

Interacciones supramoleculares entre coranuleno y fullerenos en el desarrollo de detectores moleculares

Supramolecular interactions between corannulene and fullerenes in the development of molecular detectors

Adriana Sacristán-Martín, Nerea Álvarez-Llorente, Héctor Barbero y Celedonio M. Álvarez*

UIC MIOMeT, IU CINQUIMA/Química Inorgánica.

Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid.

PALABRAS CLAVE:

Coranuleno
Fullerenos
Supramolecular
Preorganización
Máquinas moleculares

RESUMEN:

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos no planos (PAHs, por sus siglas en inglés) son moléculas orgánicas caracterizadas por una estructura aromática compuesta por múltiples anillos de benceno fusionados que contienen exclusivamente átomos de carbono sp^2 . El miembro más destacado de esta familia es el coranuleno ([5]-circuleno, $C_{20}H_{10}$). Es de esperar que la topología del coranuleno y su complementariedad con los fullerenos desempeñen un papel importante en el estudio de uniones supramoleculares. Por eso, se han desarrollado diversas pinzas moleculares que incorporan dos o más unidades de coranuleno unidas por diferentes tipos de grupos espaciadores. En este artículo, se presentan algunos ejemplos dentro de este campo de las interacciones supramoleculares.

KEYWORDS:

Corannulene
Fullerenes
Supramolecular
Preorganization
Molecular devices

ABSTRACT:

Non-planar polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic molecules characterized by an aromatic framework composed of multiple fused benzene rings, exclusively containing sp^2 carbon atoms. These non-planar PAHs exhibit enhanced properties over planar analogs, such as enhanced solubility and the ability to self-assemble, making them ideal components of new materials. The most notable member of the family is corannulene ([5]circulene, $C_{20}H_{10}$). The topology of corannulene and its complementarity with fullerenes is expected to play a significant role in supramolecular binding. Consequently, various molecular tweezers incorporating two or more corannulene units linked by different spacer groups have been reported. Herein, we highlight selected examples in supramolecular interactions.

Introducción

El término Química Supramolecular fue introducido por Jean-Marie Lehn en 1978, quien lo definió como "la química más allá de la molécula". Según Lehn,^[1] el objetivo de la Química Supramolecular es desarrollar sistemas basados en la unión de dos o más moléculas mediante interacciones no covalentes, también denominadas interacciones intermoleculares, que son más débiles que los enlaces covalentes. Se conocen varios tipos de interacciones supramoleculares como las interacciones electrostáticas, los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals, entre otras.^[2,3] El estudio de la Química Supramolecular es un área muy interdisciplinar, dentro de la cual se incluye el estudio de máquinas moleculares,^[4] reconocimiento molecular,^[5] estructuras autoensambladas,^[6] materiales supramoleculares y química covalente dinámica.^[7,8]

Por otro lado, de entre todos los elementos de la tabla periódica, el carbono destaca por su versatilidad, ya que posee una habilidad única para formar enlaces covalentes en diversos grados de hibridación (sp , sp^2 y sp^3). Debido a esta versatilidad al formar enlaces, el carbono existe en diversas formas alótropas,

siendo las más conocidas el diamante y el grafito (Figura 1). Ambas se encuentran formadas únicamente por átomos de carbono, pero con diferentes estructuras, lo que hace que tengan propiedades químicas y físicas diferentes.

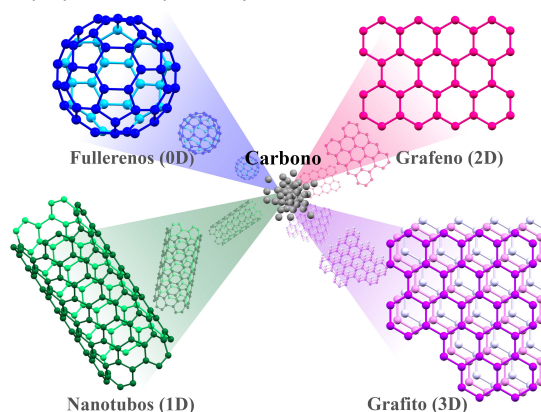


Figura 1. Clasificación de los alótropos de carbono en función de su dimensionalidad.

CÓMO CITAR: A. Sacristán-Martín, N. Álvarez-Llorente, H. Barbero, C.M. Álvarez. An. Quím. RSEQ 2026, 122, 48-55, https://doi.org/10.62534/rseq.aq.2112

* C-e: celedonio.alvarez@uva.es

En las últimas décadas, se han descubierto otras formas alotrópicas del carbono, también denominadas “nanoalótropos” de carbono,^[9,10] que han suscitado gran interés debido a sus propiedades. Los “nanoalótropos” de carbono son materiales que tienen al menos una dimensión por debajo de los 100 nm de espesor. Una forma de clasificarlos es en función del número de dimensiones en las que se extiende su estructura (Figura 1). Ordenándolos de mayor a menor dimensionalidad, en primer lugar, se encuentra el grupo 2D (grafeno),^[11] después, el grupo 1D (nanotubos de carbono),^[12] y, por último, el grupo 0D (fullerenos o *buckyballs*). De este último grupo el más conocido y utilizado es el C_{60} , aunque también existen otras especies como, por ejemplo, C_{70} o C_{84} . La estructura del C_{60} está formada por 60 átomos de carbono con hibridación sp^2 adoptando una geometría pseudoesférica, en concreto, la de un icosaedro truncado, formado por 12 pentágonos y 20 hexágonos (Figura 1).

Desde su descubrimiento, los fullerenos han suscitado gran interés entre la comunidad científica debido a sus excepcionales propiedades fotovoltaicas, electroquímicas, fotofísicas y de óptica no lineal.^[13,14] Además, la formación de aductos supramoleculares con fullerenos es de gran importancia ya que permite controlar los procesos de transferencia de carga desde un grupo dador a través de interacciones no covalentes hacia el fullereno. Es por este motivo que el desarrollo de nuevas estrategias para la formación de complejos de inclusión con fullerenos ha despertado gran interés en los últimos años.^[15,16]

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos, también conocidos como PAHs por sus siglas en inglés (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), son una familia de compuestos constituidos únicamente por átomos de carbono e hidrógeno. Se forman a partir de la fusión de múltiples anillos de benceno. La hibridación sp^2 que presentan todos los átomos de carbono hace que estos compuestos posean electrones π deslocalizados por toda su estructura, lo que les otorga diferentes propiedades fotofísicas, electrónicas y magnéticas.^[17]

Dos tipos de PAHs pueden diferenciarse dependiendo de su forma tridimensional. Por un lado, los de estructura plana, siendo el más sencillo es el naftaleno, formado por la fusión de dos anillos de benceno. Al aumentar el número de anillos se pueden obtener múltiples estructuras, debido a que los anillos pueden fusionarse de forma lineal o no lineal (Figura 2). De la fusión de infinitos anillos bencénicos se obtendría el grafeno.

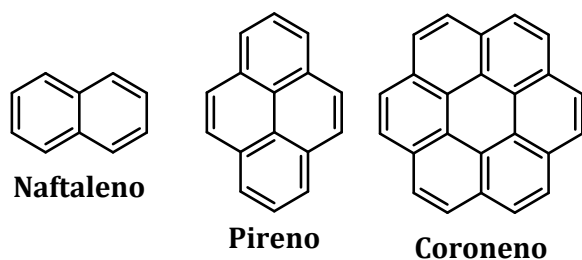


Figura 2. Ejemplos de PAHs planos.

Por otro lado, existe una clase especial de PAHs que poseen una geometría curva, con estructura no plana. Dichas estructuras tienen gran relevancia en campos como el de la química de materiales, ya que la curvatura afecta a las propiedades ópticas, electrónicas, quirales, de transporte de carga y autoensamblaje de los compuestos π -deslocalizados.^[18,19] Existen varias estrategias para inducir curvatura de las que surgen una gran variedad de estructuras. Una de ellas es introduciendo anillos no hexagonales como la usada para la obtención de

[5]circuleno o [7]circuleno (Figura 3b, 3c).^[20,21] Por otro lado, la fusión consecutiva de anillos aromáticos en posición orto, produce estructuras como los helicenos.^[22] (Figura 3a). Estos son solo algunos ejemplos sencillos, ya que se han desarrollado métodos de síntesis para gran variedad de PAHs no planos más extendidos, como los nanografenos curvados, entre otros.^[23]

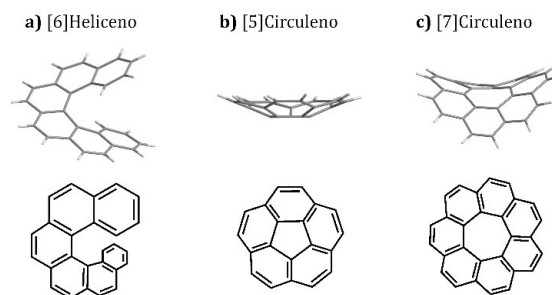


Figura 3. Estructura y representación tridimensional de algunos PAHs no planos: (a) [6]heliceno, (b) [5]circuleno, (c) [7]circuleno.

De entre todos ellos, los que tienen geometría esférica abierta, también conocidos como poliarenos geodésicos abiertos o *buckybowls*, en concreto el [5]circuleno, más conocido como coranuleno, han resultado ser muy útiles a la hora de interactuar con la superficie externa de los fullerenos. Este compuesto, cuya fórmula molecular es $C_{20}H_{10}$, se forma a partir de la fusión de cinco anillos de benceno alrededor de un anillo central de cinco eslabones. La presencia de este anillo pentagonal genera una tensión en su estructura, lo que produce una distorsión en su geometría, haciendo que se desvíe de la planaridad, adquiriendo una forma de cuenco con una profundidad de 0,87 Å.^[24] Como consecuencia de dicha geometría, el coranuleno posee propiedades muy interesantes.^[22] La diferenciación de las dos caras, una cóncava y otra convexa, hace que surjan dos propiedades que no presentan los compuestos aromáticos planos. Por un lado, posee un momento dipolar neto (Figura 4a).^[25] Y por otro, se produce una interconversión entre ambas caras del coranuleno a temperatura ambiente siendo un proceso de equilibrio dinámico fluxional (*bowl-to-bowl inversion*) (Figura 4b). La barrera energética de este proceso puede variar en función del patrón de sustitución del coranuleno, encontrándose en el intervalo de 10,2 a 11,3 kcal/mol para compuestos mono- y di-sustituídos.^[26]

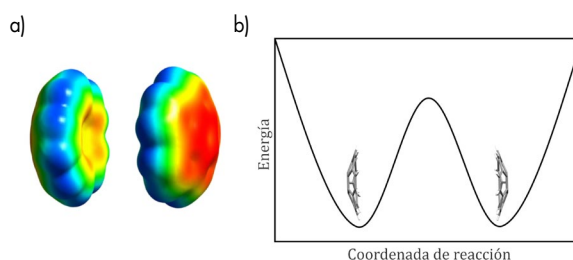


Figura 4. (a) Mapa del potencial electrostático de las caras cóncava y convexa del coranuleno y (b) perfil energético de la inversión de las caras del coranuleno.

Desde el punto de vista químico, el coranuleno se comporta, con excepciones, como un areno, pudiéndose obtener múltiples derivados con diversos grupos funcionales y formar complejos tipo σ y π con diferentes metales.

Interacciones supramoleculares coranuleno-fullereno

A la hora de diseñar sistemas anfitrión-huésped mediante interacciones supramoleculares, un criterio muy importante es la complementariedad de forma entre el anfitrión y el huésped. Teniendo en cuenta la forma de cuenco del coranuleno y que los fullerenos son moléculas pseudoesféricas sin funcionalizar, hace que tengan una complementariedad casi perfecta (Figura 5). De hecho, el grado de curvatura del coranuleno es algo menor al tener un único anillo pentagonal en su estructura, lo que le permite envolver al fullereno de manera muy eficaz. Las interacciones supramoleculares que se forman se basan fundamentalmente en las fuerzas de dispersión de London (dipolo instantáneo-dipolo inducido) que dependen principalmente de la superficie disponible para la interacción. Por ello, se ha estudiado la capacidad del coranuleno para formar aductos supramoleculares con fullerenos por medio de interacciones π - π (π -stacking), un tipo de fuerza de dispersión que se produce entre moléculas que tienen varios anillos aromáticos con densidad electrónica p deslocalizada por toda su estructura.

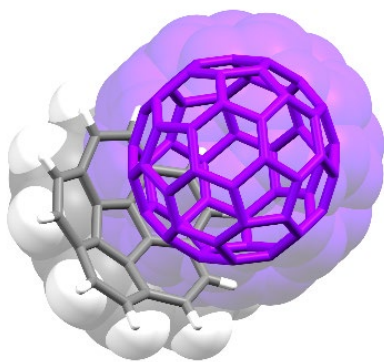


Figura 5. Estructura de rayos X del aducto C_{60} @coranuleno.

Tras las fuerzas de dispersión, el segundo factor más relevante a considerar en la formación de aductos supramoleculares con fullerenos es la energía de desolvatación. Este factor depende principalmente de la solubilidad de los fullerenos. En general, los fullerenos son poco solubles en la mayoría de los disolventes, lo que se traduce en una contribución positiva de este factor; sin embargo, al aumentar la solubilidad del fullereno disminuye la estabilidad de los aductos supramoleculares.^[27]

Por último, hay que tener en cuenta el efecto entrópico asociado a la interacción, así como la penalización producida por la energía de deformación de las moléculas que forman el aducto. En anfitriones con rigidez conformacional con una cavidad de geometría y tamaño adecuados la contribución de este factor es mínimo. Por otro lado, en anfitriones con mayor flexibilidad conformacional se produce una penalización entrópica que se traduce en una menor estabilidad del aducto supramolecular. A pesar de ello, varios estudios han llegado a la conclusión de que los procesos de reconocimiento supramolecular de fullerenos se encuentran promovidos mayormente por la entalpía.^[27,28]

En lo relativo al coranuleno sin sustituir, a pesar de que sus propiedades lo convierten en un candidato muy prometedor para su asociación con fullerenos, no se han encontrado evidencias de esta interacción en disolución. Sin embargo, sí que se ha detectado el aducto $(C_{60}@coranuleno)^+$ en fase gas y se ha podido determinar su estructura por difracción de rayos X de monocristal (Figura 5),^[29] poniendo de manifiesto la complementariedad de sus geometrías.

Por estos motivos, se han llevado a cabo investigaciones para modificar las propiedades geométricas y electrónicas del coranuleno con el objetivo de aumentar su afinidad hacia los fullerenos en disolución. Una de las estrategias fue desarrollada por el grupo de Scott y colaboradores, quienes funcionalizaron el coranuleno con diferentes tioéteres (Figura 6).^[30,31] Estos grupos dadores aumentan la densidad electrónica en la cara cóncava del coranuleno, y por tanto facilitan que se produzca el proceso de transferencia de carga. De hecho, los autores comprobaron que estos compuestos formaban aductos supramoleculares de estequiometría 1:1 con C_{60} y C_{70} en disolución con constantes de asociación moderadas.

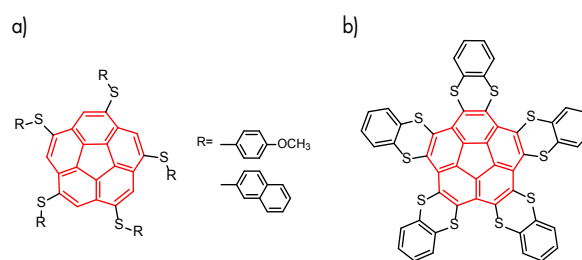


Figura 6. Tioéteres sintetizados por Scott y colaboradores capaces de establecer interacciones supramoleculares con fullerenos en disolución.

Además, en los últimos años Martín y Stuparu y colaboradores han sintetizado algunos compuestos nanografénicos que incorporan en su estructura un fragmento similar a coranuleno (anillo de 5 eslabones rodeado de 5 anillos bencénicos) que han demostrado interaccionar muy eficazmente con fullereno debido al aumento de la superficie aromática.^[23,32]

Pinzas moleculares de coranuleno como receptores de fullerenos: Sistemas bi-coranuleno

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, el coranuleno sin funcionalizar no presenta suficiente afinidad por los fullerenos en disolución. Para solucionar este problema, Sygula y colaboradores idearon una estructura con dos unidades de coranuleno unidas a través de un espaciador rígido. Esta estructura adopta una geometría donde los coranulenos se encuentran en una disposición en la que se pueden comportar como una pinza, alojando una molécula de fullereno entre ambos mediante la formación de interacciones supramoleculares. Esta estructura fue denominada de forma informal como buckycatcher I (Figura 7).^[33] Desde entonces, la disposición de dos o más unidades de coranuleno dentro de una estructura química con una geometría adecuada para actuar como receptores de fullerenos ha sido ampliamente investigada.^[34]

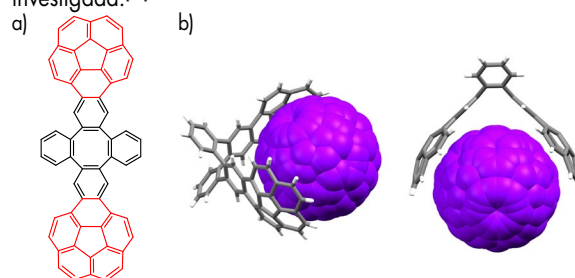


Figura 7. (a) Estructura del buckycatcher I y (b) estructura del aducto supramolecular C_{60} @Buckycatcher I obtenida por difracción de rayos X de monocristal.

El propio Sygula continuó desarrollando pinzas orgánicas con diferentes motivos espaciadores. Se descubrió que la pinza denominada como buckycatcher II (Figura 8a),^[35] además de poseer una afinidad elevada hacia los fullerenos, formaba complejos de inclusión con estequiometría 2:1, donde dos moléculas de anfitrión encapsulan una molécula del huésped, C_{60} (Figura 8b). Igualmente cabe destacar el buckycatcher III, basado en el anclaje de Klärner,^[36] preparado mediante reacciones de cicloadición de Diels-Alder (Figura 8c,d).

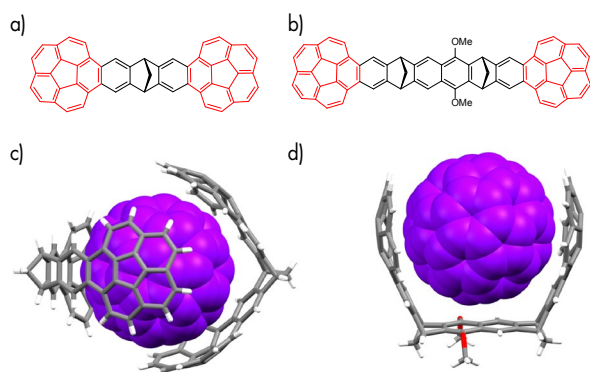


Figura 8. (a) Estructura de la pinza buckycatcher II; (b) estructura cristalina del aducto $C_{60}@(buckycatcher II)_2$, (c) estructura de la pinza buckycatcher III y (d) estructura cristalina del aducto $C_{60}@buckycatcher III$.

Otro motivo espaciador que se ha utilizado como unión entre las unidades de coranuleno es el heliceno. Un ejemplo se llevó a cabo en nuestro grupo de investigación, donde se sintetizó una pinza a partir del compuesto 2,15-dimetilhexaheliceno (Figura 9a), el cual se funcionalizó con dos unidades de coranuleno mediante una reacción de tipo "click".^[37] Presentó una afinidad elevada por C_{60} con una constante de asociación del orden de $10^3 M^{-1}$ en tolueno- d_8 . Este descubrimiento abrió paso a la posibilidad de emplear cada uno de los enantiómeros de dicho compuesto para el reconocimiento de fullerenos quirales. Más adelante, Chen y colaboradores desarrollaron una pinza empleando como soporte el tetrahidro[5]heliceno (Figura 9b).^[38]

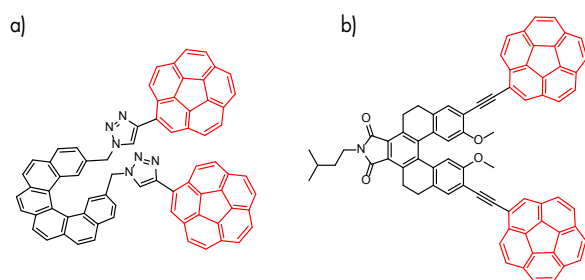


Figura 9. a) Estructura de la pinza molecular basada en [6]heliceno y (b) estructura de la pinza basada en tetrahidro[5]heliceno.

También hay que destacar el anfitrión con un motivo espaciador orgánico muy sencillo, desarrollado por Stuparu y colaboradores,^[39] que consistió en dos unidades de coranuleno separadas por un doble enlace (Figura 10), obtenido por reacción de Wittig.

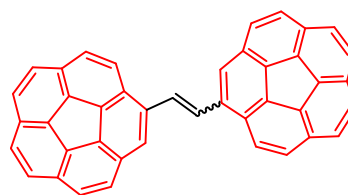


Figura 10. Bicornuleno sintetizado mediante metodología Wittig.

Un estudio reciente sobre este tipo de pinzas se llevó a cabo en nuestro grupo de investigación, donde se estudió la influencia de la naturaleza electrónica de distintos grupos funcionales presentes en los espaciadores, basados en dibenzotiofeno, fluoreno y carbazol (Figura 11a).^[40] Se estudió la capacidad para asociar fullerenos de las diferentes pinzas en función del carácter dador o aceptor de los grupos funcionales que poseen en su estructura, ya que la geometría de la cavidad es similar en todas ellas. Todos ellos formaron aductos con una relación anfitrión-huésped 1:1 a excepción del compuesto derivado del dibenzotiofeno que forma aductos supramoleculares de estequiometría 2:1 con C_{70} (Figura 11b). Esto es quizás debido a que la subfamilia de tiofenos ($E = S$, SO y SO_2 en la figura 11) mostró las afinidades más altas por fullerenos por tener la menor pérdida entrópica, lo que mejora la transferencia de carga y las interacciones electrostáticas. En el caso del fullereno C_{70} , este efecto se ve extraordinariamente intensificado, lo que permite la formación de este aducto ternario 2 a 1 que no se observa en sus versiones oxidadas (Figura 11b).

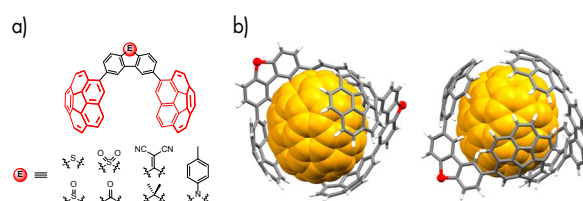


Figura 11. (a) Estructura de las pinzas con espaciadores basados en basados en dibenzotiofeno, fluoreno y carbazol y (b) estructura optimizada del aducto formado entre la pinza con dibenzotiofeno como espaciador y el fullereno C_{70} con estequiometría 2:1.

En todas las pinzas moleculares mencionadas hasta ahora se han empleado motivos orgánicos como elementos separadores entre las unidades de coranuleno. En 2014, en nuestro grupo de investigación se preparó una serie de complejos de Pt(II) planocuatridos con diferentes ligandos que contenían fragmentos policíclicos aromáticos en disposición *cis*.^[41] En concreto, el complejo que poseía dos ligandos acetilencoranuleno (Figura 12) en su estructura mostró una elevada afinidad por fullerenos, con constantes de asociación del orden de $10^3 M^{-1}$ y $10^4 M^{-1}$ en tolueno- d_8 para C_{60} y C_{70} respectivamente. Este comportamiento se puede explicar por la rigidez conformational que presenta la pinza, cuya cavidad dispone de una geometría adecuada para alojar al fullereno.

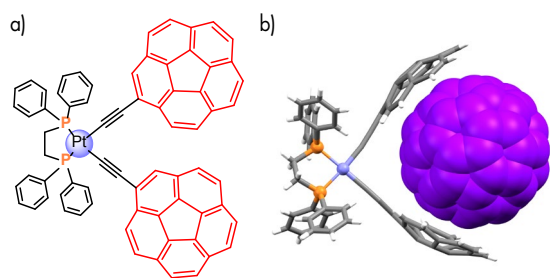


Figura 12. a) Estructura del complejo de platino con ligandos acetilcoranuleno y b) estructura cristalina del aducto.

También se han sintetizado especies con dos coranulenos que no se enlazan a un centro específico, sino que forman estructuras rígidas estilo jaula como el ejemplo obtenido por el grupo de Peris y colaboradores que se presenta en la Figura 13.^[42]

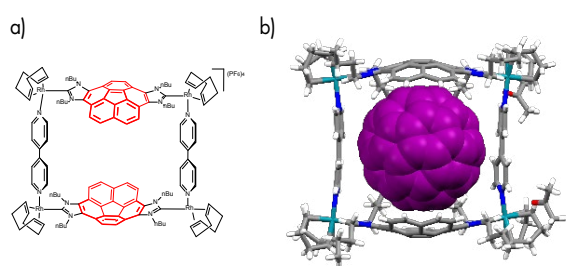
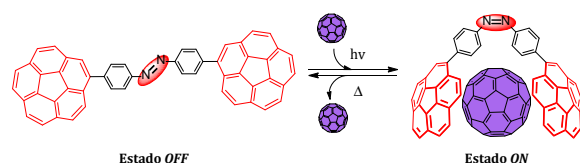


Figura 13. a) Biscoranuleno sintetizado mediante metodología Wittig y b) estructura de un compuesto con estructura de caja obtenida por difracción de rayos X.

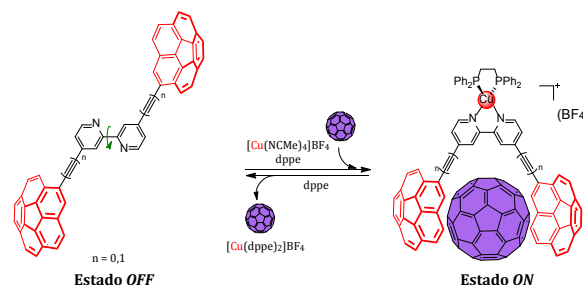
Además, en nuestro grupo, se han sintetizado varias máquinas moleculares que actúan como receptores de fullerenos, respondiendo a diferentes estímulos. La primera máquina molecular desarrollada se basó en las propiedades de fotoisomerización reversibles del grupo azobenceno bajo irradiación ultravioleta (UV).^[43] De esta forma, el isómero E, que es el termodinámicamente más estable, se puede convertir en el isómero Z. En el caso de la pinza funcionalizada en las posiciones *para* del azobenceno, el isómero E no presentó afinidad por fullerenos (estado OFF), mientras que el isómero Z sí que fue capaz de formar complejos de inclusión con constantes de asociación del orden de 10^3 M^{-1} en tolueno- d_8 para C_{60} y C_{70} , respectivamente (estado ON) (Esquema 1). La interconversión entre ambos estados de la máquina fue posible de manera virtualmente infinita, no observándose descomposición de la muestra.



Esquema 1. Funcionamiento mediante fotoisomerización de la máquina molecular con grupo azobenceno.

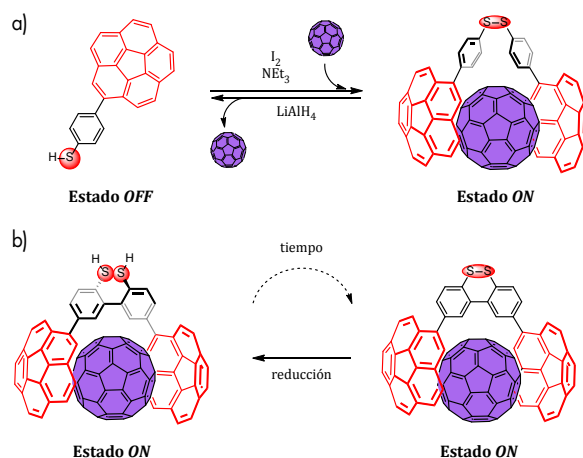
La siguiente máquina molecular desarrollada respondía a un estímulo químico. Se prepararon una serie de ligandos 2,2'-bipiridina funcionalizados en las posiciones 4 y 4' con coranuleno (Esquema 2).^[44] Estos ligandos, cuando no estaban coordinados a un centro metálico, no presentaron afinidad por asociar fullerenos al estar las unidades de coranuleno alejadas entre sí en la conformación más estable *anti* (estado OFF). Sin

embargo, al coordinar estos ligandos a un centro de Cu(I) los fragmentos policíclicos aromáticos se disponen en una conformación *sin*, formando una cavidad adecuada para el reconocimiento de fullerenos (estado ON). En dicho estado, se obtuvieron constantes de asociación del orden de 10^3 M^{-1} y de 10^4 M^{-1} para C_{60} y C_{70} en diclorometano- d_2 , respectivamente.



Esquema 2. Funcionamiento a través de la formación y disociación de complejos de coordinación de la máquina molecular con bipiridina.

Por último, se diseñó una máquina molecular que funcionara a través de procesos redox. En este caso, se decidió basar la activación de las máquinas moleculares en la formación de puentes disulfuro (S-S) y su correspondiente reducción a grupos tioles (SH).^[45] Se prepararon dos máquinas diferentes, la primera fue obtenida a partir de tiofenol, el cual se funcionalizó en posición *para* con coranuleno (Esquema 3a). Esta molécula, al poseer una única unidad de coranuleno no presentó ninguna afinidad hacia fullerenos (estado OFF). Al oxidarse con yodo, esta molécula dimeriza formando el puente disulfuro correspondiente, obteniéndose así una pinza que sí es capaz de asociar fullerenos con constantes de asociación moderadas, del orden de 10^2 M^{-1} (estado ON). Se pudo volver al estado inicial añadiendo un reductor. Por otro lado, se desarrolló una molécula que poseía una restricción adicional en su estructura, un enlace C-C que daba lugar a un dímero (Esquema 3b). Esta especie posee un doble comportamiento como máquina molecular. En condiciones anaeróbicas, funciona como una máquina convencional con dos estados bien diferenciados, ambos capaces de formar aductos con fullerenos. Sin embargo, en presencia de oxígeno, actúa como una máquina molecular que se reinicia automáticamente (Esquema 3b).



Esquema 3. (a) Funcionamiento a través de la oxidación-reducción del grupo tiol de la máquina molecular basada en tiofenol y (b) comportamiento de la máquina molecular autoreinicial en condiciones aeróbicas.

Sistemas tri-coranuleno

A consecuencia del éxito conseguido con los sistemas que contenían dos unidades de coranuleno como receptores de fullerenos, surgió la pregunta de si añadir una unidad más de coranuleno a ciertas estructuras aumentaría su afinidad por ellos. Esto viene motivado por la premisa de que las interacciones coranuleno-fullereno están dominadas por fuerzas de dispersión, por tanto, el añadir otra unidad de dicho poliaréno con una geometría adecuada aumentaría la superficie de contacto entre el receptor y el fullereno.

Existen sólo un par de estudios sobre moléculas anfitrionas de este tipo. Por un lado, Sygula y colaboradores desarrollaron una pinza con un derivado del ciclotrimeratrileno (Figura 14a).^[46] Y por otro, nuestro grupo de investigación estudió dos moléculas con tres unidades de coranuleno, conectadas a un núcleo central mediante la metodología click (Figura 14b).^[37]

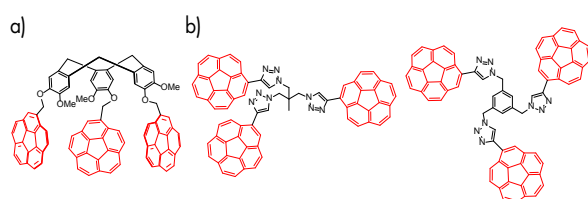


Figura 14. Ejemplos de sistemas tri-coranuleno

En los tres casos los estudios sobre la capacidad para asociar fullerenos revelaron un comportamiento bastante similar. Todos los compuestos presentaron constantes de asociación del orden de 10^3 M^{-1} para fullerenos en tolueno- d_8 .

Sistemas tetra-coranuleno

Con la idea de seguir aumentando la superficie de interacción entre anfitrión y huésped se ha seguido aumentando el número de coranulenos soportados en cada especie.

El primer ejemplo descrito con la presencia de más de dos restos coranulénicos consistió en una porfirina funcionalizada en las posiciones *meso* con grupos arilo sustituidos con cuatro unidades de coranuleno en posición *meta* (Figura 15a).^[47] Este compuesto sufre un fenómeno de atropisomerismo, por lo que se obtuvo una mezcla de cuatro conformeros no separables con propiedades diferentes frente a la asociación de fullerenos (Figura 15b). De dichos isómeros el que mayor afinidad presentó hacia fullerenos fue el α_4 , ya que el fullereno interacciona con cuatro coranulenos. Además, el núcleo de la porfirina también interviene en el proceso de reconocimiento, produciéndose un efecto sinérgico (Figura 13c). Se estimó una constante del orden de 10^4 M^{-1} para el aducto de estequiometría 1:1 entre este isómero y C_{60} en tolueno- d_8 .

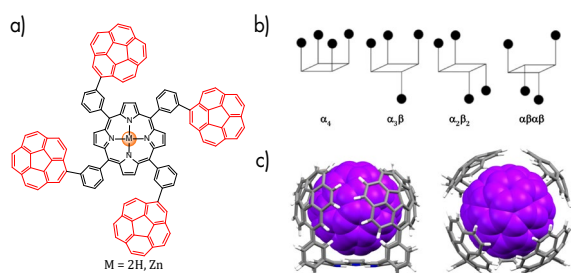


Figura 15. (a) Estructura de la porfirina con sustituyentes arilo funcionalizados en posición *meta*; (b) representación esquemática de los diferentes atropisómeros siendo los puntos negros la representación de los restos coranulénicos y (c) estructura optimizada del aducto formado entre el atropisómero α_4 y C_{60} .

Sistemas hexa-coranuleno

El aumento de restos coranuleno no solo ha cumplido el objetivo poseer de una superficie de contacto mayor, sino que también se ha intentado aumentar el número de sitios de interacción. Con este objetivo en mente, se diseñó una familia de complejos de Ru(II) con múltiples ligandos 4,4'-bis(ariletilinil)-2,2'-bipiridina (Figura 16a).^[48] La geometría octaédrica del centro metálico permitió preparar complejos con una, dos o tres pinzas moleculares. Los anfitriones presentan una preorganización adecuada, y su movilidad se encuentra restringida principalmente por la arquitectura central. Por tanto, este sistema ofrece la posibilidad de obtener receptores multitópicos para fullerenos, con hasta tres pinzas que son independientes entre sí (Figura 16b). En función del número de bipiridinas funcionalizadas con coranuleno, los complejos poseen diferentes propiedades frente al reconocimiento de fullerenos, ya que pueden asociar diferente número de moléculas del huésped (1, 2 o 3) siendo las constantes de asociación del orden de las esperadas para estos ligandos, 10^3 M^{-1} .

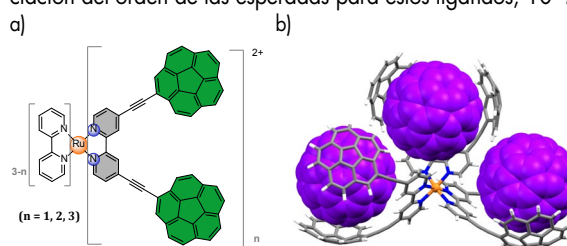


Figura 16. (a) Representación esquemática de la familia de complejos Ru(II)-bipiridilo. (b) Estructura del dicatión aducto supramolecular con 3 fullerenos optimizada (se representa solo el catión).

Sistemas octa-coranuleno

Por último, se ha seguido explotando las posibilidades de funcionalización que ofrecen las porfirinas para desarrollar moléculas que contuvieran ocho sustituyentes coranuleno (Figura 17 y 18). Por un lado, se procedió a la doble sustitución *meta* en los anillos en porfirinas *meso* sustituidas por 8 restos coranuleno (Figura 17a).^[49] Esta simetría, permitió evitar los problemas de atropisomerismo que presentó la porfirina *meso*-tetraarilsustituida en *meta* comentada anteriormente, proporcionando una mejor preorganización de la molécula anfitriona. Además, la geometría de este compuesto proporcionó dos sitios de reconocimiento para fullerenos, en los que participan cuatro fragmentos aromáticos no planos y el anillo de porfirina. Sin embargo, se determinó una estequiometría 1:1 de los aductos formados con C_{60} y C_{70} , ya que se produjo un efecto de alosterismo negativo al asociar la primera unidad de fullereno, debido a la desviación de la planaridad que tuvo lugar en el núcleo central de porfirina, produciéndose una expansión en el sitio vacante (Figura 17b).

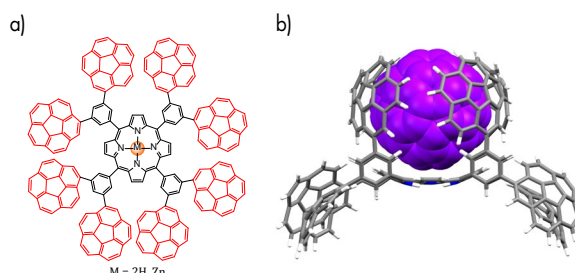


Figura 17. (a) Estructura de la porfirina *meso*-octaarilsustituida y (b) estructura optimizada del aducto formado entre la porfirina y C_{60} .

Un segundo enfoque geométrico ha sido el basado en dímeros de porfirinas de Ru(II) funcionalizadas con coranuleno en posiciones *para* en el anillo de la porfina *meso*-sustituida (Figura 18a).^[50] Las porfirinas se encuentran unidas por ligandos nitrogenados bidentados con diferente longitud para investigar el impacto de dicha distancia en la interacción supramolecular. La geometría de los dímeros, con los grupos policíclicos aromáticos no planos alejados del núcleo central de porfina para evitar cooperatividad entre ellos, permite la interacción con hasta cuatro moléculas de fullereno (Figura 18b). Sus propiedades para asociar fullerenos se evaluaron mediante espectroscopía de fluorescencia observándose constantes de asociación altas, superiores a 10^4 M^{-1} .

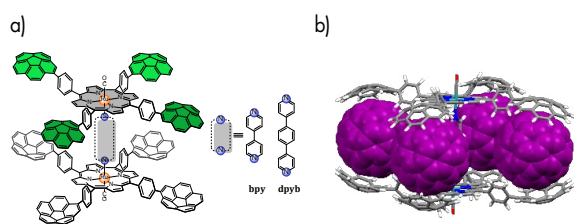


Figura 18. (a) Estructura de las porfirinas *meso*-tetraarilsustituidas, (b) estructura optimizada de los aductos formados entre las porfirinas y 4 unidades de C_{60} .

Polímeros basados en coranuleno

Un ejemplo particular de anfitriones para fullerenos son los polímeros basados en coranuleno desarrollados por Stuparu y colaboradores.^[51] Se ha demostrado la habilidad de varios polímeros para asociar C_{60} de forma cualitativa por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Además, el uso de ciertos polímeros con cadenas laterales hidrofílicas permitió la solubilización de C_{60} en disolución acuosa, determinándose en algún caso una carga de hasta el 3% en peso de C_{60} . Este tipo de polímeros hidrosolubles que contienen coranuleno son una herramienta que podría ser de gran utilidad a la hora de evaluar las propiedades biológicas de los fullerenos.

Conclusiones

A lo largo de estos últimos años la utilización de coranuleno como receptor de fullerenos ha sido una rama de la química que ha evolucionado mucho. Se han desarrollado la síntesis de amplias familias de receptores moleculares basados en especies orgánicas, complejos de coordinación y organometálicos con capacidad para establecer interacciones supramoleculares con fullerenos. La importancia del número de unidades de coranuleno utilizadas a la hora de que se produzca una mejor interacción entre el anfitrión y el huésped ha quedado demostrada.

Bibliografía

- [1] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2378-2379, <https://doi.org/10.1039/C7CS00115K>.
- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [3] J.W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, **2022**.
- [4] S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, 115(18), 10081-10206, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00146>.
- [5] K. Ariga, H. Ito, J.P. Hill, H. Tsukube, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5800, <https://doi.org/10.1039/C2CS35162E>.
- [6] D. Pochan, O. Scherman, *Chem. Rev.* **2021**, 121(22), 13699-13700, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00884>.

- [7] D.B. Amabilino, D.K. Smith, J.W. Steed, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2404-2420, <https://doi.org/10.1039/C7CS00163K>.
- [8] J. Yu, M. Gaedke, F. Schaufelberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26(8), e202201130, <https://doi.org/10.1002/ejoc.202201130>.
- [9] Z. Li, Z. Liu, H. Sun, C. Gao, *Chem. Rev.* **2015**, 115(15), 7046-7117, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00102>.
- [10] V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2015**, 115(11), 4744-4822, <https://doi.org/10.1021/cr500304f>.
- [11] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666-669, <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [12] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603-605, <https://doi.org/10.1038/363603a0>.
- [13] S. Collavini, J.L. Delgado, *Sustainable Energy Fuels* **2018**, 2, 2480-2493, <https://doi.org/10.1039/C8SE00254A>.
- [14] D.M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 695-703, <https://doi.org/10.1021/ar990144m>.
- [15] C. Fuertes-Espinosa, M. Pujals, X. Ribas, *Chem* **2020**, 6(12), 3219-3262, <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.11.003>.
- [16] X. Chang, Y. Xu, M. von Delius, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 47-83, <https://doi.org/10.1039/D2CS00937D>.
- [17] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, 112(4), 2208-2267, <https://doi.org/10.1021/cr100380z>.
- [18] M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juriček, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 1643-1660, <https://doi.org/10.1039/C6CS00623J>.
- [19] L. Ripani, E. Bombonato, F. Paolucci, M. Marcaccio, *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, 35, 101065, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101065>.
- [20] R.G. Lawton, W.W. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1730-1745, <https://doi.org/10.1021/ja00736a028>.
- [22] K. Yamamoto, T. Harada, M. Nakazaki, T. Naka, Y. Kai, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105(24), 7171-7172, <https://doi.org/10.1021/ja00362a025>.
- [22] Y. Shen, C.F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, 112(3), 1463-1535, <https://doi.org/10.1021/cr200087r>.
- [23] S. Zank, J.M. Fernández-García, A.J. Stasyuk, A.A. Voityuk, M. Krug, M. Solà, D.M. Guldi, N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61(7), 2-10, <https://doi.org/10.1002/anie.202112834>.
- [24] J.C. Hanson, C.E. Nordman, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **1976**, 32, 1147-1153, <https://doi.org/10.1107/S0567740876012430>.
- [25] F.J. Lovas, R.J. McMahon, J.-U. Grabow, M. Schnell, J. Mack, L.T. Scott, R.L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(12), 4345-4349, <https://doi.org/10.1021/ja0426239>.
- [26] M. Juriček, N.L. Strutt, J.C. Barnes, A.M. Butterfield, E.J. Dale, K.K. Baldridge, J.F. Stoddart, J.S. Siegel, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 222-228, <https://doi.org/10.1038/nchem.1842>.
- [27] A. Hosseini, S. Taylor, G. Accorsi, N. Armaroli, C.A. Reed, P.D.W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(49), 15903-15913, <https://doi.org/10.1021/ja066031x>.
- [28] D. Canevet, M. Gallego, H. Isla, A. de Juan, E.M. Pérez, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(9), 3184-3190, <https://doi.org/10.1021/ja111072j>.
- [29] I.N. Dawe, T.A. AlHujran, H.-A. Tran, J.I. Mercer, E.A. Jackson, L.T. Scott, P.E. Georghiou, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5563-5565, <https://doi.org/10.1039/C2CC30652B>.
- [30] S. Mizyed, P.E. Georghiou, M. Bancu, B. Cuadra, A.K. Rai, P. Cheng, L.T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(51), 12770-12774, <https://doi.org/10.1021/ja016761z>.
- [31] P.E. Georghiou, A.H. Tran, S. Mizyed, M. Bancu, L.T.J. Scott, *J. Org. Chem.* **2005**, 70(16), 6158-6163, <https://doi.org/10.1021/jo0503761>.

- [32] J. Stanojkovic, N. Terenti, M. C. Stuparu, *JACS Au* **2025**, 5(4), 1707-1716, <https://doi.org/10.1021/jacsau.4c01218>.
- [33] A. Sygula, F.R. Fronczek, R. Sygula, P.W. Rabideau, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(13), 3842-3843, <https://doi.org/10.1021/ja070616p>.
- [34] A. Sygula, *Synlett* **2016**, 27(14), 2070-2080, <https://doi.org/10.1055/s-0035-1562469>.
- [35] M. Yanney, F. R. Fronczek, A. Sygula, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54(38), 11153-11156, <https://doi.org/10.1002/anie.201505327>.
- [36] P. L. Abeyratne Kuragama, F. R. Fronczek, A. Sygula, *Org. Lett.* **2015**, 17(21), 5292-5295, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02666>.
- [37] C.M. Álvarez, G. Aullón, H. Barbero, L.A. García-Escudero, C. Martínez-Pérez, J.M. Martín-Álvarez, D. Miguel, *Org. Lett.* **2015**, 17(11), 2578-2581, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01161>.
- [38] D.-C. Yang, M. Li, C.-F. Chen, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9336-9339, <https://doi.org/10.1039/C7CC03519E>.
- [39] D. Halilovic, V. Rajeshkumar, M.C. Stuparu, *Org. Lett.* **2021**, 23(4), 1468-1472, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c00146>.
- [40] A. Sacristán-Martín, D. Miguel, A. Diez-Varga, H. Barbero, C.M. Álvarez, *J. Org. Chem.* **2022**, 87(24), 16691-16706, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c02345>.
- [41] C.M. Álvarez, L. A. García-Escudero, R. García-Rodríguez, J. M. Martín-Álvarez, D. Miguel, V. M. Rayón, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15693-15696, <https://doi.org/10.1039/C4DT02078B>.
- [42] S. Ibáñez, C. Mejuto, K. Cerón, P.J. Sanz-Miguel, E. Peris, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 13415-13420, <https://doi.org/10.1039/D4SC03661A>.
- [43] H. Barbero, S. Ferrero, L. Álvarez-Miguel, P. Gómez-Iglesias, D. Miguel, C. M. Álvarez, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12964-12967, <https://doi.org/10.1039/C6CC06445K>.
- [44] A. Sacristán-Martín, H. Barbero, S. Ferrero, D. Miguel, R. García-Rodríguez, C. M. Álvarez, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 11013-11016, <https://doi.org/10.1039/D1CC03451K>.
- [45] A. Sacristán-Martín, D. Miguel, H. Barbero, C. M. Álvarez, *Org. Lett.* **2022**, 24(32), 5879-5883, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c01856>.
- [46] M. Yanney, A. Sygula, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54(21), 2604-2607, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.03.009>.
- [47] C. M. Álvarez, H. Barbero, S. Ferrero, D. J. Miguel, *Org. Chem.* **2016**, 81(14), 6081-6086, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b00454>.
- [48] A. Sacristán-Martín, N. Álvarez-Llorente, A. Diez-Varga, H. Barbero, C. M. Álvarez, *Inorg. Chem.* **2025**, 64(5), 2360-2370, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c04608>.
- [49] S. Ferrero, H. Barbero, D. Miguel, R. García-Rodríguez, C. M. Álvarez, *J. Org. Chem.* **2020**, 85(7), 4918-4926, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00072>.
- [50] N. Álvarez-Llorente, A. J. Stasyuk, A. Diez-Varga, S. Ferrero, M. Solà, H. Barbero, C. M. Álvarez, *Org. Lett.* **2025**, 27(1), 357-362, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.4c04385>.
- [51] M. C. Stuparu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52(30), 7786-7790, <https://doi.org/10.1002/anie.201303032>.



Adriana Sacristán-Martín

UIC MIOMeT, IU CINQUIMA/Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid
E-mail: adriana.sacristan@uva.es
ORCID: 0000-0002-3668-1122

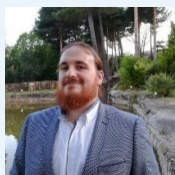
Adriana obtuvo el grado en Química en 2016 y logró su Máster en Química Sintética e Industrial en 2017, ambos realizados en la Universidad de Valladolid. Terminó su doctorado en la misma universidad en 2023 bajo la dirección de Celedonio M. Álvarez y Daniel Miguel, centrando su investigación en el estudio de diferentes sistemas supramoleculares, enfocándose especialmente en el estudio y desarrollo de pinzas moleculares que interactúan con fullerenos. En mayo de 2023, se incorporó a la Universidad de Ulm para realizar una estancia postdoctoral bajo la supervisión de Max von Delius.



Nerea Álvarez-Llorente

UIC MIOMeT, IU CINQUIMA/Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid
E-mail: nerea.alvarez@uva.es
ORCID: 0000-0002-4951-3240

Nerea se graduó en Química en 2018 y obtuvo el Máster en Química Sintética e Industrial en 2019, ambos por la Universidad de Valladolid. En 2025 completó su doctorado en la misma universidad, donde trabajó con distintos sistemas supramoleculares, con especial interés en el estudio de las interacciones coranuleno-fullereno, bajo la supervisión de Celedonio M. Álvarez y el Héctor Barbero. Durante su doctorado realizó una estancia de investigación en la Universidad de Manchester (Reino Unido), en el grupo del Guillaume De Bo, centrada en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades mecanoquímicas.



Héctor Barbero

UIC MIOMeT, IU CINQUIMA/Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid
E-mail: hector.barbero@uva.es
ORCID: 0000-0002-5100-8235

Héctor obtuvo el doctorado en Química por la Universidad de Valladolid en 2017, bajo la supervisión de Celedonio M. Álvarez y Daniel Miguel. Realizó una estancia postdoctoral de tres años como investigador postdoctoral sénior en Ohio University (EE.UU., 2018-2020). En 2021 obtuvo una plaza de Profesor Ayudante Doctor en la Universidad de Valladolid y en 2024 promocionó a Profesor Permanente Laboral. Su investigación se centra en Química Supramolecular: reconocimiento de alótropos de carbono con hidrocarburos policíclicos aromáticos curvos (coranuleno-fullereno) y autoensamblaje de especies bioquímicas mediante compuestos de coordinación y macrociclos de tipo cucurbit[n]urilo.



Celedonio M. Álvarez

UIC MIOMeT, IU CINQUIMA/Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid
E-mail: celedonio.alvarez@uva.es
ORCID: 0000-0002-4951-3240

Celedonio obtuvo el doctorado en la Universidad de Oviedo en 2001 bajo la dirección de Víctor Riera y Miguel Ángel Ruiz. Realizó una estancia postdoctoral en el grupo de Robert J. Agelci en Iowa State University. EE.UU. (2001 - 2003). Entre 2004 y 2006 estuvo contratado por la empresa Varian Inc. como Responsable de División de RMN. En 2006 se incorporó a la Universidad de Valladolid (Uva) como investigador Ramón y Cajal. En 2011 fue nombrado Profesor Titular y en 2024 Catedrático en el Área de Química Inorgánica. La investigación que ha llevado a cabo se centra en el estudio de interacciones supramoleculares de distintos alótropos de carbono y especies poliaromáticas no planas.