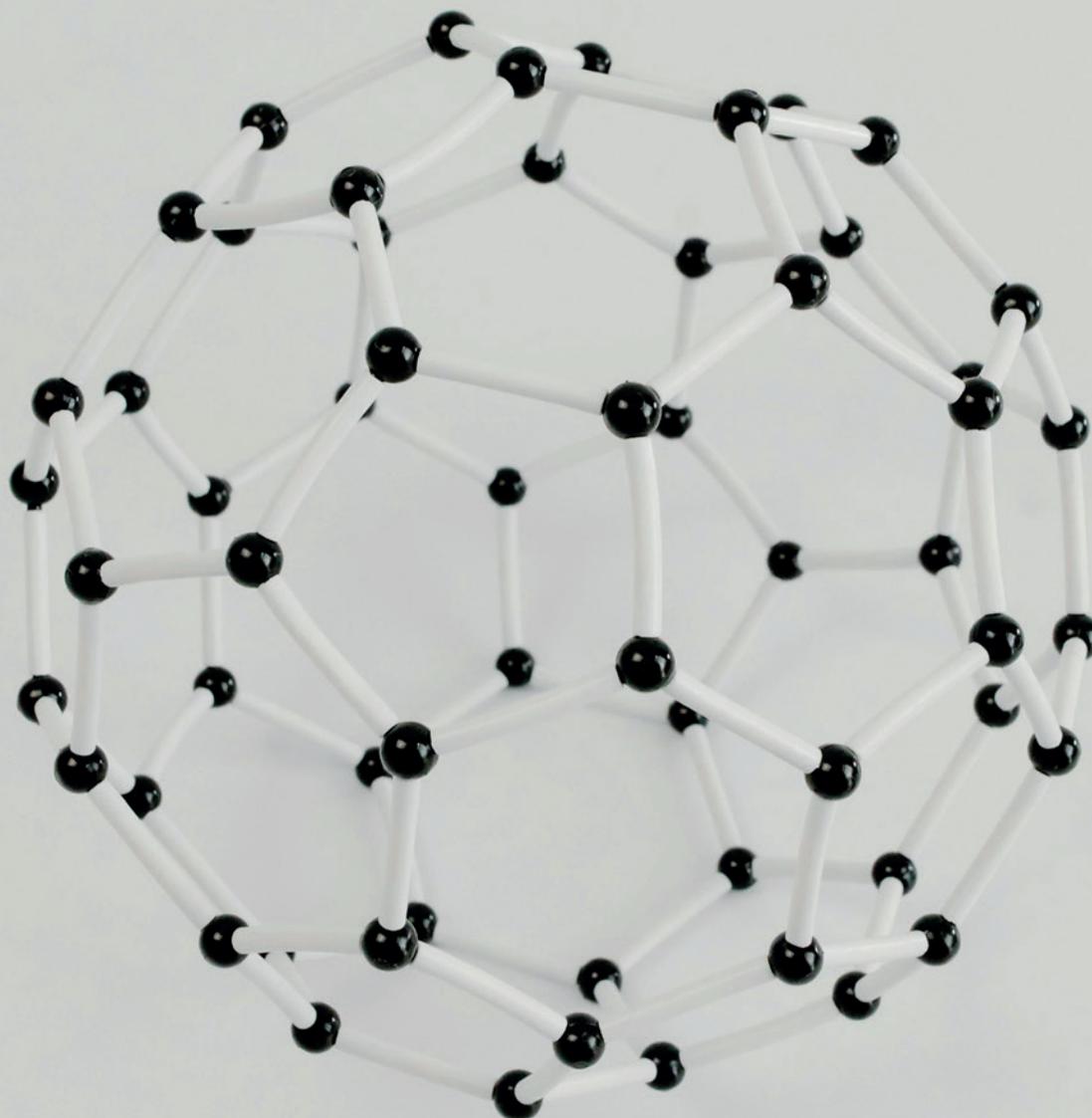


**Moléculas con la misma geometría
pero distintas propiedades
electrónicas: una breve revisión
del fullereno mono-endoédrico
(La, Gd, Sc, Eu) $@C_{82}$**



**Jaime Gustavo Rodríguez Zavala
Zuriel Natanael Cisneros García
Alessandro Romo Gutiérrez**
Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de los Lagos

Resumen

En el presente trabajo se realizará una breve síntesis de resultados del fullereno C_{82} endoédrico con un sólo átomo en su interior. Específicamente, se revisarán los compuestos $M@C_{82}$, ($M=La, Gd, Sc$ y Eu). De los resultados en la literatura científica se encuentra que la posición del átomo endoédrico en el fullereno es la misma para cada compuesto. Sin embargo, las propiedades que se obtienen de estas nanoestructuras son distintas, demostrando de esta manera la importancia del conocimiento del arreglo electrónico en las moléculas.

Abstract

In the present work, a brief synthesis of the results of the endohedral C_{82} fullerene with a single atom inside will be carried out. Specifically, the $M@C_{82}$ ($M=La, Gd, Sc$, and Eu) will be reviewed. The results in the scientific literature show that the endohedral atom's position in the fullerene is the same for each compound. However, the properties obtained from these nanostructures are different, thus demonstrating the importance of knowledge of the electronic arrangement of the molecules.

Palabras clave: Fullereno C_{82} , (La, Gd, Sc y Eu) $@C_{82}$, estructura molecular, propiedades electrónicas,

Keywords: C_{82} Fullerene, (La, Gd, Sc , and Eu) $@C_{82}$, molecular structure, electronic properties.

Introducción

A mediados de la década de los 80s del siglo pasado, el estudio de materiales nanoestructurados dió un gran avance al sintetizar y reportar por primera vez la estructura esférica con sesenta átomos de carbono (C_{60}) (Kroto, 1985). Junto con ella se encontraron diversos tamaños de cúmulos esféricos de átomos de carbono (ver Fig. 1), a los cuales les llamaron fulerenos debido al parecido con las estructuras tridimensionales propuestas por el arquitecto norteamericano Richard Buckminster Fuller. Gracias a su forma geométrica y estructura electrónica (arreglo de los electrones) se visualizaron toda una gama de aplicaciones para dichas estructuras, dando como resultado la obtención del premio Nobel de química a los científicos Robert F. Curl, Harold W. Kroto y Richard E. Smalley en 1996.

Diversas de estas aplicaciones se relacionan con el encapsulamiento de átomos o moléculas en la cavidad del fullereno. El fullereno típico para llevar a cabo el encapsulamiento de átomos es el conocido como carbono 82 o C_{82} . De hecho, la primera extracción exitosa de fulerenos endoédricos (fulerenos con átomos en su interior) fue en

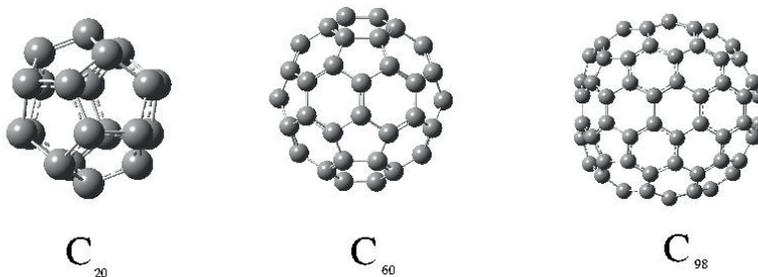


Figura 1. Fulerenos C_{20} , C_{60} y C_{98} .

1991, cuando Y. Chai *et. al.* (Chai, 1991) lograron sintetizar $La@C_{82}$ (el símbolo @ nos indica que el átomo de lantano se encuentra dentro del fullereno C_{82}). Considerando que los átomos metálicos de los grupos 2, 3, 4, y 5 en la tabla periódica son los más efectivos para ser encapsulados en fullerenos, de acuerdo al proceso de síntesis de arco de descarga, podemos dividir en compuestos con uno, dos, tres, o cuatro átomos metálicos en el interior del fullereno. Cuando se encapsulan tres o cuatro átomos metálicos, éstos normalmente demandan elementos no metálicos como el nitrógeno, carbono o el oxígeno, como catalizadores para formar cúmulos metálicos en la cavidad. Por otra parte, cuando dos átomos son encapsulados, éstos pueden presentarse como dímeros o en la forma de carburos metálicos. Sin embargo, cuando un sólo átomo metálico es encapsulado en el fullereno (metalofullereno mono-endoédrico), éste se presenta sin ningún otro átomo como catalizador. Éste último caso demuestra la importancia, como es veré en la siguiente sección, del átomo encapsulado. Ésto debido a la gran diferencia que se ha encontrado en las propiedades electrónicas de los fullerenos con distintos átomos en su interior, aún cuando se tiene arreglos geométricos muy similares.

Metalofullerenos Mono-Endoédricos

Los metalofullerenos mono-endoédricos son vistos como los más simples prototipos de fullerenos endoédricos. Debido a ello, dichos sistemas son de gran interés académico.

Como es bien conocido, en el grafito los átomos de carbono forman capas hexagonales con interacciones débiles entre capa y capa. Si en una de esas capas se forma un pentágono, dicha capa se curva, de tal manera que al tener hasta 12 pentágonos

la estructura de carbono se cierra por completo, formando una molécula esferoidal con pentágonos y hexágonos. Se ha demostrado que para tener una alta estabilidad de la estructura, los pentágonos deben estar aislados por los hexágonos, a esto se le conoce como la regla del pentágono aislado. Tomando en cuenta dicha regla, existen 9 maneras de arreglar los 82 átomos de carbono formando el fullereno C_{82} (ver Fig. 2) (Manolopoulos, 1992), a cada arreglo se le conoce como isómero.

El orden de estabilidad, del isómero más estable al menos estable, es la siguiente: $3 > 4 > 2 > 1 > 5 > 6 > 9 > 8 > 7$ (Rodríguez-Zavala, 2011). Aquí es importante señalar que el isómero 9 se encuentra entre los tres últimos en estabilidad. Sin embargo, cuando un átomo metálico es encapsulado, existe una transferencia de carga del átomo endoédrico a la caja del fullereno, redistribuyendo el orden de estabilidad y encontrando que el isómero 9 es el preferido para encapsular al metal.

El átomo dentro del fullereno modifica considerablemente la estructura electrónica de la caja de carbonos, dando como resultado propiedades totalmente distintas a nivel macroscópico. Ejemplo de ello es el encapsulamiento de lantánidos en el C_{82} , los cuales han recibido mucha atención debido principalmente a sus aplicaciones en medicina. Por una parte el compuesto $Gd@C_{82}$ se ha usado como agente de contraste, o anti-tumoral, mientras el compuesto $La@C_{82}$ se ha utilizado como radio-trazador, incluso se ha utilizado en la construcción de sólidos para fenómenos de conducción eléctrica (Popov, 2013).

$La@C_{82}$ es conocido como el prototipo de metalofullereno endoédrico ya que es el

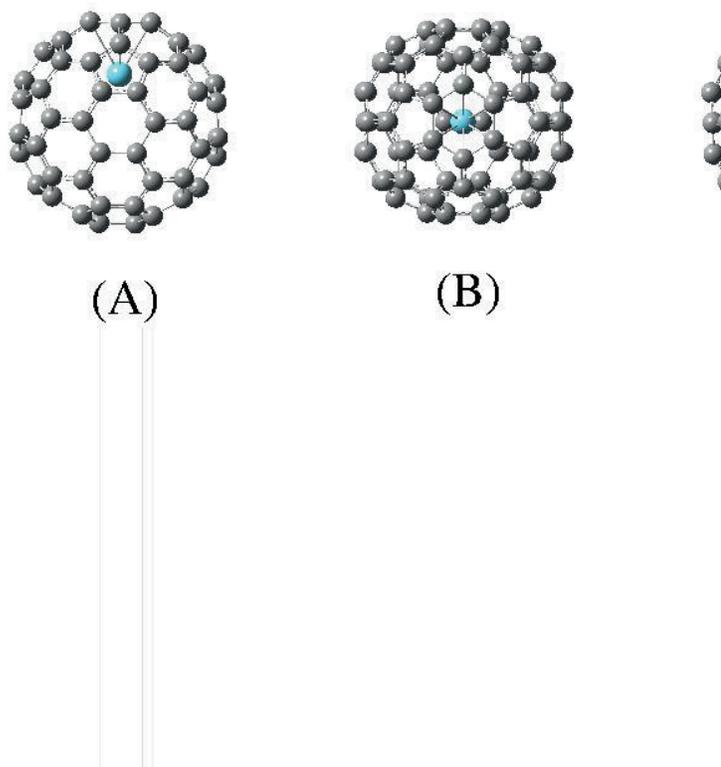


Figura 2. Isómeros del fullereno C_{82} siguiendo la regla del pentágono aislado.

primer endoédrico que fue producido macroscópicamente (Chai, 1991). A través de espectros experimentales de ^{13}C RMN (Resonancia Magnética Nuclear) y cálculos teóricos se obtuvo que el isómero 9 es el que alberga al átomo de lantano (Akasaka, 2000). Además de tener un estado de oxidación trivalente, es decir, creando un sistema $La^{+3}@C_{82}^{-3}$. Su estructura presenta al lantano cerca de un hexágono sobre un eje de simetría (ver Fig. 3).

Por otra parte, para el compuesto $Gd@C_{82}$, la posición del átomo de gadolinio implicó varios estudios experimentales y teóricos, sin embargo, Suzuki *et al.* (Suzuki, 2012) clarificó la posición del gadolinio a través de la obtención de la estructura cristalina por difracción de rayos X, encontrando que el átomo de Gd se encuentra cerca del anillo hexagonal al igual que La

en el sistema previamente discutido.

La estructura de $Sc@C_{82}$ fue determinada experimentalmente (Nishibori, 1998), además corroboraron que el Sc se encuentra dentro del isómero 9 en una posición cercana a un anillo hexagonal al igual que ocurre en los sistemas previos.

El compuesto $Eu@C_{82}$ es divalente, es decir, existe una transferencia de dos electrones del Eu al fullereno, creándose un sistema $Eu^{+2}@C_{82}^{-2}$. Se encontró que los sistemas divalentes son difíciles de obtener. De acuerdo a Huang *et al.* (Huang, 1998) la producción de $Eu@C_{82}$ es de apenas el 7% de la producción de $La@C_{82}$. Por otro lado, al igual que Gd en el compuesto $Gd@C_{82}$ la localización del átomo de Eu fue en un inicio ambigua, sin embargo, a través de cálculos teóricos Mizorogi *et al.*

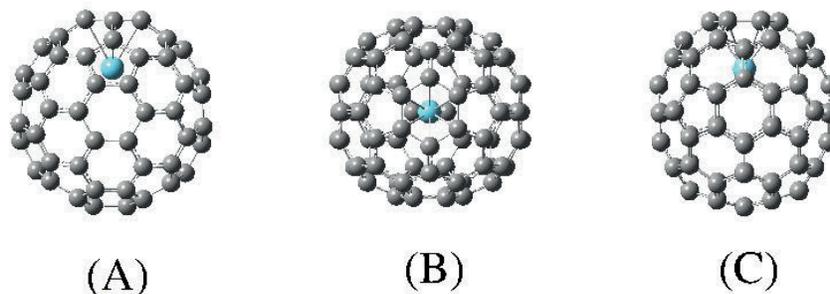


Figura 3. Diferentes vistas del isómero más estable del fullereno $M@C_{82}$ ($M=La, Gd, Sc$ y Eu).

(Mizorogi, 2006) revelaron que la posición del Eu es la misma que los sistemas previos, es decir, cerca a un anillo hexagonal.

Conclusiones

Se presentaron cuatro sistemas, el compuesto prototipo de metalofulfereno mono-endoédrico y trivalente $La@C_{82}$, un compuesto magnético $Gd@C_{82}$, un compuesto no lantánido $Sc@C_{82}$, y un compuesto divalente $Eu@C_{82}$. A pesar de que todos estos sistemas son distintos en su estructura electrónica, las posiciones de los átomos endoédricos, así como la caja del fullereno es la misma para todos ellos. No obstante, la diferencia en la estructura electrónica en cada compuesto nos lleva a propiedades totalmente distintas. De ello se puede observar la importancia del conocimiento del arreglo electrónico en moléculas y nanoestructuras.

Bibliografía

Akasaka, T., Wakahara, T., Nagase, S., Kobayashi, K., Waelchli, M., Yamamoto, K., ... y Kadish, K. M., $La@C_{82}$ Anion. An Unusually Stable Metallofullerene. *J. Of the American Chemical Society*, *122*(38), pp.9316-9317, 2000. doi: 10.1021/ja001586s

Chai, Y., Guo, T., Jin, C., Haufler, R. E., Chibante, L. F., Fure, J., ... y Sma-

lley, R. E., Fullerenes with metals inside. *The Journal of Physical Chemistry*, *95*(20), pp.7564- 7568, 1991. doi: 10.1021/j100173a002

Huang, H., y Yang, S., Relative Yields of Endohedral Lanthanide Metallofullerenes by Arc Synthesis and their Correlation with the Elution Behavior. *J. Phys. Chem.*, *102*, pp.10196-10200, 1998. doi: 10.1021/jp982926n

Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., y Smalley, R. E., C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, *318*(6042), pp.162-163, 1985. doi: 10.1038/318162a0

Manolopoulos, D. E., y Fowler, P. W., Molecular Graphs, Point Groups, and Fullerenes. *J. Phys. Chem.*, *96*(10), pp.7603-7614, 1992. doi: 10.1063/1.462413

Mizorogi, N., y Nagase, S., Do $Eu@C_{82}$ and $Gd@C_{82}$ have an anomalous endohedral structure?. *Chemical Physics Letters*, *431*, pp.110-112, 2006. doi: 10.1016/j.cplett.2006.09.046

Nishibori, E., Takata, M., Sakata, M., Inakuma, M., y Shinohara, H., Determination of the Cage Structure of $Sc@C_{82}$ by Synchrotron Powder Diffraction. *Che-*

mical Physics Letters, 298, pp.79-84, 1998. doi: 10.1016/S0009-2614(98)01133-6

Popov, A. A., Yang, Sh., y Dunsch, L., Endohedral Fullerenes. *Chemical Reviews*, 113, pp.5989-6113, 2013. doi: 10.1021/cr300297r

Rodríguez-Zavala, J. G. Tenorio, F. J., Samaniego, C., Méndez-Barrientos, C. I., Peña- Lecona, F. G., Muñoz-Maciel, J., y Flores-Moreno, R., Theoretical Study on

the Sequential Hydroxylation of C₈₂ Fullerene Based on Fukui Function. *Molecular Physics*, 109(14), pp.1771-1783, 2011. doi: 10.1080/00268976.2011.591743

Suzuki, M., Lu, X., Sato, S., Nikawa, H., Mizorogi, N., Slanina, Z., ... y Akasaka, T., Where does the Metal Cation Stay in Gd@C_{2v}(9)-C₈₂? A Single-Crystal X-ray Diffraction Study. *Inorganic Chemistry*, 51, pp.5270-5273, 2012. doi: 10.1021/ic300186y