectre HMBC de l'isòmer equatorial. (a) zona dels carbonis pont, (b) zona 125-170 ppm.

3.6.3. Isòmer *trans*-2

Aquest regioisòmer té una simetria C_2 , és a dir, hi ha un eix binari que fa que els dos substituents TTF-ènics siguin equivalents. D'aquesta manera, els hidrògens d'un TTF seran equivalents als hidrògens de l'altre TTF, encara que dins d'un mateix TTF els hidrògens d'una banda no seran iguals als de l'altra ja que veuran el segon substituent de forma diferent.

En l'espectre de ^1H RMN obtingut per l'isòmer *trans*-2 es veuen efectivament dos senyals a 3.944 i a 3.950 ppm corresponents als dos tipus de metils. En canvi, els hidrògens metilènics enlloc de detectar-se en forma de singlets com s'observava en el monoadducte, es veuen com a dos sistemes AB amb una constant d'acoblament de 15Hz.

El fet que en el monoadducte **17** veiem els protons metilènics equivalents és degut a que la dinàmica de les dues conformacions tipus nau que pot adaptar el TTF és més ràpida que el temps de mesura del RMN i, conseqüentment, en l'espectre sols veiem un promig. No obstant, en aquest cas podem diferenciar una de les conformacions ja que els protons metilènics deixen de ser equivalents. Això es podria explicar si la dinàmica entre les dues naus fos ara més lenta, tot i que l'addició d'un altre substituent a la caixa fullerènica no sembla que hagi de canviar la velocitat interconformacional. Una altra explicació seria que les diferents conformacions tinguessin diferent energia en solució i, aleshores, la que fos més estable seria la que detectaríem per RMN. En els estudis fets de ^1H RMN sobre la barreja d'isòmers augmentant la temperatura, no vam poder observar cap convergència dels senyals degut a un augment de la dinàmica conformacional i, per tant, sembla ser que la causa de la pèrdua de simetria ve donada per la diferent estabilitat de les conformacions en el dissolvent en el que s'han fet els espectres.

A la *Figura 12* es mostra la simetria i la nomenclatura utilitzada per l'isòmer *trans*-2.

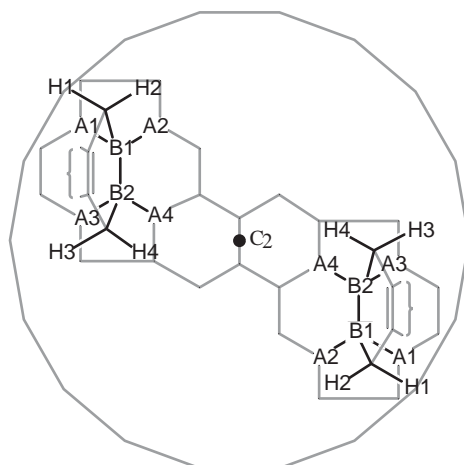


Figura 12. Representació esquemàtica de l'isòmer *t-2* indicant la nomenclatura utilitzada pels diferents tipus de protons i carbonis.

A la taula següent resumim els resultats obtinguts per HMBC pels isòmers *e* i *trans-2*.

Taula 3. Desplaçaments químics obtinguts per HMBC dels isòmers **1a** (*trans-2*) i **1e** (*equatorial*).

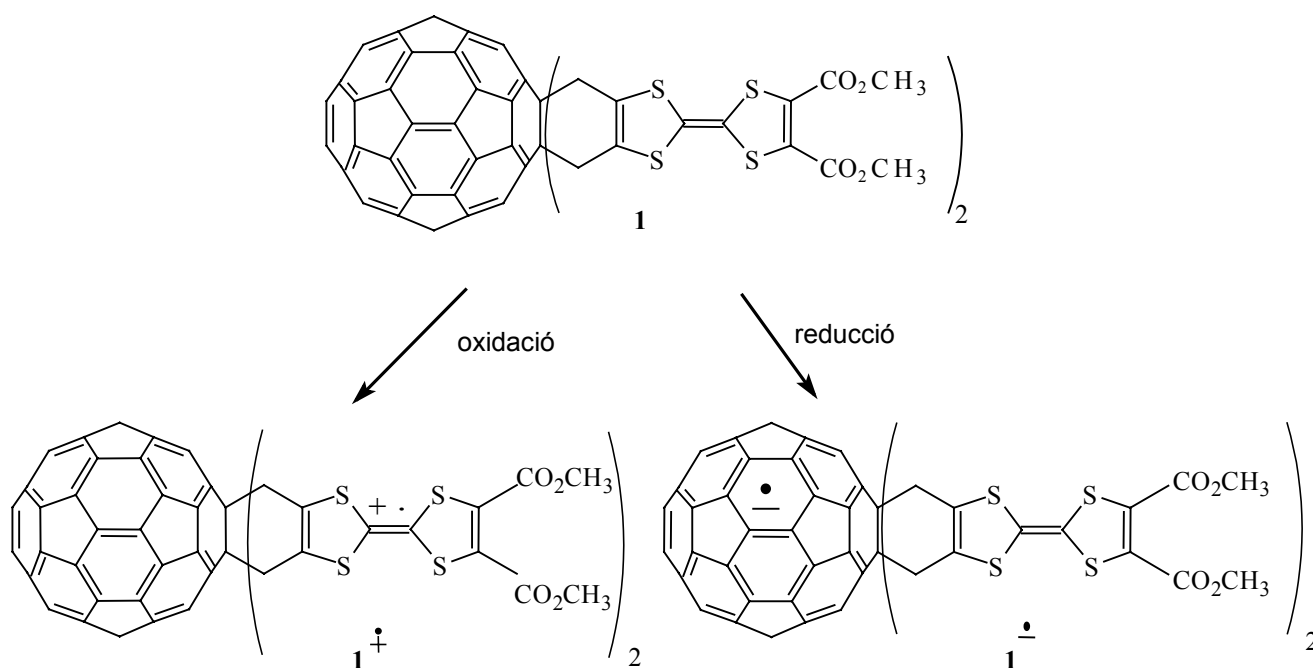
Isòmer	Despl. químics de protó (ppm)				Despl. químics de carboni (ppm)						
	<i>Protons metilènics</i>				<i>Carbonis pont</i>			<i>Carbonis adjacents</i>			
	H1	H2	H3	H4	B1	B2	B3	A1	A2	A3	A4
<i>Trans-2</i>	4.40-4.60(AB; 15Hz)		4.35-4.40(AB; 15Hz)		65.0	64.5	-	153.6	154.4	153.8	160.0
<i>e</i>	3.72(s)	3.98(s)	4.02-4.06(AB; 15Hz)		65.6	65.2	65.2	154.0	161.0	153.5	154.5

En l'isòmer *trans-2*, com en el cas de l'isòmer *e*, s'observa un carboni adjacent que surt a una freqüència al voltant de 160 ppm. En canvi, els isòmers *cis-3* i *trans-4* i els monoadductes que es troben descrits a la literatura no presenten mai pics de ressonància corresponents a carbonis fullerènics a aquestes freqüències tan altes.^{17,24a} Es

pot observar però que la disposició relativa del C_A anòmal respecte l'enllaç del C₆₀ pel qual s'uneix l'altre TTF és la mateixa pels isòmers *trans*-2 i *e*. Si aquesta observació es pogués generalitzar, HMBC podria convertir-se en una eina addicional i simple per la identificació de bisadductes del C₆₀.

3.7. OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DE LES ESPÈCIES IÓNICO-RADICALÀRIES DELS ISÒMERS DEL BISADDUCTE 1.

La presència dins de la mateixa molècula d'una unitat donadora i una d'acceptora permet la generació de les espècies catiónico- i aniònico-radicalàries mitjançant oxidació o reducció, respectivament (*Esquema 11*).



Esquema 11. *Espècies radicalàries derivades de l'oxidació/reducció de 1.*

3.7.1. Obtenció i caracterització de les espècies catiónico-radicalàries dels isòmers del bisadducte 1

En l'estudi de les espècies generades de l'oxidació de **1** és important destacar que, degut a la presència de dues molècules de TTF, es poden formar els cations monoradicalaris i/o els biradicalaris. Si sols s'oxida un TTF es formarà una espècie de valència mixta, la qual és molt atractiva ja que pot presentar transferències intramoleculares induïdes per un estímul extern òptic o tèrmic i mediatas pel fullerè. A més, es podrien observar diferències en les velocitats de transferència dependent de l'isòmer. Per estudiar aquests processos quantitativament caldria realitzar estudis de cronoamperometria i, en aquest cas, no fou possible degut a la poca quantitat d'isòmer aïllat.

Les espècies catiónico-radicalàries dels isòmers majoritaris *trans-2*, *trans-3*, e i *cis-3* van ser generats electroquímicament i estudiades per EPR i UV-Vis.

Per tots els isòmers, en els espectres de Visible (*Figura 13*) dels cations-radicals derivats s'observen tres intenses bandes d'absorció a 310, 450 i 620 nm característiques dels cations radicalaris derivats dels TTF.⁴³ Les absorcions no perden intensitat durant més de dos dies, mostrant la gran estabilitat d'aquests cations.

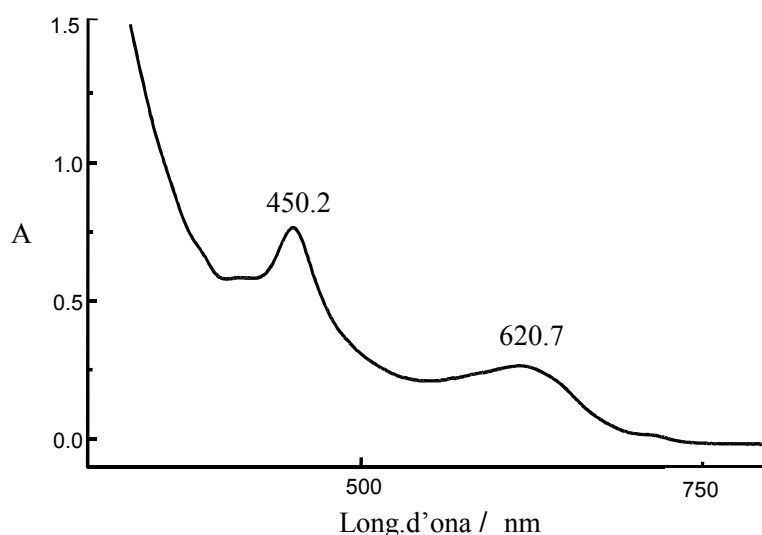


Figura 13. Espectre Vis del catión-radical derivat de l'isòmer *trans-2* després de 10 minuts d'oxidació electroquímica.

Els estudis que es mostren a continuació es realitzaren *in situ* utilitzant una cel·la electroquímica plana adaptada a l'espectròmetre d'EPR. Els espectres d'EPR obtinguts pels cations radicals dels quatre isòmers majoritaris són pràcticament idèntics. En els instants inicials de l'oxidació electroquímica el senyal central obtingut (*Figura 15a*, *Taula 4*) és un triplet centrat a $g=2.007(2)$ i amb unes intensitats relatives de 1:2:1 molt similar al que es va obtenir pel monoadducte **17**.³³ El triplet que s'observa s'atribueix a l'acoblament de l'electró amb els dos protons metilènics axials ja que els equatorials queden en el pla nodal del SOMO (*Figura 14*). Aquest fet es deu a que la velocitat d'interconversió entre les dues conformacions de tipus nau és més lenta que l'escala de temps de l'EPR, fet que ja havia estat observat en altres cicloadductes de C₆₀.^{1a, 44}

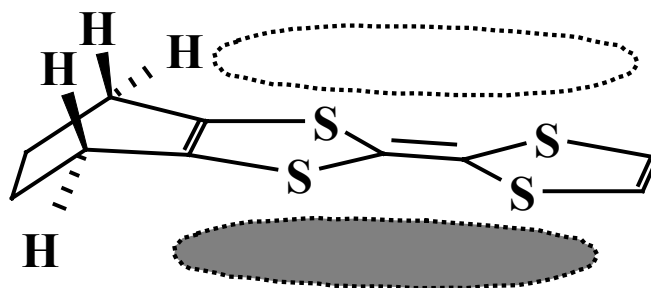


Figura 14. Estereoquímica dels hidrògens metilènics respecte l'anell de TTF.

Podem assumir que en l'etapa inicial de l'oxidació electroquímica sols tenim monoradical. És a dir, les espècies radicalàries formades que s'observen a l'EPR són de valència mixta, amb un dels TTF com a catió-radical i l'altre neutre. Per tant, considerant que tots els isòmers mostren espectres d'EPR idèntics al que es va obtenir per la díada **17**,⁹ podem concloure que a temperatura ambient l'electró desaparellat es troba en tots els casos localitzat a l'agrupació central del fragment TTF-ènic. A mesura que seguim oxidant, a l'espectre d'EPR apareixen dues senyals a la meitat d'on surt el triplet principal (*Figura 15b*, *Taula 4*). En tots els isòmers el senyal del biradical evoluciona cap a un quintuplet però mai s'arriba a observar la teòrica relació d'intensitats 1:4:6:4:1 esperada per un biradical en el que la constant intramolecular d'intercanvi (J^{intra}) entre els spins dels electrons de cada TTF és molt més gran que la constant hiperfina d'acoblament amb els nuclis ¹H ($J^{intra}/g\beta \gg a_H$).⁴⁵ De totes formes,

el fet que les amplades de línia de les noves senyals siguin exactament iguals a les del triplet fa que es descarti la possibilitat de trobar-nos en un cas a on J^{intra} és del mateix ordre de magnitud que la constant d'acoblament amb els protons, a_H . L'explicació doncs seria que tenim, en realitat, una barreja de mono- i biradical. D'acord amb això, els espectres registrats es poden simular perfectament considerant que tenim una determinada proporció de monoradical i una altra de biradical que té una constant d'intercanvi gran. En disminuir la temperatura fins a obtenir una dissolució congelada no es va observar la transició corresponent a $\Delta m_s = 2$ dels estats triplets, però això no sorprèn tenint en compte que la concentració de biradical és sempre molt baixa i que la distància entre els dos centres amb spin és alta.⁴⁶

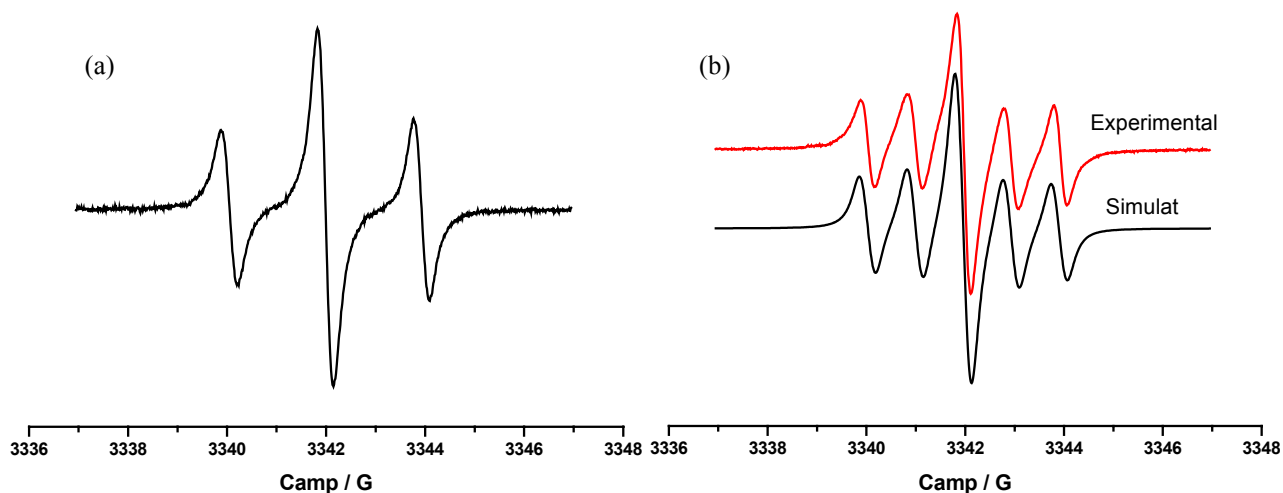


Figura 15. Espectre d'EPR a 293 K en CH_2Cl_2 en condicions isotròpiques del catió radical derivat de **1c** (*trans*-3) (a) després de 5 minuts d'oxidació electroquímica in situ (b) després d'una hora d'oxidació electroquímica in situ. Simulació considerant una proporció monoradical:biradical 1:2.

3.7.2. Obtenció i caracterització de les espècies aniónico-radicalàries dels isòmers del bisadducte 1.

Els anions radicals dels isòmers **1a** (*trans*-2), **1c** (*trans*-3), **1e** (*e*) i **1f** (*cis*-3) es van obtenir per reducció electroquímica i foren caracteritzats per EPR. Els espectres obtinguts mostren un senyal més estret del que s'obtingué pel monoadducte **17**, el que permet observar l'estructura hiperfina que prové de l'acoblament de l'electró desaparellat amb els hidrògens metilènics. D'aquesta manera, per primera vegada es va observar l'acoblament de l'electró de l'anió del fullerè amb els protons dels adductes. Contràriament al que es va veure pels cations radicals, l'isomerisme influeix en els senyals obtinguts i es troba que l'estructura hiperfina dels anions radicals derivats dels isòmers de **1** mostren notables diferències. Les constants d'acoblament isotròpiques de protó van ser calculades per B3LYP/3-21G//AM1 i comparades amb les obtingudes experimentalment, encara que, degut a limitacions computacionals, els càlculs es van realitzar en fase gas per la conformació més estable de cada isòmer.

Com a exemple, a la *Figura 16* es poden veure els espectres d'EPR dels isòmers *trans*-2 i *cis*-3 obtinguts experimentalment i els simulats utilitzant un mètode iteratiu basat en el mètode de Monte Carlo i agafant com a valors inicials les constants d'acoblament calculades.

A la *Taula 4* es resumeixen els resultats obtinguts de les simulacions dels espectres. Els valors de les constants d'acoblament calculades són considerablement similars a les experimentals tal i com es pot observar a la *Figura 17*, en la qual, per comparació, s'han representat els valors relatius d'aquestes (experimentals *versus* teòriques) i s'ha fet un ajust lineal. La recta resultant té un pendent de 1.03. Podem concloure, aleshores, que la distribució de spin de les espècies aniónico-radicalàries depèn fortament de l'isòmer i, a més, s'ha demostrat que es pot predir l'acoblament de l'electró desaparellat amb els protons dels substituents mitjançant càlculs B3LYP/3-21G//AM1. D'aquesta manera, l'estudi dels senyals d'EPR dels anions radicals podria constituir una nova eina per caracteritzar i assignar els isòmers de tríades de C₆₀.

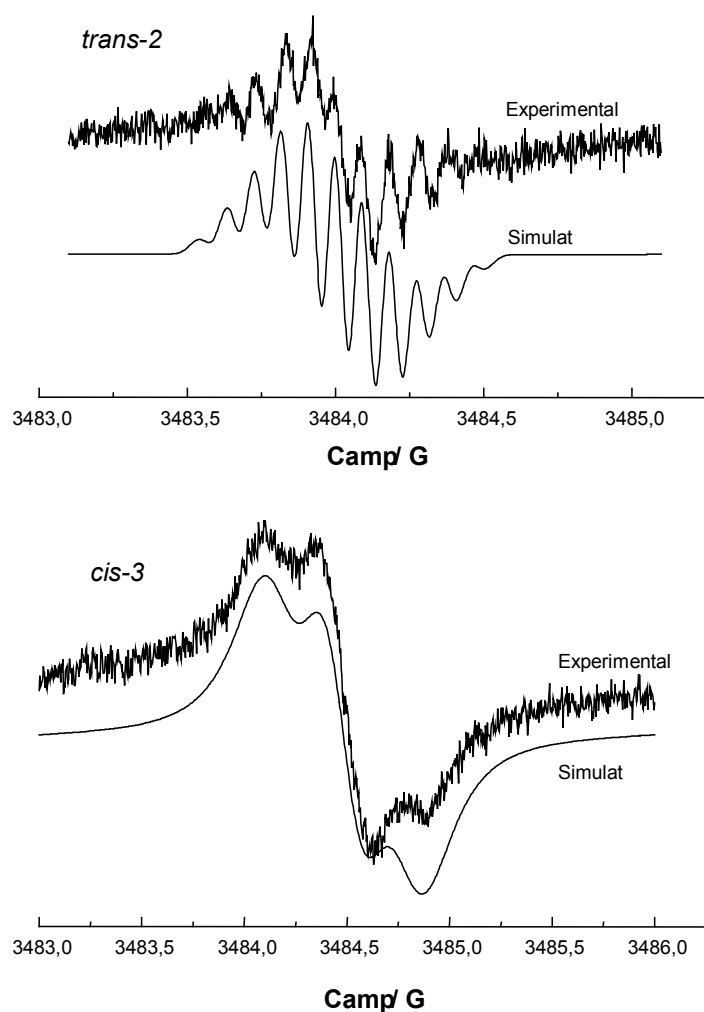


Figura 16. Espectre d'EPR obtingut a 293 K en CH_2Cl_2 i simulat pels anions radicals derivats dels isòmers **1a** (*trans-2*) i **1f** (*cis-3*).

Taula 4. Constants d'acoblament corresponents a les espècies aniònic-radicalàries derivades de **1a** (*trans-2*), **1c** (*trans-3*), **1e** (*e*) i **1f** (*cis-3*).

Isòmer	Anió radical a_{H} / G								Catió radical a_{H} / G	
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	Monorad.	Birad.
<i>trans-2</i>	0.18	0.09	0.18	0.10	0.09	0.18	0.18	0.10	1.93	0.95
<i>trans-3</i>	0.07	0.14	0.26	0.10	0.07	0.09	0.26	0.28	1.91	0.94
<i>equatorial</i>	0.00	0.28	0.09	0.21	0.10	0.09	0.09	0.00	1.94	0.96
<i>cis-3</i>	0.28	0.09	0.06	0.05	0.04	0.00	0.29	0.05	1.94	0.95

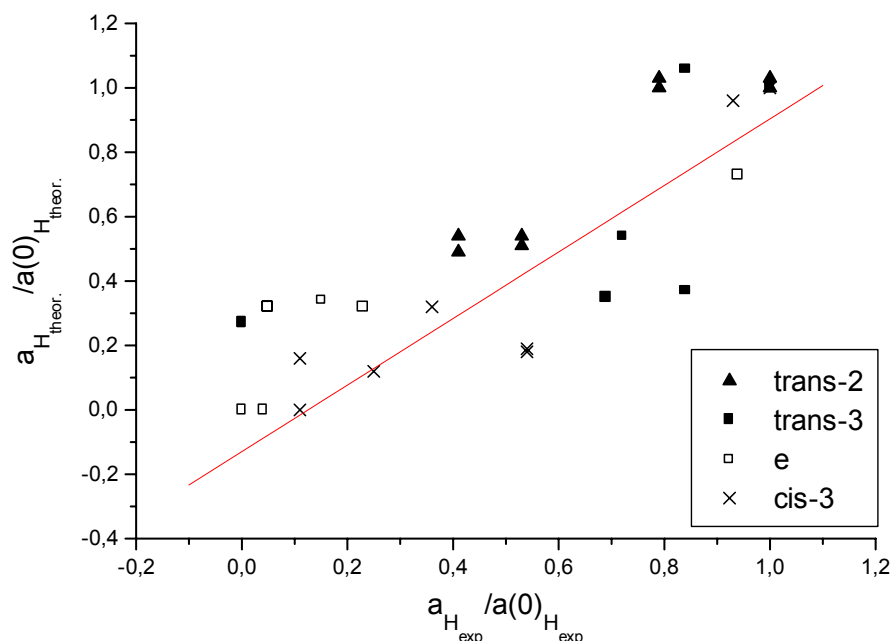


Figura 17. Representació dels valors relatius de les constants d'acoblament experimentals envers les calculades.

Tot i que els valors experimentals de les constants d'acoblament hiperfina són una prova clau de la densitat de spin en els nuclis, per tenir una idea de la distribució de spin a la molècula cal representar els mapes de densitat. Aquests mapes es calculen restant la densitat electrònica dels electrons α i β . A la *Figura 18* es mostra el mapa de densitat de spin d'un confòrmer de l'isòmer *e* calculat a nivell B3LYP/3-21G//AM1. Es pot veure que la densitat de spin és més petita a la regió de l'esfera fullerènica propera a la zona a on s'uneixen els substituents. Resultats similars s'obtenen per la resta dels regioisòmers.⁴⁷

A la *Figura 19* es mostra el LUMO (orbital molecular no ocupat de més baixa energia) de l'espècie neutra pel mateix confòrmer de l'isòmer *e* calculada a nivell B3LYP/3-21G//AM1. S'observa que la densitat de l'orbital LUMO de l'espècie neutra difereix de la distribució de densitat de spin de l'anió radical, encara que en tots dos casos l'amplitud és màxima a la posició *e* respecte els TTF adicionats.

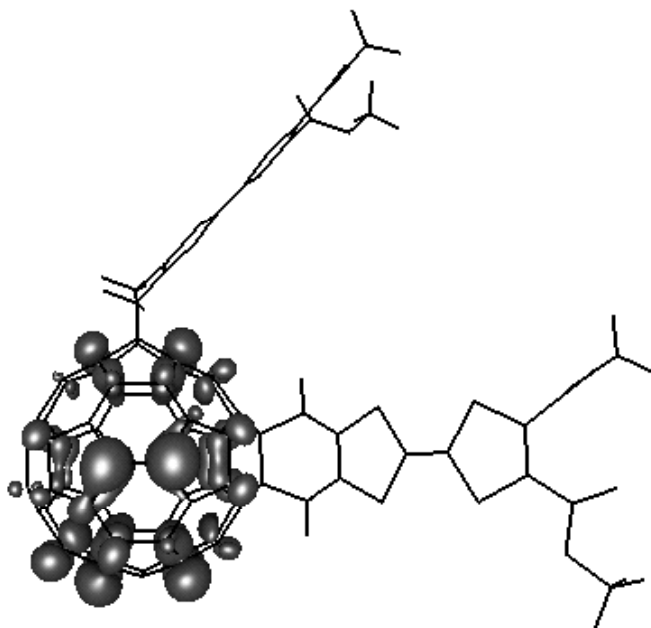


Figura 18. Representació 3D de la densitat de spin de l'anió radical d'un confòrmer del regioisòmer e calculat a nivell B3LYP/6-31G**//AM1. El valor de l'isosuperfície és de 0.001 a.u.

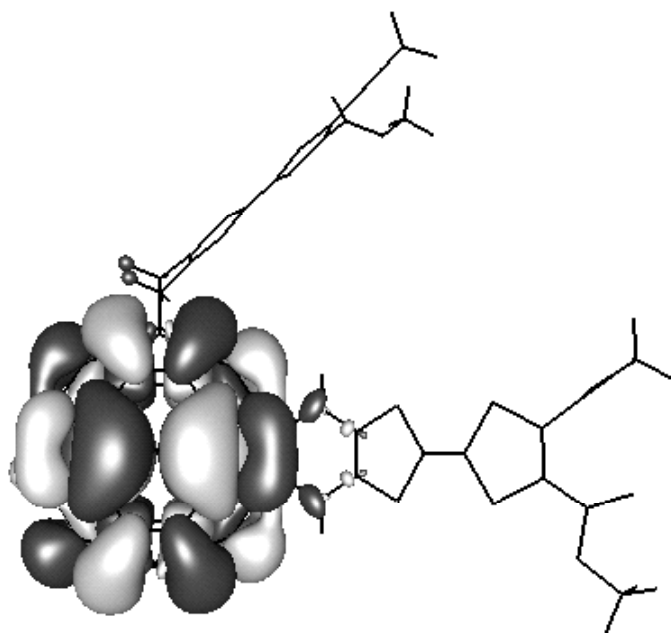


Figura 19. Representació 3D de l'orbital LUMO d'un confòrmer de l'isòmer e calculat a nivell B3LYP/6-31G**//AM1. Els valors de les isosuperfícies són: -0.01 i 0.01 a.u.

RESUM

1) Els sistemes 3-sulfolè són precursors molt útils per a introduir anells al C₆₀ mitjançant cicloadicions Diels-Alder. D'aquesta manera, s'ha pogut obtenir la tríada **1** formada per dues molècules de TTF i una de C₆₀.

2) El bisadducte **1** està format per 8 isòmers diferents segons la posició relativa de les molècules de TTF dins la caixa fullerènica. Aquests regioisòmers es poden separar per cromatografia líquida d'alta pressió (HPLC) utilitzant una columna de sílica. No obstant, l'obtenció dels isòmers per separat és molt tediosa i cal tenir molta superfície de la sílica activa perquè sigui efectiva. Per això, cal vigilar amb la modificació dels punts actius de la sílica per traces d'àcid. Per altra banda, la formació d'agregats a través d'interaccions π - π entre les caixes fullerèniques també impossibilita la separació cromatogràfica, sent necessari la seva disgregació prèvia dissolent la mostra amb un dissolvent aromàtic capaç de solvatar les molècules mitjançant l'establiment d'interaccions π - π .

3) L'ordre esperat d'elució dels isòmers en la columna de sílica es basa en la major polaritat d'aquests a menor separació dels adductes. Per a poder-ho confirmar, es varen realitzar càlculs semi-empírics dels moments dipolars dels conformers més estables. Degut a que els regioisòmers *cis-2* i *cis-1* tenen un calor de formació de 8 i 15 Kcal/mol superiors als de la resta dels regioisòmers, no van ser considerats en els càlculs. Sorprenentment, s'observà que el moment dipolar depèn fortament de la conformació però, tenint en compte una distribució de Maxwell-Boltzmann de les diferents conformacions, s'arriba a l'ordre de polaritat esperat. Així, la polaritat augmenta en el següent ordre: *trans-1*, *trans-2*, *trans-3*, *trans-4*, *e*, *cis-3*.

4) El producte de distribució dels diferents isòmers calculat segons l'energia de Gibbs en fase gas a 393 K no coincideix amb el trobat experimentalment segons l'àrea dels pics cromatogràfics, indicant que la formació dels diferents isòmers té lloc sota control cinètic. Dins de cada isòmer, les diferents conformacions tenen energies similars, a excepció de l'isòmer *cis-3* que té una conformació més estable que les altres

degut a les interaccions de pont d'hidrogen que es formen entre els grups carboximetils dels dos adductes.

5) L'espectre d'UV-Vis és una eina, encara que no determinant, molt útil per fer una primera assignació dels isòmers de **1** i, en general, dels bisadductes del C₆₀, ja que depèn bàsicament del tipus de substitució i no del substituent.

6) Per espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear HMBC es va poder caracteritzar completament dos dels isòmers de **1**: *trans-2* i *equatorial*. Aquesta tècnica permet, utilitzant molt poca quantitat de mostra, l'assignació dels desplaçaments químics d'alguns carbonis sp² de la caixa fullerènica: els carbonis adjacents als carbonis sp³ del C₆₀ substituït. A més, s'observà un desplaçament químic anòmal (160 ppm) d'un dels carbonis adjacents pels dos isòmers estudiats. Aquesta anomalia també es troba en altres isòmers *trans-2* i *e* descrits a la bibliografia i, si es pogués generalitzar, podria convertir-se en una eina útil per identificar-los.

7) Els espectres d'EPR que s'obtenen pels cations-radicals derivats dels isòmers estudiats de **1** són idèntics. De l'estudi per EPR es desprèn que quan es té l'espècie de valència mixta no s'observa en cap cas en les condicions assajades transferència electrònica entre els dos TTF's a través dels diferents fragments de C₆₀. Així, l'electró solitari del catió-radical, que es troba bàsicament sobre el TTF, sols s'acobla en tots els casos, i com succeïa amb la corresponent díada, amb dos dels hidrògens metilènics axials, ja que els equatorials es troben dins del pla nodal del TTF. Per altra banda, es va observar que a mesura que se segueix oxidant els bisadductes C₆₀(TTF)₂ apareix un quintuplet que correspon al biradical amb una alta constant d'intercanvi.

8) L'estudi d'EPR dels anions-radicals derivats de la tríada **1** posa de manifest que una petita part de la densitat de spin es troba en els substituents ja que s'observa acoblament de l'electró amb els hidrògens metilènics del TTF. A diferència de en el cas dels cations radicals, l'isomerisme influeix en els espectres obtinguts. La diferent distribució de spin dels isòmers fou estudiada per càlculs de funcions de densitat coincidint amb els resultats experimentals. Aquesta metodologia pot ser útil per la caracterització i el disseny de noves tríades que puguin presentar transferències intramoleculares mediades pel fullerè.

REFERÈNCIES

- (1) a) Rubin, Y.; Khan, S.; Freedberg, D. I.; Yeretzián, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344. b) Rubin, Y.; Khan, S. I.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4919. c) Mullen, K.; Belik, P.; Gügel, A.; Spickermann, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78. d) Liddell, P.; Mcpherson, A. N.; Sumida, J.; Demanche, L.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *Photochem. Photobio.* **1994**, *595*, 365. e) Linszen, T. G.; Dürr, K.; Hannack, M.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 103.
- (2) Matsubara, Y.; Tada, H.; Nagase, S.; Yoshida, Z. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5372.
- (3) Isaacs, L.; Haldimann, T. G.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339.
- (4) a) Bouille, C.; Rabreau, J.-M.; Hudhomme, P.; Cariou, M.; Jubault, M.; Gorgues, A.; Orduna, J.; Garín, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3909. b) Hudhomme, P.; Bouille, C.; Rabreau, J. M.; Cariou, M.; Jubault, M.; Gorgues, A. *Synth. Met.* **1998**, *94*, 73.
- (5) Imahori, H.; Sakata, Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537.
- (6) Martín, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527.
- (7) a) Lawson, J. M.; Oliver, A. M.; Rothenfluh, D. F.; An, Y.-Z.; Ellis, G. A.; Ranasinghe, M. G.; Khan, S. I.; Franz, A. G.; Ganapathi, P. S.; Shephard, M. J.; Paddon-Row, M. N.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5032. b) Liddell, P. A.; Kuciauskas, S.; Sumida, J. P.; Nash, B.; Nguyen, D.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1400. c) Guldi, D. M.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974. d) Liddell, P. A.; Kodis, G.; De la Garza, L.; Bahr, J. L.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *Helvetica Chimica Acta* **2001**, *84*, 2765.
- (8) a) Imahori, H.; Sakata, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445. b) M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, K. Yamada, H. Yamada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1999**, 721.
- (9) Llacay, J.; Veciana, J.; Vidal-Gancedo, J.; Bourdelande, J. L.; González-Moreno, R.; Rovira, C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5201.

- (10) a) Guldi, D. M.; González, S.; Martín, N.; Antón, A.; Garín, J.; Orduna, J. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1978. b) Martín, N.; Sánchez, L.; Hernanz, M. A.; Guldi, D. M. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 4648.
- (11) a) Guldi, D. *Chem. Commun.*, **2000**, 321. b) Guldi, D. M.; Luo, C.; Da Ros, T.; Prato, M.; Dietel, E.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **2000**, 375. *Ibid* 373.
- (12) a) Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandonà, G.; Farina, G. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221. b) Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C.; Andreu, R.; Garín, J.; Orduna, J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979. c) Martín, N.; Pérez, I.; Sánchez, L.; Seoane, C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5690.
- (13) Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C.; Andreu, R.; Garín, J.; Orduna, J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979.
- (14) Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandonà, G.; Farina, G. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221.
- (15) a) Llacay, J. Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona **1997**. b) Llacay, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Powell, D.; Rovira, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 659.
- (16) Kreher, D.; Liu, S.-G.; Cariou, M.; Hudhomme, P.; Gorgues, A.; Mas, M.; Veciana, J.; Rovira, C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3447.
- (17) Lu, Q.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4764.
- (18) Cross, J.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Lu, Q.; Saunders, M.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R.; Zhao, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11454.
- (19) Schick, G.; Hirsch, A.; Mauser, H.; Clark, T. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 935.
- (20) Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437.
- (21) Djojo, F.; Herzog, A.; Lamparth, I.; Hampel, F.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1537.
- (22) Djojo, F.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 344.
- (23) Pasimeni, L.; Hirsch, A.; Lamparth, I.; Herzog, A.; Maggini, M.; Prato, M.; Corvaja, C.; Scorrano, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12896.
- (24) a) Taki, M.; Sugita, S.; Nakamura, Y.; Kasashima, E.; Yashima, E.; Okamoto, Y.; Nishimura, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 926. b) Nakamura, Y.; Asami, A.; Inokuma, S.; Ogawa, T.; Kikuyama, M.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2193. c) Nakamura, Y.; O-kawa, K.; Matsumoto, M.; Nishimura, J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5429. d) Nakamura, Y.; Tacano, N.; Nishimura, T.; Yashima, E.;

Sato, M.; Kudo, T.; Nishimura, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1193. e) Ishi-I, T.; Shinkai, S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12515.

(25) Beulen, M. W. J.; Rivera, J. A.; Herranz, M. A.; Illescas, B.; Martín, N.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4393

(26) Diedrich, F.; Kessinger, R., *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537.

(27) a) Nakamura, Y.; Taki, M.; Tobita, S.; Shizuka, H.; Yokoi, H.; Ishiguro, K.; Sawaki, Y.; Nishimura, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 127. b) Sun, Y.-P.; Guduru, R.; Lawson, G. E.; Mullins, J. E.; Guo, Z.; Quinlan, J.; Bunker, C. E.; Gord, J. *R. J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 4625.

(28) a) Da Ros, T.; Prato, M.; Lucchini, V. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4289. b) Kordatos, K.; Bosi, S.; Da Ros, T.; Zambon, A.; Lucchini, V.; Prato, M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2802.

(29) Woods, C. R.; Bourgeois, J.-P.; Seiler, P.; Diedrich, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3813.

(30) Kadish, K. M.; Gao, X.; Van Caemelbecke, E.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 563.

(31) Burley, G. A.; Keller, P. A.; Pyne, S. G.; Ball, G. E. *Chem. Commun.* **2000**, 1717.

(32) Mas-Torrent, M.; Pons, M.; Molins, M. A.; Veciana, J.; Rovira, C., *Synth. Met.* **2001**, *123*, 523.

(33) Llacay, J.; Tarrés, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; Mas, M.; Molins, E. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1675.

(34) Llacay, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *Chem. Commun.* **1997**, 659.

(35) Inomata, K.; Kinoshita, H.; Takemoto, H.; Murata, Y.; Kotake, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3341

(36) a) Veciana, J.; Rovira, C.; Cowan, D. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3467. b) Llacay, J.; Veciana, J.; Mata, I.; Molins, E.; Rovira, C. *Adv. Mater.*, *3*, 330.

(37) Sato, M.; Gonnella, N. C.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 930.

(38) Yost, R. W.; Ettore, L. S.; Conlon, R. D. *Introducción a la Cromatografía Líquida Práctica*; Perkin-Elmer: Norwalk, 1981.

(39) a) Ahn, J.S.; Suzuki, K.; Iwasa, Y.; Otsuka, N.; Mitani, T. *J. of Luminiscence* **1998**, *76-7*, 201. b) Nath, S.; Pal, H.; Palit, D.K.; Sapre, A. V.; Mittal, J. *P. J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (50), 10158. c) Rudalevige, T.; Francis, A.H.; Zand, R. J.

Phys. Chem. A **1998**, *102* (48), 9797. d) Thomas, K. G.; Biju, V.; Guldi, D. M.; Kamat, P. V.; George, M. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8864.

(40) Shepard, M. J.; Paddon-Row, M. N. *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 395.

(41) Hirsch, A.; Lamparth, I.; Grösser, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385.

(42) Birkett, P. R.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1230.

(43) a) Torrance, J. B.; Scott, B.A.; Welber, B.; Kaufman, F. B.; Seiden, P.E. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730. b) Talham, D. R.; Chou, L.-K.; Quijada, M. A.; Clevenger, M. B.; Oliveira, G. F. D.; Abboud, K. A.; Tanner, D. B.; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 530.

(44) a) Tago, T.; Minowa, T.; Okada, Y.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8461. b) Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5235. c) Fernández-Paniagua, U. M.; Illescas, B.; Martín, N.; Seoane, C.; Cruz, P.; Hoz, A.; Langa, F. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3705.

(45) Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* **1972**, *11*, 92.

(46) Eaton, S. S.; More, K.M.; Sawant, B.M.; Eaton, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *4*, 523.

(47) Rodríguez, R. Treball Experimental, Universitat de Girona, Juny **2000**.