

Bisfuncionalització regioselectiva de fullerenes amb màscares supramoleculares

Regioselective bis-functionalization of fullerenes using supramolecular masks

Valentina Iannace i Xavi Ribas

Universitat de Girona. Facultat de Ciències. Departament de Química. Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC)

Resum: Durant els últims anys s'ha demostrat la importància d'utilitzar isòmers purs d'adductes de fullerè en el disseny de cèl·lules solars de nova generació per obtenir una millor eficiència en comparació amb la mescla d'isòmers. Malgrat això, la modificació regioselectiva dels fullerenes és encara un problema persistent de la síntesi orgànica, i s'obtenen mesclades complexes de multiadductes després de la funcionalització dels fullerenes. En aquest treball revisem les estratègies sintètiques per aconseguir la síntesi selectiva de multiadductes de fullerè C_{60} , amb èmfasi especial en l'ús de màscares supramoleculares.

Paraules clau: Fullerè, química supramolecular, quimioselectivitat, regioselectivitat, fotovoltaica orgànica, química receptor-substrat, màscares supramoleculares, caixes supramoleculares.

Abstract: In recent years, the importance has been demonstrated of using pure isomers of fullerene adducts in the design of new-generation solar cells to achieve a better efficiency compared to isomer mixture. Despite this, the regio- and chemo-selective modification of fullerenes remains a long-standing problem of organic synthesis since complicated mixtures of multi-adducts upon functionalization of fullerenes are obtained. In this paper, we review the synthetic approaches available to achieve the regio- and chemo-selective synthesis of multi-adducts of fullerene C_{60} , with a special focus on recent studies of the use of supramolecular masks.

Keywords: Fullerenes, supramolecular chemistry, chemo-selectivity, regio-selectivity, organic photovoltaics, host-guest chemistry, supramolecular masks, supramolecular cages.

Introducció

Els fullerenes són formes al·lotròpiques de carboni que consisteixen en àtoms de carboni connectats per enllaços simples i dobles que formen una malla esferoide tancada, de formes i mides molt diferents. El C_{60} , també anomenat *buckminsterfullerè*, és la molècula estable de fullerè més petita i conté dotze anells pentagonals i vint d'hexagonals (vegeu la figura 1), amb una geometria idèntica a una pilota de futbol [1]. Des del seu descobriment, les espècies de fullerè han adquirit un interès creixent en diversos camps, com ara la ciència dels materials, la conversió d'energia de les cèl·lules solars [2] i l'emmagatzematge d'energia [3], i la química biomèdica [4, 5]. Malgrat el seu interès fonamental, el seu aïllament com a materials purs només està ben resolt per al C_{60} i el C_{70} , que són els més abundants. Els fullerenes han despertat l'interès per la seva

aplicació en electrònica i especialment en el camp de les cèl·lules solars de nova generació. L'aplicació generalitzada dels fullerenes i els seus derivats en l'electrònica, ja sigui en cel·les solars orgàniques o en cel·les solars basades en perovskites, es deu principalment a la seva habilitat acceptora d'electrons i, al mateix temps, a la seva petita energia de reorganització en la transferència d'electrons degut a una estructura excepcionalment rígida [6].

Correspondència: Valentina Iannace
Universitat de Girona. Facultat de Ciències. Departament de Química. Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC)
Campus Montilivi. C. de M. Aurèlia Capmany, 69. 17003 Girona
Tel.: +34 683 376 925
A/e: valentina.iannace@udg.edu

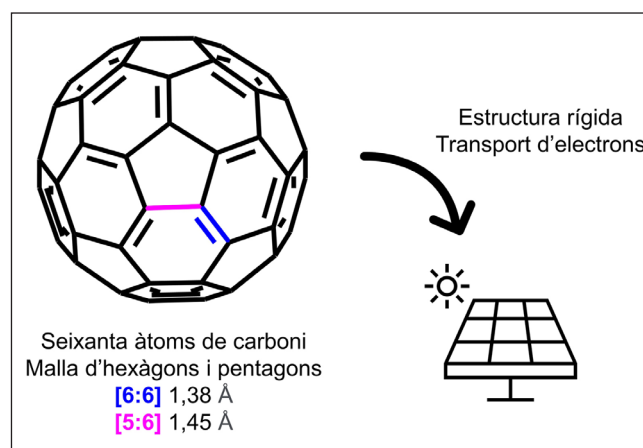


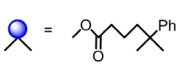


FIGURA 1. C_{60} (buckminsterfullerè). Descobert l'any 1985, és el fullerè més conegut. La figura destaca els dos tipus d'enllaç covalent presents a la molècula. Elaboració pròpia.

Durant els darrers anys s'han realitzat nombrosos estudis [7-9] sobre la funcionalització química i la modificació dels fullerenes, principalment per la necessitat de fer els fullerenes altament solubles i permetre així la preparació de dispositius electrònics orgànics mitjançant processament en solució [10]. La síntesi de monoadductes de C_{60} , C_{70} i fins i tot d'alguns metallofullerenes endoèdrics (EMF, *endohedral (metallo)fullerenes*) és un problema ben resolt, però la polifuncionalització incontrolada normalment fa que les barreges complexes de regioisòmers siguin intractables. La polifuncionalització regioselectiva dels fullerenes mostra el problema general d'exercir selectivitat en molècules esfèriques.

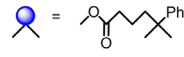
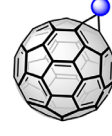

Funcionalització

Els monoadductes generalment tenen solubilitats molt augmentades en comparació amb els fullerenes no funcionalitzats, com s'exemplifica amb PCBM- C_{60} ([6,6]-fenil-C61-butirat de metil) [11], que s'utilitza habitualment com a acceptor d'electrons a les cèl·lules solars orgàniques [12]. Transformar C_{60} en un monoadducte com PCBM- C_{60} augmenta la seva solubilitat en toluè en un ordre de magnitud. L'addició d'un altre èster fenilbutíric dona com a resultat bis-PCBM- C_{60} , que presenta una solubilitat encara més gran (vegeu la taula 1) i una energia LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) més alta (vegeu la taula 2) [13]. A causa d'aquestes propietats favorables, aquesta classe de monoadductes de C_{60} té una aplicació generalitzada tant en cèl·lules solars amb heterojuncions orgàniques (BHJ-OSC, *bulk-heterojunction organic solar cells*) com en cèl·lules solars de perovskita (PSC, *perovskite solar cells*), com a capa de transport d'electrons (ETL, *electron transport layer*) [14, 15].

TAULA 1. Relació entre la funcionalització del C_{60} i la seva solubilitat. Elaboració pròpia.

		
	C_{60}	Mono-PCBM
Solubilitat en toluè (mg/mL)	2	19

TAULA 2. Energia LUMO dels mono- i bisadductes de tipus PCBM- C_{60} . Elaboració pròpia.

		
	Mono-PCBM	Bis-PCBM
Nivells d'energia LUMO (eV)	-3,67	-3,60

Les cicloaddicions de Diels-Alder [4 + 2] o cicloaddicions 1,3-dipolars de Prato [16], les reaccions de ciclopropanació de tipus Bingel [17] o Bingel-Hirsh [18], així com les reaccions de ciclopropanació de tipus PCBM descrites anteriorment representen les transformacions més utilitzades per funcionalitzar els fullerenes (vegeu la figura 2). La viabilitat d'aquestes reaccions en condicions suaus es deu a la reactivitat única dels dobles enllaços [7] dels fullerenes. Es poden instal·lar *a priori* diferents nombres d'adductes, de manera que s'obtenen els anomenats *productes mono-, bis-, tris-, tetraquis-, pentaquis- o hexaquis-*. Aquí ens centrem en la formació de bisadductes, ja que aquests derivats representen un bon compromís per a solubilitat i capacitat d'acceptació d'electrons [13].

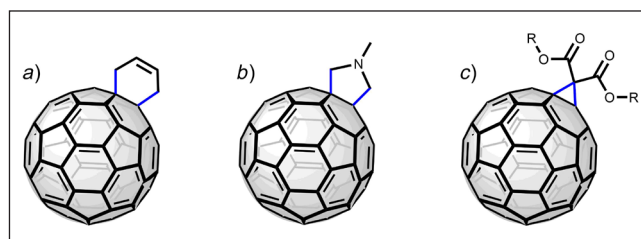


FIGURA 2. Tipus de funcionalització de fullerè: a) cicloaddició de Diels-Alder [4 + 2]; b) cicloaddició 1,3-dipolar de Prato; c) ciclopropanació de tipus Bingel. Elaboració pròpia.

Regioselectivitat i quimioselectivitat

No obstant la bona reactivitat dels fullerenes, la funcionalització múltiple regiocontrolada es reconeix com el tendó d'Aquilles de la preparació de derivats polifuncionalitzats purs de fullerè, ja que les mescles de regioisòmers que s'obtenen solen ser inseparables. És important trobar una solució a aquest problema, perquè tindria un gran impacte en molts camps i, en particular, en les cèl·lules solars, on s'ha demostrat àmpliament que els isòmers purs tenen una eficiència més alta que les mescles de regioisòmers [19, 20]. En general, la naturalesa esfèrica de C_{60} , que conté diversos enllaços dobles amb una

reactivitat gairebé idèntica, compromet la síntesi controlada quimioselectiva [21] i regioselectiva [22] de poliadductes. El mètode convencional per separar els isòmers d'adductes C_{60} és la purificació per cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC, *high performance liquid chromatography*) amb columnes Buckyprep, que requereix temps, és molt costosa i habitualment no és exitosa. De manera general, s'obtenen mescles de multi-adductes amb regioselectivitat incontrolada. Per exemple, quan es formen bisadductes de C_{60} amb reactius simètrics s'obtenen fins a vuit regioisòmers diferents perquè els dobles enllaços [6,6]- són en principi tots accessibles per a reaccions d'addició (vegeu la figura 3). Quan s'utilitzen reactius asimètrics es poden obtenir fins a trenta-set regioisòmers diferents, tots ells amb propietats optoelectròniques diferents (vegeu la taula 3).

TAULA 3. Quimioselectivitat en els monoadductes i bisadductes de C_{60} . Elaboració pròpia.



	Mono-PCBM	Bis-PCBM
Simètric	1	8
Asimètric	1	37

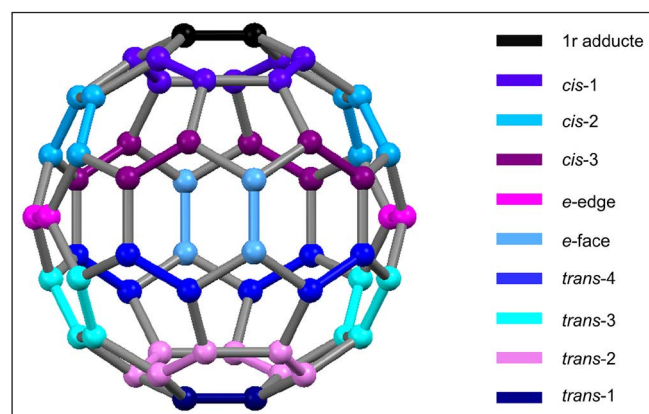


FIGURA 3. Els possibles regioisòmers dels bisadductes de C_{60} . Elaboració pròpia.

El problema de les mescles de regioisòmers no es limita a la funcionalització del C_{60} . De fet, les mescles de regioisòmers són encara més freqüents en derivats de fullerenes superiors a causa de la seva simetria intrínsecament més baixa (no esfèrics). Fins i tot els monoadductes de C_{70} , com en l'acceptor d'electrons PCBM- C_{70} [20], existeixen com una barreja de regioisòmers (mono- α , mono- β , mono- γ), i articles recents

suggereixen fermament que els regioisòmers de C_{70} no contribueixen igualment al rendiment dels dispositius fotovoltaics.

Estratègies per aconseguir la funcionalització regioselectiva de fullerenes

Per les raons esmentades anteriorment, el repte de la síntesi quimioselectiva i regioselectiva d'adductes de fullerè ja fa temps que es coneix i s'han desenvolupat diferents estratègies per afrontar-lo.

Espaiadors rígids

Per abordar la manca de regioselectivitat, destaca l'estratègia de funcionalització remota dirigida per espaiadors rígids (vegeu la figura 4) per a la síntesi d'adductes bis-, tris-, pentaquis- i hexaquis- sota regiocontrol, desenvolupada per primera vegada per Diederich el 1994 [23].

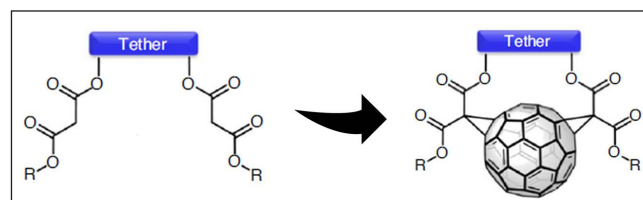


FIGURA 4. Estratègia dirigida per espaiadors rígids. Elaboració pròpia.

En l'estratègia dirigida per espaiadors rígids convencional, s'installa un espaiador de longitud modificable en un adducte bidentat per obtenir els isòmers dels bisadductes desitjats. Per exemple, en una reacció de ciclopropanació de Bingel, la longitud del pont (*linker*) en un reactiu malonat ditòpic dicta la distància màxima entre els dos adductes i condueix només a un dels possibles regiobisòmers [24, 25]. Parlant d'espaiadors supramoleculars, Hirsch [26] va descriure l'ús d'una porfirina bis-substituída que aprofitava una interacció no covalent entre una porfirina metal·lada i C_{60} l'any 2006. Concretament, amb una porfirina de Co^{II} (vegeu la figura 5a), es va aconseguir una reacció de Bingel doble cap al bisadducte respectiu amb un alt nivell de selectivitat cap als isòmers *trans-1* i *trans-2*. Més recentment, Đorđević i Prato [27] van demostrar que els espaiadors a base d'azobenzè (vegeu la figura 5b), poden oferir selectivitat en la bisaddició al C_{60} en funció de la configuració de

l'espaiador. L'espaiador (*Z*) va poder canviar la distribució típica de la reacció de Bingel cap a la formació predominant del regioisòmer *e* (rendiment rel., 81%), mentre que l'espaiador (*E*) va proporcionar el regioisòmer *trans-4* (rendiment rel., 91%).

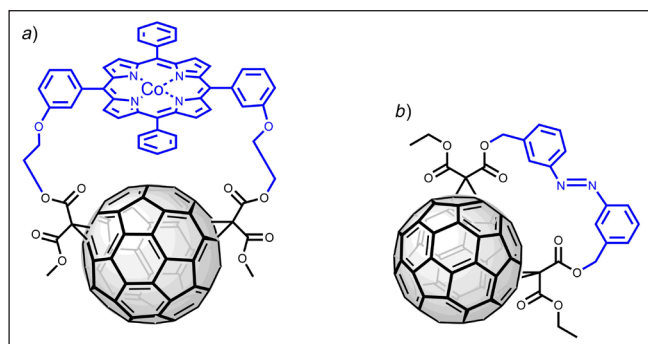


FIGURA 5. a) Espaiador amb porfirina de Co^{II} reportat per Hirsch el 2006 [26]. b) Espaiador a base d'azobenzè sensible a la llum, isòmer *e*, reportat per Đorđević i Prato el 2021 [27]. Elaboració pròpia.

Nanocèrcols com a plantilles

El 2018, Von Delius i els seus col·laboradors van proposar un enfocament *trans*-selectiu per a la síntesi del bisadducte de tipus Bingel del C_{60} , utilitzant el nanocèrcol [10]CPP [28]. Aquesta molècula en forma d'anell genera un complex supramolecular amb el C_{60} , de tal manera que actua com a plantilla, restringeix l'accessibilitat dels reactius i acaba inferint un grau substancial de regiocontrol (vegeu la figura 6). Específicament, els regioisòmers *trans-2* i *trans-3* es van obtenir com a producte principal, juntament amb una petita quantitat de *trans-1* amb la supressió completa de l'isòmer *e*, el qual normalment representa el producte predominant en aquestes reaccions de Bingel.

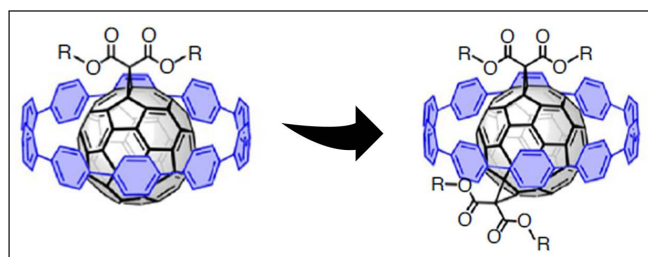


FIGURA 6. Nanocèrcol [10]CPP dirigint la bisfuncionalització del C_{60} . Elaboració pròpia.

Estratègies supramoleculares

La modulació de la regioselectivitat en reaccions múltiples d'addició mitjançant el confinament de C_{60} en receptors su-

pramoleculares ha sorgit recentment com un enfocament alternatiu [29]. Inspirades per la forta interacció π - π entre els hidrocarburs poliaromàtics o porfirines i els fullerenes, es van dissenyar una varietat de càpsules supramoleculares [30-35] amb aquests motius per actuar com a màscares per a les reaccions d'addició al fullerè. Per exemple, el confinament de C_{60} en una caixa metal·lo-supramolecular en forma de bol i amb una sola obertura va ser utilitzat pel grup de Clever per encapsular C_{60} i obtenir exclusivament el monoadducte de tipus Diels-Alder, malgrat utilitzar un gran excés d'antracè, fet que representa un cas important de quimioselectivitat [36]. En un estudi anterior, Nitschke i els seus col·laboradors van utilitzar una caixa metal·lo-supramolecular autoacoblada per confinar C_{60} [37] i van poder demostrar la formació quimioselectiva del bisadducte entre C_{60} i indè o antracè mitjançant la cicloaddició de Diels-Alder. Tot i que no es va investigar la regioselectivitat de la reacció d'addició, aquest estudi n'ha inspirat d'altres, en el camp, a utilitzar caixes autoacoblades per generar adductes múltiples C_{60} regioisomèricament purs.

Màscares supramoleculares

El 2020, Ribas i el seu grup van reportar l'ús d'una nanocàpsula tetragonal prismàtica [38] sofisticada basada en Pd que va permetre la inclusió de C_{60} i la formació seqüencial dels adductes de tipus Bingel mono-, bis-, tris- i tetraquis- amb selectivitat exclusivament equatorial *e*, degut a la geometria de la càpsula i al fet de restringir l'accessibilitat a la superfície del C_{60} en la seva zona equatorial (vegeu la figura 7).

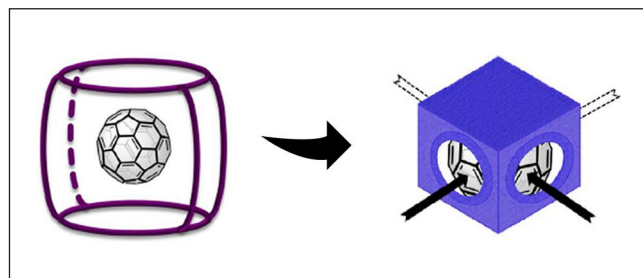


FIGURA 7. Estratègia de màscara supramolecular. Les quatre finestres de la caixa permeten una regioselectivitat equatorial perfecta. Elaboració pròpia.

Variant la quantitat de reactiu malonat, els autors van poder obtenir mono-, bis-(*e,e*), tris-(*e,e,e*) i tetraquis-(*e,e,e,e*), i en dur a terme la reacció en dos passos es va poder accedir a un adducte hexaquis- equipat amb dos tipus diferents d'addends. Aquesta regioselectivitat perfecta es va basar en una forta in-

clusió i coincidència de simetria entre el C_{60} i la caixa, avalada per les simulacions de dinàmiques moleculars. També el 2020, Beuerle va publicar un treball en el qual s'utilitzava una càpsula purament orgànica amb geometria bipiràmide trigonal [39] per obtenir trisadductes de tipus Prato com a regioisòmers *trans*-3. Aquests regioisòmers eren fruit de la geometria imposada per la caixa. El 2021, Ribas i Delius van combinar les seves estratègies de nanocèrcol i màscara supramolecular per aconseguir el control total de la regioselectivitat per bisadductes dissenyant un complex supramolecular de tres closques de tipus matrioixca [40]. El complex es forma encapsulant C_{60} al nanocèrcol [10]CPP i després a la nanocàpsula tetragonal prismàtica. Després de l'exposició del complex supramolecular matrioixca a les condicions de reacció de ciclopropanació de Bingel, la funcionalització del C_{60} interior es va dirigir a formar exclusivament el bisòmer *trans*-3 (vegeu la figura 8).

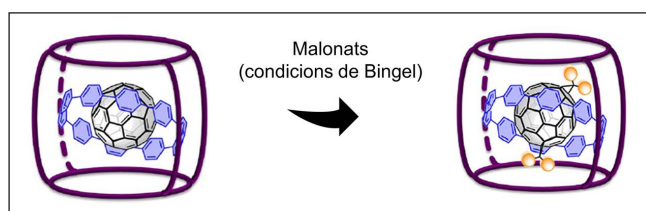


FIGURA 8. El complex matrioixca de tres closques condueix a la formació exclusiva del bisòmer *trans*-3. Elaboració pròpia.

La combinació del [10]CPP i l'encapsulació de la màscara supramolecular al sistema matrioixca de tres closques no només condueix a una regioselectivitat perfecta que no té precedents, sinó que també evita qualsevol sobrefuncionalització a causa de l'entorn confinat. L'ús de conjunts de matrioixca heterolèptic de tres closques pot convertir-se en una estratègia d'elecció per sintetitzar bisadductes de fullerè regioisomèricament purs molt interessants que, al seu torn, poden conduir a més avenços en l'electrònica orgànica i les cèl·lules solars.

Conclusions

En els últims anys, els investigadors del camp de la ciència dels materials han establert que els bisadductes de fullerè pur d'isòmers superen significativament les mescles d'isòmers utilitzades anteriorment en el camp de les cèl·lules solars. Al mateix temps, els químics supramoleculars han demostrat que el sistema receptor-substrat es pot utilitzar per controlar la quimioselectivitat i la regioselectivitat en les reaccions d'addició múltiple al C_{60} . Tal com es mostra en els exemples anteriors

amb alguns tipus de funcionalització (Bingel, Prato, Diels Alder, etc.), s'ha aconseguit un control regioisòmer parcial i en alguns casos selectivitat exclusiva. Aquest article mostra que encara queda molt camp per recórrer i, per tant, molts regioisòmers per sintetitzar de manera selectiva. És important destacar que el camp és emergent i que les estratègies de funcionalització regioselectiva reportades han utilitzat exclusivament el C_{60} . En aquest sentit, el nostre grup de recerca està treballant intensament per demostrar que l'estratègia de màscares supramoleculars és aplicable a C_{70} i a altres fullerenes superiors. Addicionalment, és imaginable que ampliant les eines supramoleculars disponibles seria *a priori* possible l'obtenció de qualsevol adducte múltiple de fullerè amb un alt rendiment i com a regioisòmer únic, la qual cosa minimitzaria o faria innecessària la purificació cromatogràfica. Això representaria un pas endavant sense precedents en diferents camps de recerca, com per exemple cap al descobriment de la propera generació millorada de cèl·lules solars (orgàniques o basades en perovskita).

Agraïments

Aquest treball va comptar amb el suport de les beques del Ministeri d'Economia i Empresa del Govern espanyol (MINECO) (CTQ2016-77989-P i PID2019-104498GB-I00 a Xavi Ribas, i una beca de formació de personal investigador (FPI) de doctorat a Valentina Iannace) i de la Generalitat de Catalunya (2017SGR264).

Referències

- [1] KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R. «Solid C_{60} : A new form of carbon». *Nature* [en línia], 347 (1990), p. 354-358. <<https://doi.org/10.1038/347354a0>>.
- [2] CASTRO, E.; MURILLO, J.; FERNANDEZ-DELGADO, O.; ECHEGOYEN, L. «Progress in fullerene-based hybrid perovskite solar cells». *J. Mater. Chem. C* [en línia], 6 (11) (2018), p. 2635-2651. <<https://doi.org/10.1039/c7tc04302c>>.
- [3] FRIEDL, J.; LEBEDEV, M. A.; PORFYRAKIS, K.; STIMMING, U.; CHAMBERLAIN, T. W. «All-fullerene-based cells for nonaqueous redox flow batteries». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 140 (1) (2018), p. 401-405. <<https://doi.org/10.1021/jacs.7b11041>>.
- [4] MUÑOZ, A.; SIGWALT, D.; ILLESCAS, B. M.; LUCZKOWIAK, J.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, L.; NIERENGARTEN, I.; HOLLER, M.; REMY, J.-S.; BUFFET,

- K.; VINCENT, S. P.; ROJO, J.; DELGADO, R.; NIERENGARTEN, J.-F.; MARTÍN, N. «Synthesis of giant globular multivalent glycofullerenes as potent inhibitors in a model of Ebola virus infection». *Nat. Chem.* [en línea], 8 (1) (2016), p. 50–57. <<https://doi.org/10.1038/nchem.2387>>.
- [5] NIERENGARTEN, J.-F.; SCHNEIDER, J. P.; TRINH, T. M. N.; JOOSTEN, A.; HOLLER, M.; LEPAGE, M. L.; BODLENNER, A.; GARCÍA-MORENO, M. I.; ORTIZ MELLET, C.; COMPAIN, P. «Giant glycosidase inhibitors: First- and second-generation fullerodendrimers with a dense imino-sugar shell». *Chem. Eur. J.* [en línea], 24 (10) (2018), p. 2483–2492. <<https://doi.org/10.1002/chem.201705600>>.
- [6] HE, Y.; LI, Y. «Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells». *Phys. Chem. Chem. Phys.* [en línea], 13 (6) (2011), p. 1970–1983. <<https://doi.org/10.1039/c0cp01178a>>.
- [7] HIRSCH, A.; BRETTREICH, M. *Fullerenes: Chemistry and reactions*. Gran Bretanya: Wiley-VCH, 2004.
- [8] YAMADA, M.; AKASAKA, T.; NAGASE, S. «Carbene additions to fullerenes». *Chem. Rev.* [en línea], 113 (9) (2013), p. 7209–7264. <<https://doi.org/10.1021/cr3004955>>.
- [9] TZIRAKIS, M. D.; ORFANOPOULOS, M. «Radical reactions of fullerenes: From synthetic organic chemistry to materials science and biology». *Chem. Rev.* [en línea], 113 (7) (2013), p. 5262–5321. <<https://doi.org/10.1021/cr300475r>>.
- [10] PUENTE SANTIAGO, A. R.; FERNANDEZ-DELGADO, O.; GÓMEZ, A.; AHSAN, M. A.; ECHEGOYEN, L. «Fullerenes as key components for low-dimensional (photo)electrocatalytic nanohybrid materials». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línea], 60 (1) (2021), p. 122–141. <<https://doi.org/10.1002/anie.202009449>>.
- [11] HUMMELEN, J. C.; KNIGHT, B. W.; LEPEQ, F.; WUDL, F.; YAO, J.; WILKINS, C. L. «Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives». *J. Org. Chem.* [en línea], 60 (3) (1995), p. 532–538. <<https://doi.org/10.1021/jo00108a012>>.
- [12] BERGER, P. R.; KIM, M. «Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond». *J. Renewable Sustainable Energy* [en línea], 10 (1) (2018). <<https://doi.org/10.1063/1.5012992>>.
- [13] HE, Y.; CHEN, H.-Y.; HOU, J.; LI, Y. «Indene-C₆₀ bisadduct: a new acceptor for high-performance polymer solar cells». *J. Am. Chem. Soc.* [en línea], 132 (4) (2010), p. 1377–1382. <<https://doi.org/10.1021/ja908602j>>.
- [14] DENG, L.-L.; XIE, S.-Y.; GAO, F. «Fullerene-based materials for photovoltaic applications: toward efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells». *Adv. Electron. Mater.* [en línea], 4 (10) (2018). <<https://doi.org/10.1002/aelm.201700435>>.
- [15] CASTRO, E.; FERNANDEZ-DELGADO, O.; ARSLAN, F.; ZAVALA, G.; YANG, T.; SEETHARAMAN, S.; D'SOUZA, F.; ECHEGOYEN, L. «New thiophene-based C₆₀ fullerene derivatives as efficient electron transporting materials for perovskite solar cells». *New. J. Chem.* [en línea], 42 (17) (2018), p. 14551–14558. <<https://doi.org/10.1039/c8nj03067g>>.
- [16] MAGGINI, M.; SCORRANO, G.; PRATO, M. «Addition of azo-methine ylides to C60: Synthesis, characterization, and functionalization of fullerene». *J. Am. Chem. Soc.* [en línea], 115 (21) (1993), p. 9798–9799. <<https://doi.org/10.1021/ja00074a056>>.
- [17] BINGEL, C. «Cyclopropanierung von fullerenen». *Chem. Ber.* [en línea], 126 (8) (1993), p. 1957–1959. <<https://doi.org/10.1002/cber.19931260829>>.
- [18] DJOJO, F.; HIRSCH, A. «Synthesis and chiroptical properties of enantiomerically pure bis- and trisadducts of C₆₀ with an inherent chiral addition pattern». *Eur. J. Org. Chem.* [en línea], 4 (2) (1998), p. 344–356. <[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19980210\)4:2<344::AID-CHEM344>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19980210)4:2<344::AID-CHEM344>3.0.CO;2-Y)>.
- [19] ZHANG, F.; SHI, W.; LUO, J.; PELLET, N.; YI, C.; LI, X.; ZHAO, X.; DENNIS, T. J. S.; LI, X.; WANG, S.; XIAO, Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; BI, D.; GRÄTZEL, M. «Isomer-pure bis-PCBM-assisted crystal engineering of perovskite solar cells showing excellent efficiency and stability». *Adv. Mater.* [en línea], 29 (17) (2017). <<https://doi.org/10.1002/adma.201606806>>.
- [20] UMEYAMA, T.; MIYATA, T.; JAKOWETZ, A. C.; SHIBATA, S.; KUROTOBI, K.; HIGASHINO, T.; KOGANEZAWA, T.; TSUJIMOTO, M.; GÉLINAS, S.; MATSUDA, W.; SEKI, S.; FRIEND, R. H.; IMAHORI, H. «Regioisomer effects of [70]fullerene mono-adduct acceptors in bulk heterojunction polymer solar cells». *Chem. Sci.* [en línea], 8 (1) (2016), p. 181–188. <<https://doi.org/10.1039/C6SC02950G>>.
- [21] CANEVET, D.; PÉREZ, E. M.; MARTÍN, N. «Wraparound hosts for fullerenes: tailored macrocycles and cages». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línea], 50 (40) (2011), p. 9248–9259. <<https://doi.org/10.1002/anie.201101297>>.
- [22] YAN, W.; SEIFERMANN, S. M.; PIERRAT, P.; BRÄSE, S. «Synthesis of highly functionalized C₆₀ fullerene derivatives and their applications in material and life sciences». *Org. Biomol. Chem.* [en línea], 13 (1) (2015), p. 25–54. <<https://doi.org/10.1039/c4ob01663g>>.
- [23] ISAACS, L.; HALDIMANN, R. F.; DIEDERICH, F. «Tether-directed remote functionalization of buckminsterfullerene: regio-specific hexaadduct formation». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línea], 33 (22) (1994), p. 2339–2342. <<https://doi.org/10.1002/anie.199423391>>.
- [24] QIAN, W.; RUBIN, Y. «Complete control over addend permutation at all six pseudo-octahedral positions of fullerene

- C_{60} ». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 122 (39) (2000), p. 9564–9565. <<https://doi.org/10.1021/ja001795c>>.
- [25] BEUERLE, F.; HIRSCH, A. «Synthesis and orthogonal functionalization of [60]fullerene e,e,e-trisadducts with two spherically defined addend zones». *Chem. Eur. J.* [en línia], 15 (30) (2009), p. 7434–7446. <<https://doi.org/10.1002/chem.200900329>>.
- [26] DANNHÄUSER, J.; DONAUBAUER, W.; HAMPEL, F.; REIHER, M.; LE GUENNIC, B.; CORZILIUS, B.; DINSE, K.-P.; HIRSCH, A. « σ -donor and π -acceptor stacking interactions in a trans-2-linked C_{60} -cobalt(II) tetraphenylporphyrin diad». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línia], 45 (20) (2006), p. 3368–3372. <<https://doi.org/10.1002/anie.200504383>>.
- [27] ĐORĐEVIĆ, L.; CASIMIRO, L.; DEMITRI, N.; BARONCINI, M.; SILVI, S.; ARCU DI, F.; CREDI, A.; PRATO, M. «Light-controlled regioselective synthesis of fullerene bis-adducts». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línia], 60 (1) (2021), p. 313–320. <<https://doi.org/10.1002/anie.202009235>>.
- [28] XU, Y.; KAUR, R.; WANG, B.; MINAMEYER, M. B.; GSÄNGER, S.; MEYER, B.; DREWELLO, T.; GULDI, D. M.; DELIUS, M. von. «Concave-convex π - π template approach enables the synthesis of [10]cycloparaphenylene-fullerene [2]rotaxanes». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 140 (41) (2018), p. 13413–13420. <<https://doi.org/10.1021/jacs.8b08244>>.
- [29] YOSHIZAWA, M.; KLOSTERMAN, J. K.; FUJITA, M. «Functional molecular flasks: New properties and reactions within discrete, self-assembled hosts». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línia], 48 (19) (2009), p. 3418–3438. <<https://doi.org/10.1002/anie.200805340>>.
- [30] GARCÍA-SIMÓN, C.; COSTAS, M.; RIBAS, X. «Metallosupramolecular receptors for fullerene binding and release». *Chem. Soc. Rev.* [en línia], 45 (1) (2016), p. 40–62. <<https://doi.org/10.1039/c5cs00315f>>.
- [31] TASHIRO, K.; AIDA, T. «Metalloporphyrin hosts for supramolecular chemistry of fullerenes». *Chem. Soc. Rev.* [en línia], 36 (2) (2007), p. 189–197. <<https://doi.org/10.1039/b614883m>>.
- [32] MARKIEWICZ, G.; JENCZAK, A.; KOŁODZIEJSKI, M.; HOLSTEIN, J. J.; SANDERS, J. K. M.; STEFANKIEWICZ, A. R. «Selective C_{70} encapsulation by a robust octameric nanospheroid held together by 48 cooperative hydrogen bonds». *Nat. Commun.* [en línia], 8 (2017). <<https://doi.org/10.1038/ncomms15109>>.
- [33] WOOD, D. M.; MENG, W.; RONSON, T. K.; STEFANKIEWICZ, A. R.; SANDERS, J. K. M.; NITSCHKE, J. R. «Guest-induced transformation of a porphyrin-edged $Fe^II_4L_6$ capsule into a $Cu^IFe^II_2L_4$ fullerene receptor». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línia], 127 (13) (2015), p. 4060–4064. <<https://doi.org/10.1002/ange.201411985>>.
- [34] CHEN, B.; HORIUCHI, S.; HOLSTEIN, J. J.; TESSAROLO, J.; CLEVER, G. H. «Tunable fullerene affinity of cages, bowls and rings assembled by Pd^II coordination sphere engineering». *Chem. Eur. J.* [en línia], 25 (65) (2019), p. 14921–14927. <<https://doi.org/10.1002/chem.201903317>>.
- [35] BOYD, P. D. W.; REED, C. A. «Fullerene-porphyrin constructs». *Acc. Chem. Res.* [en línia], 38 (4) (2005), p. 235–242. <<https://doi.org/10.1021/ar040168f>>.
- [36] CHEN, B.; HOLSTEIN, J. J.; HORIUCHI, S.; HILLER, W. G.; CLEVER, G. H. « $Pd(II)$ coordination sphere engineering: pyridine cages, quinoline bowls, and heteroleptic pills binding one or two fullerenes». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 141 (22) (2019), p. 8907–8913. <<https://doi.org/10.1021/jacs.9b02207>>.
- [37] BRENNER, W.; RONSON, T. K.; NITSCHKE, J. R. «Separation and selective formation of fullerene adducts within an $M^II_8L_6$ cage». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 139 (1) (2017), p. 75–78. <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b11523>>.
- [38] FUERTES-ESPINOSA, C.; GARCÍA-SIMÓN, C.; PUJALS, M.; GARCÍA-BORRÁS, M.; GÓMEZ, L.; PARELLA, T.; JUANHUIX, J.; IMAZ, I.; MASPOCH, D.; COSTAS, M.; RIBAS, X. «Supramolecular fullerene sponges as catalytic masks for regioselective functionalization of C_{60} ». *Chem.* [en línia], 6 (1) (2020), p. 169–186. <<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.010>>.
- [39] LEONHARDT, V.; FIMMEL, S.; KRAUSE, A.-M.; BEUERLE, F. «A covalent organic cage compound acting as a supramolecular shadow mask for the regioselective functionalization of C_{60} ». *Chem. Sci.* [en línia], 11 (32) (2020), p. 8409–8415. <<https://doi.org/10.1039/d0sc03131c>>.
- [40] UBASART, E.; BORODIN, O.; FUERTES-ESPINOSA, C.; XU, Y.; GARCÍA-SIMÓN, C.; GÓMEZ, L.; JUANHUIX, J.; GÁNDARA, F.; IMAZ, I.; MASPOCH, D.; DELIUS, M. VON; RIBAS, X. «A three-shell supramolecular complex enables the symmetry-mismatched chemo- and regioselective bis-functionalization of C_{60} ». *Nat. Chem.* [en línia], 13 (5) (2021), p. 420–427. <<https://doi.org/10.1038/s41557-021-00658-6>>.



V. Iannace



X. Ribas

Valentina Iannace és graduada en química (2017) i té el Màster d'Especialització en Química Orgànica (2020) per la Universitat La Sapienza de Roma. L'any 2021 es va incorporar al grup de Química Bioinspirada, Supramolecular i Catàlisi (QBIS-CAT) per realitzar la tesi doctoral, basada en l'estudi de la química supermolecular en l'espai confinat de nanocàpsules, sota la supervisió del doctor Xavi Ribas.

Xavi Ribas es va doctorar en química el 2001 a la Universitat de Girona (UdG). Seguidament es va postdoctorar a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (2002-2004). Des del 2006 és professor agregat de química inorgànica a la UdG. Ha estat guardonat amb premis ICREA-Acadèmia (2010, 2015, 2020), ha rebut una ERC-Starting Grant (2011) i també el Premio a la Excelencia Investigadora de la Real Sociedad Española de Química (2018). Ha publicat uns cent quaranta articles i té un índex $h = 48$.