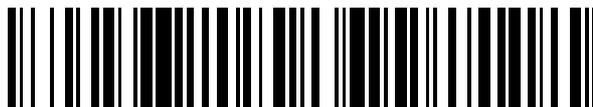


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 720**

21 Número de solicitud: 201430315

51 Int. Cl.:

C07D 519/00 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

C07F 1/08 (2006.01)

C07F 3/08 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

07.03.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.10.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070128

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT DE GIRONA (100.0%)
Plaça Sant Domènec, 3 Edifici les Àligues
17071 Girona ES**

72 Inventor/es:

**RIBAS SALAMAÑA, Xavi;
COSTAS SALGUEIRO, Miquel;
GARCÍA SIMÓN, Cristina;
COMPANY CASADEVALL, Anna y
GÓMEZ MARTÍN, Laura**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **NANOCÁPSULAS MOLECULARES PARA LA SEPARACIÓN SELECTIVA DE FULLERENOS**

57 Resumen:

Nanocápsulas moleculares para la separación selectiva de fulerenos.

Nanocápsulas moleculares formadas por autoensamblaje y basadas en (metalo) porfirinas tetracarboxiladas y compuestos macrocíclicos metálicos, unidas a través de enlace M-carboxilato, y contraiones, además de su uso para la purificación y/o la separación selectiva de fulerenos.

ES 2 547 720 A1

Nanocápsulas moleculares para la separación selectiva de fullerenos

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a nanocápsulas moleculares formadas por autoensamblaje y basadas en complejos y metaloporfirinas y su uso para la purificación y/o la separación selectiva de fullerenos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Los fullerenos son moléculas nanométricas (~ 1 nm de diámetro) con aplicaciones en una amplia gama de campos desde la ciencia de los materiales a su uso en fármacos. Hoy en día, los derivados de fullereno son los materiales de tipo n de referencia para la construcción de dispositivos fotovoltaicos orgánicos. La búsqueda de receptores
15 moleculares para fullerenos, esencialmente para C60, se inició en los años 90 para poder disponer de cantidades mínimas que permitieran caracterizar las propiedades del material. Desde el punto de vista de reconocimiento molecular, los fullerenos son unas moléculas huésped muy peculiares. Su inusual forma (aproximadamente esférica, maximizando la relación de superficie/volumen) y su naturaleza química
20 (polienos no polarizados) restringen los tipos de fuerzas no covalentes que pueden ser utilizados para su asociación a fuerzas de dispersión (π - π y de van der Waals).

La separación y purificación de fullerenos a partir de mezclas con otras formas alotrópicas del carbono es un problema sin resolver. Existe un gran interés en superar
25 las tediosas y dificultosas extracciones cromatográficas que actualmente se utilizan para conseguir separar los fullerenos más comunes de manera pura. Entre ellos, el C60 y el C70 son los más conocidos y estudiados precisamente por su mayor disponibilidad, aunque su coste continúa siendo alto o muy alto por la necesidad de grandes cantidades de disolventes usados en los procesos cromatográficos de
30 purificación. Además, la separación y purificación de fullerenos de mayor envergadura, mayores de C70 (conocidos como "higher fullerenes") es hoy en día el mayor problema para el estudio de sus propiedades. Para la separación y purificación de "higher fullerenes" los métodos cromatográficos clásicos son inasumibles debido a su poca solubilidad y a los múltiples ciclos cromatográficos necesarios, razones por las
35 cuales el estudio de estos compuestos está claramente subdesarrollado.

Como alternativa a las extracciones cromatográficas en los últimos años se han utilizado dos tipos de estrategias para la encapsulación de fulerenos: a) el uso de moléculas hospedador de naturaleza completamente orgánica y con grupos apolares (anillos aromáticos) de dimensiones adecuadas para la encapsulación de fulerenos, y
5 b) el uso de hospedadores que contienen metales de transición.

En ambas aproximaciones, la liberación posterior del huésped se consigue de diversas formas: a) tratamiento ácido-base para conseguir la apertura de la cápsula y la precipitación del fullereno, b) el uso de estímulos físicos externos (irradiación con
10 luz) no invasivos a temperatura ambiente y c) desplazando el fullereno con un sustrato con mayor afinidad hacia el hospedador.

Existen sistemas huésped-hospedador selectivos para C60, como son las cyclodextrinas o calix[8]arenos. En estos sistemas la liberación del fullereno es difícil por su elevada estabilidad (Atwood, J.L.; Koutsantonis, G.A. and Raston, C.IL
15 Nature,368, 229 (1994)).

Existen algunas excepciones, como son los calix[5]arenos dobles desarrollados por Fukazawa et al., capaces de extraer C94 y C96 de mezclas de fulerenos. Estos
20 sistemas hospedador-huésped tratados a temperaturas superiores a 100°C permiten la liberación de los fulerenos mencionados debido a un cambio conformacional del hospedador. Sin embargo, estos hospedadores no se pueden reutilizar para la misma aplicación (Haino, T.; Fukunaga, C.; Fukazawa, Y. Org. Lett., 8, 3545-3548 (2006)).

Por otro lado, los sistemas cíclicos diméricos de Aida et al., los cuales contienen dos unidades porfirínicas, son capaces de extraer fulerenos mayores a C76 de mezclas de
25 fulerenos. Mediante uso de huéspedes más selectivos para estos sistemas, como la 4,4'-bipiridina, los autores demuestran la obtención de mezclas enriquecidas con "higher fullerenes" (por ejemplo de mezclas C102-C110) y sin rastro de los mayoritarios
30 C60 y C70. (Shoji, Y.; Tashiro, K.; Aida, T. J. Am. Chem. Soc., 126, 6570-6571 (2004)).

Además, Mendoza et al ha desarrollado un sistema supramolecular basado en receptores ciclotriveratrilenos que contienen tres unidades 4-ureidopirimidinona (UPy) y
35 que se autoensamblan mediante enlaces por puente de hidrógeno. Los autores han demostrado que este sistema es capaz de encapsular preferentemente C84 por

delante de C70 y muy por delante de C60 debido a las diferentes constantes de asociación. La liberación de los fulerenos se realiza mediante tratamiento con ácido trifluoroacético de disoluciones del sistema hospedador-huésped en THF (tetrahidrofurano), causando la precipitación de los fulerenos en cuestión. (Huerta, E.; Metselaar, G.A.; Fragoso, A.; Santos, E.; Bo, C. and de Mendoza, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 202 –205 (2007); Huerta, E.; Cequier, E. and de Mendoza, J. *Chem. Commun.*, 5017-5018 (2007)). Una estrategia similar ha sido desarrollada por Zhang et al. (Zhang, C.; Wang, Q.; Long, H. and Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 51 (2011)).

10

Por tanto, existe un gran interés en desarrollar hospedadores capaces para encapsular y liberar selectivamente y de manera controlada fulerenos de diferente tamaño.

15 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a la síntesis de nanocápsulas moleculares basadas en el autoensamblaje mediante química de coordinación de compuestos macrocíclicos metálicos con (metalo)porfirinas tetracarboxiladas, y su uso como esponjas de fulerenos de diferentes dimensiones. Las nanocápsulas que se obtienen son de naturaleza tetragonal prismática con un espacio interior de grandes dimensiones capaz de encapsular una molécula de fullereno de diferentes dimensiones. La posibilidad de variar el diseño dentro de la misma familia de nanocápsulas permite disponer de una tecnología para encapsular y liberar selectivamente y a voluntad fulerenos de un tamaño determinado.

25

Las nanocápsulas de la presente invención presentan ventajas en diferentes aspectos de la separación y purificación de fulerenos. El uso de un ligando con $n=2$ proporciona la capacidad de absorber en su interior desde C60 hasta C84. El uso de un ligando con $n=1$ se prevé efectivo para la absorción de fulerenos de pequeño tamaño ($<C60$), mientras que ligandos con $n=3$ serían efectivos para la absorción de fulerenos de mayor tamaño ($>C84$).

30

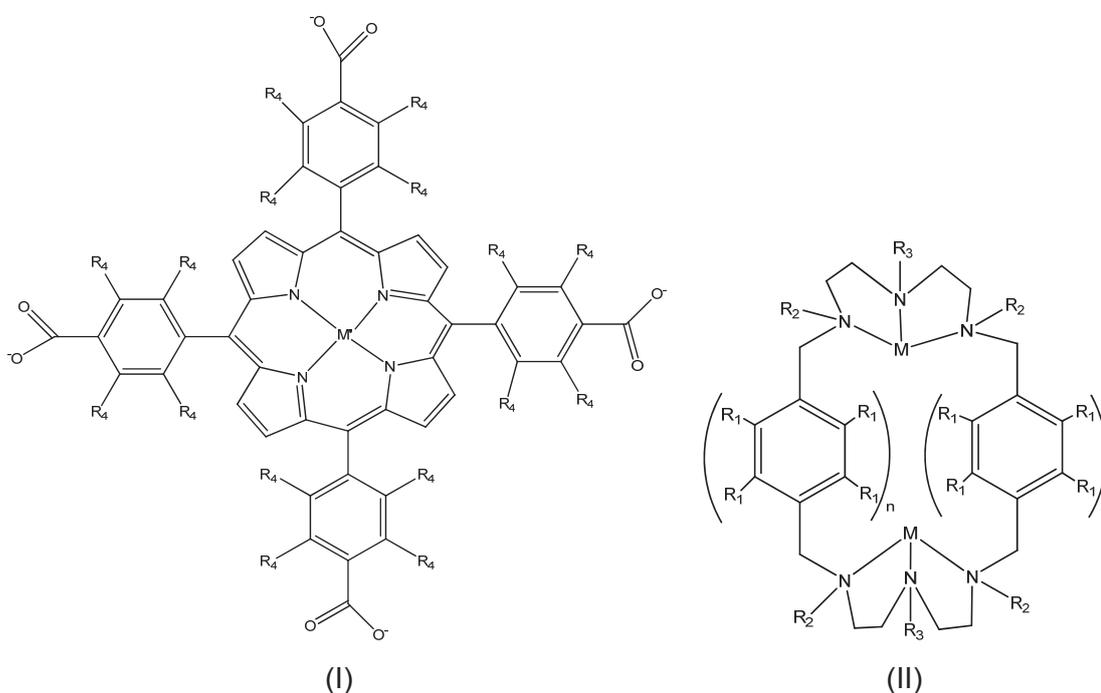
La naturaleza de estas nanocápsulas es altamente modular y de manera simple, el uso de diferentes metales en la porfirina se entiende como un elemento que va a permitir y modificar la afinidad de los fulerenos por las cápsulas. Finalmente, la

35

naturaleza octacatiónica de las nanocápsulas y el uso de diferentes contraiones constituyen elementos de versatilidad del sistema que ha de permitir el uso de las cápsulas en diferentes disolventes.

- 5 Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una nanocápsula formada por dos (metalo)porfirinas tetracarboxiladas paralelas de fórmula general (I) unidas por cuatro compuestos macrocíclicos metálicos de fórmula general (II) a través de un enlace M-carboxilato, y contraiones (X) en un número adecuado para compensar la carga octacatiónica de la nanocápsula.

10



15

donde: M' se selecciona de la lista que comprende 2H, Zn, Cu, FeCl, Ir, Pd, Pt, Ag, AuCl, Ni, Ru, Al, Pb, SnCl₂, InCl, SbCl, TiO, ZrCl₂, CrCl y VO; preferiblemente M' es 2H, Zn, Cu, FeCl, Ir, Pt, Ag, AuCl, Ni, Ru, Al, Pb, SnCl₂, InCl, SbCl, TiO, ZrCl₂, CrCl y VO;

M es un metal que se selecciona de la lista que comprende Pd, Cu, Pt, Ni y Zn;

cada R₁ y cada R₄ representan de manera independiente un hidrógeno o un halógeno;

20

cada R₂ y cada R₃ representan de manera independiente un hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₇);

n tiene un valor de 1, 2 ó 3.

Por “halogénos” se entiende en la presente invención a un átomo de bromo, cloro, yodo o flúor. Preferiblemente es flúor.

5 El término “alquilo” se refiere en la presente invención a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 7 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, s-butilo, n-pentilo, etc. Preferiblemente tiene de 1 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o t-butilo y aún más preferiblemente es metilo.

10 Por “fulereno” se entiende en la presente invención a una forma molecular del carbono, con un número de carbonos igual o superior a 20 y que puede clasificarse por el número de carbonos en: fulerenos pequeños, por debajo de C_{60} ; fulerenos estándar, que serían C_{60} y C_{70} ; y fulerenos grandes, mayores de C_{70} . Como fulerenos también nos referimos a los endofulerenos y los fulerenos funcionalizados. Los
15 endofulerenos son fulerenos que contienen partículas metálicas encapsuladas u otras moléculas, puede tener la siguiente fórmula: $M^m @ C_n$; donde M^m es una partícula, preferiblemente La, Sc, Ce, N, Sc_3N , Lu_3N , Gd_3N , C_2Sc_4 , m es el número de partículas y puede tener un valor de entre 1 y 5; y n es el número de carbonos del fulereno, preferiblemente tiene los valores $60 \leq n \leq 84$. Por otro lado, los fulerenos
20 funcionalizados pueden ser por ejemplo, PCBM- C_{60} ([6,6]-phenil- C_{61} -butirato de metilo) PCBM- C_{70} ([6,6]-phenil- C_{71} -butirato de metilo).

En una realización preferida, el contraion (X) de la nanocápsula se selecciona de entre $CF_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, Cl^- , Br^- , ClO_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , NO_3^- , BPh_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} o $BARF^-$.
25 Más preferiblemente X es $CF_3SO_3^-$, $BARF^-$ o cualquiera de sus combinaciones; donde Ph es fenilo y $BARF^-$ es $[B[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4]^-$. El número de contraiones a utilizar será el adecuado para compensar la carga octacatiónica de la nanocápsula, por ejemplo, en el caso de ser monoanionicos el total de contraiones para neutralizar la nanocápsula es de ocho, cuatro si son dianionicos, o cualquier combinación posible
30 de los mismos.

En otra realización preferida, cada R_1 representa de manera independiente hidrógeno o flúor, preferiblemente todos los R_1 de la nanocápsula son hidrógeno.

En otra realización preferida, cada R_2 representa de manera independiente un hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4), aún más preferiblemente todos los R_2 de la nanocápsula son metilo.

5 En otra realización preferida, cada R_3 representa de manera independiente un hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4), más preferiblemente todos los R_3 de la nanocápsula son metilo.

10 En otra realización preferida, cada R_4 representa de manera independiente hidrógeno o flúor, preferiblemente todos los R_4 de la nanocápsula son hidrógeno.

En otra realización preferida, M es Pd o Cu y M' es Zn o Pd.

15 En otra realización preferida, R_1 es hidrógeno, R_2 y R_3 son metilo, R_4 es hidrógeno, M es Pd, M' es Zn, n es 2 y X es $CF_3SO_3^-$ o $BARF^-$.

En otra realización preferida, R_1 es hidrógeno, R_2 y R_3 son metilo, R_4 es hidrógeno, M es Cu, M' es Pd, n es 2 y X es $CF_3SO_3^-$.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la nanocápsula de la presente invención, para la separación y/o purificación de fulerenos.

25 Cuando n es 2 en los compuestos macrocíclicos metálicos de fórmula general (II), la nanocápsula es útil para la separación y/o purificación de fulerenos de tamaño entre C_{60} y C_{84} , ambos incluidos. Cuando n es 1 en los compuestos macrocíclicos metálicos de fórmula general (II), la nanocápsula es útil para la separación y/o purificación de fulerenos de un tamaño menor a C_{60} . Y cuando n es 3 en los compuestos macrocíclicos metálicos de fórmula general (II), la nanocápsula es útil para la separación y/o purificación de fulerenos de un tamaño mayor a C_{84} .

30

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la posibilidad de encapsular los distintos fulerenos en fase líquida (mezcla de disolventes donde nanocápsula y fulerenos están disueltos), o alternativamente con uno de los componentes en fase sólida. Por ejemplo, suspensión de la nanocápsula (estado sólido) en disolución de fulerenos en, por ejemplo, tolueno, o bien suspensión de fulerenos (estado sólido) en disolución de nanocápsula en, por ejemplo, acetonitrilo.

35

En la presente invención se demuestra la capacidad de las nanocápsulas de encapsular fulerenos de diferente tamaño. Se ha demostrado por espectrometría de masas de alta resolución y, en algunos casos, por cristalografía de Rayos X la encapsulación de C60, C70, C76, C78, C84 a partir de mezclas de hollín de fulerenos

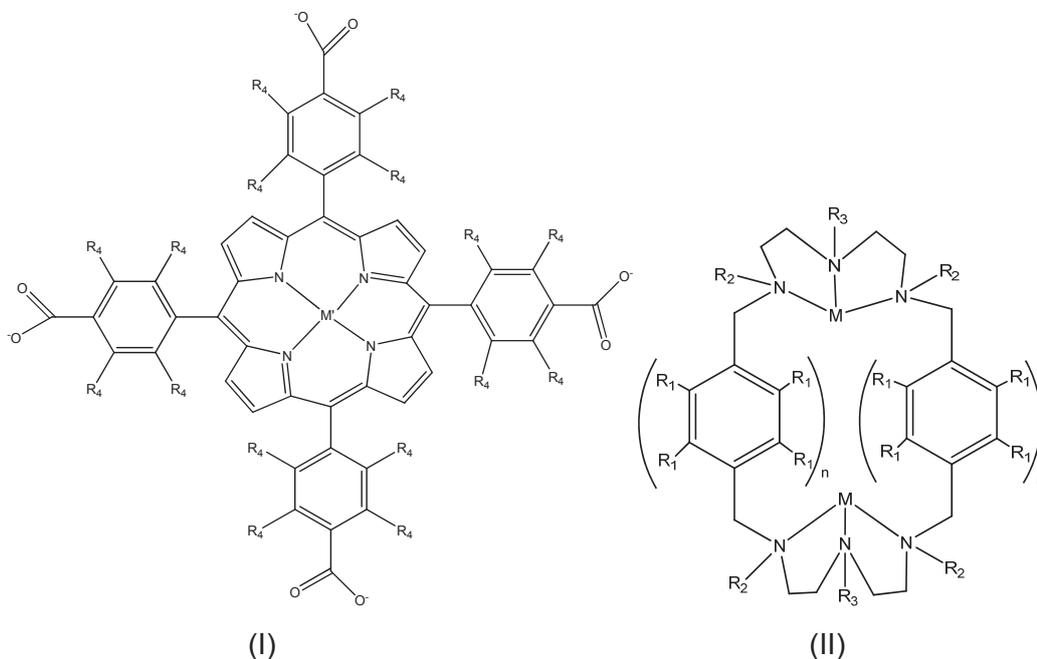
5 (“Fullerene extract”: comprado en SES Research, con un contenido de C60 del 70%, C70 del 28%, higher fullerenes del 2%. “Fullerene soot”: Aldrich, C60 es del 5.32%, el del C70 del 1.54%, y el de higher fullerenes (>C70) menor del 0.14%)

Por tanto, otro aspecto más de la presente invención se refiere a un método de encapsulación de fulerenos de tamaño entre C60 y C84, ambos incluidos, que comprende los siguientes pasos:

10

a. disolver una nanocápsula formada por dos (metalo)porfirinas tetracarboxiladas paralelas de fórmula general (I) unidas por cuatro compuestos macrocíclicos metálicos de fórmula general (II) a través de un enlace M-carboxilato, y contraiones (x) en un número adecuado para compensar la carga octacatiónica de la nanocápsula:

15



20

donde: M' se selecciona de la lista que comprende 2H, Zn, Pd, Cu, FeCl, Ir, Pt, Ag, AuCl, Ni, Ru, Al, Pb, SnCl₂, InCl, SbCl, TiO, ZrCl₂, CrCl, VO;

M, R₁, R₂, R₃ y R₄ están definidos anteriormente y n es 2;

con un disolvente seleccionado de entre acetonitrilo, CH_2Cl_2 , acetona, metanol o cualquiera de sus combinaciones;

b. añadir las nanocápsulas disueltas del paso (a) o las nanocápsulas sin disolver, quedando las nanocápsulas en suspensión, a los fulerenos disueltos en tolueno, 1,2-diclorobenceno, disulfuro de carbono o cualquiera de sus combinaciones; o

b'. de manera alternativa al paso (b) añadir a las nanocápsulas disueltas en el paso (a) los fulerenos en estado sólido, sin disolver, quedando dichos fulerenos en suspensión;

donde la proporción del disolvente del fulereno del paso (b)/disolvente de la nanocápsula del paso (a) es entre 9/1 a 4/1 y la temperatura a la que se llevan a cabo los pasos anteriores es de entre 0°C y 50°C , preferiblemente la temperatura es de $20\text{-}30^\circ\text{C}$, y más preferiblemente 25°C .

En una realización preferida del método de encapsulación, las nanocápsulas disueltas del paso (a) se añaden a los fulerenos disueltos, es decir en estado líquido.

En otra realización preferida, los fulerenos a encapsular se seleccionan de entre C60, C70, C76, C78, C84 o cualquiera de sus mezclas.

En una realización más preferida la proporción del disolvente del fulereno del paso (b)/disolvente de la nanocápsula del paso (a) es de 4/1. Más preferiblemente el disolvente del paso (a) es acetonitrilo, y/o el disolvente del paso (b) es tolueno.

En una realización preferida del método de encapsulación de la presente invención, M' es Zn, M es Pd, R_1 y R_4 son H, R_2 y R_3 son metilo y X es BARF^- de la nanocápsula del paso (a).

En otra realización preferida del método de encapsulación de la presente invención, M' es Pd, M es Cu, R_1 y R_4 son H, R_2 y R_3 son metilo y X es CF_3SO_3^- de la nanocápsula del paso (a).

Después de la encapsulación, y en segundo lugar, la extracción de los fulerenos encapsulados se realiza exclusivamente con lavados del sistema hospedador-huésped en estado sólido con distintos disolventes, por lo que los fulerenos liberados se obtienen directamente en solución mientras que el residuo sólido restante consiste

mayoritariamente en nanocápsula vacía, la cual está preparada sin ninguna operación adicional para otro ciclo de encapsulación. Se ha demostrado que el proceso de reciclaje es efectivo usando una muestra de C60 encapsulado, y se ha ensayado hasta 5 veces de manera que la integridad de la nanocápsula no se ve afectada.

5

Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a la liberación controlada de los fullerenos encapsulados.

Una realización preferida se refiere a un método para la separación de C60 de una mezcla de fullerenos, que comprende:

10

- a. encapsular dichos fullerenos mediante el método de encapsulación de la invención descrito anteriormente; y
- b. lavar tres veces (preferiblemente un mínimo de 0,3 mL aproximadamente por cada lavado) los fullerenos encapsulados del paso (a) con una mezcla de 1,2-diclorobenzeneo:CS₂ en una proporción de 1:1 a 0:1 y donde los fullerenos encapsulados están soportados en una columna de filtración (preferiblemente celite ®).

15

En otra realización preferida con mezclas de C60 y C70, se puede realizar la liberación selectiva con lavados del compuesto hospedador-huésped en fase sólida con disolventes orgánicos de distinta polaridad.

20

Más preferiblemente, un método para la separación selectiva y secuencialmente C60 y C70 de una mezcla de fullerenos comprende separar el fullereno de tamaño C60 mediante los pasos (a) y (b) del método descrito anteriormente, de esta forma se libera totalmente C60 (disuelto en la mezcla de disolventes) mientras que C70 permanece encapsulado y en estado sólido; y

25

- c. el precipitado obtenido en la etapa (b) se suspende en tolueno y se trata con ácido triflico. El C70 se disuelve en el medio y se recupera íntegramente y el sólido restante se puede tratar para la recuperación de las nanocápsulas y su reutilización.

30

Otro aspecto de la presente invención se refiere al reciclaje de la nanocápsula, ya que una vez realizados los lavados para la extracción del fullereno encapsulado, la nanocápsula se puede volver a reutilizar después de al menos 5 ciclos de extracción mediante lavados.

35

Por tanto, los métodos anteriormente descritos de encapsulado y separación de C60 y, opcionalmente de C70, pueden comprender un paso adicional en el que el sólido que comprende la nanocápsula y fullereno se seca y se le añade NEt_3 (Et es etilo) y posteriormente se disuelve con CH_3CN , y de esta forma se recupera la nanocápsula para uso posteriores.

Por lo tanto, se ha demostrado que la familia de nanocápsulas de la presente invención presenta una altísima afinidad para la encapsulación de fullerenos y que se ha desarrollado una metodología para la extracción selectiva con la posibilidad de reutilización de la nanocápsula para ciclos de extracción adicionales.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

20

Fig. 1: Representación gráfica de las nanocápsulas de la invención. (a) representa el compuesto de fórmula general (I) (3) y el compuesto de fórmula general (II) (2) sin los metales M; (b) representa la síntesis de dos compuestos de fórmula general (I) (3) con cuatro compuestos de fórmula general (I) (1-2), para formar la nanocápsula (4); (c) representa un esquema estructural de una nanocápsula donde n es 2.

25

Fig. 2: Análisis por espectrometría de masas ESI-MS de alta resolución del precipitado obtenido después de cinco ciclos de extracción del C60 de muestra de $\text{C}_{60}@5\text{-(BARF)}_8$ mediante lavados con 1,2-diclorobenceno: CS_2 (1:1).

30

Fig. 3: ESI-MS de la mezcla formada después de añadir *fullerene soot* a la nanocápsula 5-(BARF)_8

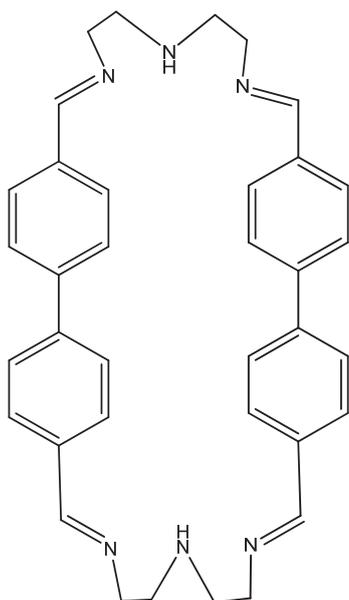
Fig. 4: Análisis por ESI-MS mostrando la mayor afinidad de C70 con respecto a C60 (10 veces superior).

Fig. 5: Separación diferenciada de fullerenos en función del exceso de “fullerene extract” con respecto a la cápsula 5-(BARF)₈. Enriquecimiento de C84 usando grandes excesos de “fullerene extract”.

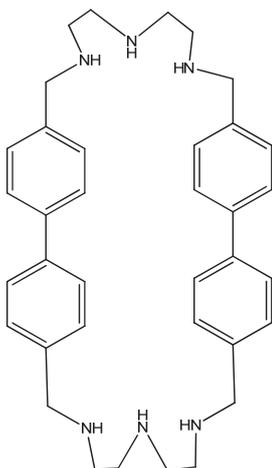
EJEMPLOS

10 Ejemplo 1: Síntesis de las nanocápsulas de la invención

Síntesis del ligando Me2pp (y de sus sintones S2pp y H2pp) S2pp: 1,02 g de bifenilo 4,4'-dicarbaldehído (0,48 mmol) se disuelven en 200 ml de THF . Se prepara otra solución de 0,51 g de dietilentriamina (0,49 mmoles) en 100 ml de THF. Usando un embudo de adición compensada, la solución de dialdehído se añade gota a gota a la solución dietilentriamina. La mezcla se agitó durante 10 h. Se observa la formación de un polvo blanco, y el sólido se separa por filtración. (Rendimiento: 64,6 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,31 (s, 4H, N=CH), 7,56-7,54 (d, J= 8,32 Hz, 8H, arom), 7,41-7,38 (d, J= 8,32 Hz, 8H, arom), 3,80-3,78 (m, 8H, CH₂), 3,00-2,98 (m, 8H, CH₂), 2,14 (s, 2H, NH). FT-IR ν (cm⁻¹): 1372 (C-N st), 1643 (C=N st), 1650-2000, 2879, 2945 (C-H st, sp²), 3027 (=CH st), 3062 (arC-H st), 3300 (NH st). ESI-MS (m/z): 555,3 ({S2pp+(H⁺)}), 281,7 ({S2pp+(H⁺)₂}).



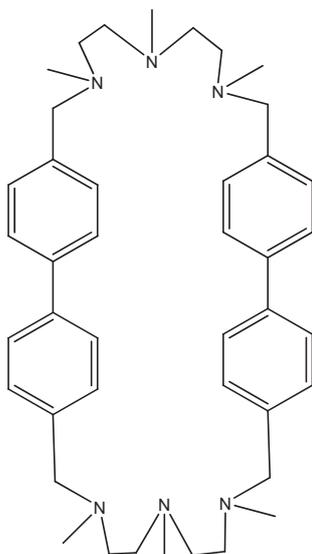
H2pp: 0,55 g de S2pp (0,99 mmoles) se añadió a un matraz de 250 ml y se disolvió con 50 de etanol absoluto . A continuación se añaden 0,237 g de NaBH₄ (13,22 mmol) lentamente. La mezcla de reacción se agitó durante 16 h, se añaden 5 ml de HCl 1 M, y la solución se agitó 45 minutos adicionales. Después de este tiempo, el etanol se eliminó a presión reducida, y 20 ml de agua se añaden a la mezcla de reacción. El producto H2pp, que permanece en la fase acuosa, se extrae con CH₃Cl (3x25 ml). Las fases orgánicas se mezclan, se secó con MgSO₄ anhidro y se filtró. Finalmente la solución se seca bajo presión de vacío. El producto se obtuvo en forma de un sólido blanco. (Rendimiento: 78,1 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7,48-7,46 (d, J= 8,24 Hz, 8H, arom), 7,36-7,34 (d, J =8,20 Hz, 8H, arom), 3,8 (s, 8H, CH₂), 2,90-2,82 (m, 16H, CH₂), 1,68 (broad band, NH). FT-IR ν (cm⁻¹): 1103 (C-N st), 1496, 1437 (CH₂ δ), 1650-2000, 2876, 2922 (C-H st, sp²), 3294 (NH st).



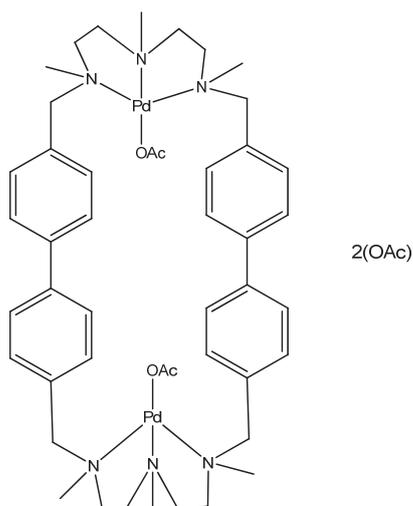
15

Me2pp: 0,66 g de H2pp (1,2 mmoles) se añadió a un matraz de 100 ml y se mezcla con 10 ml de formaldehído, 8 ml de ácido fórmico y 10 ml de agua. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 12 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a presión reducida. A continuación se añaden 25 ml de NaOH al 30 %. El producto se extrajo con CHCl₃ (3x25 ml). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron con MgSO₄ anhidro y se filtró. La solución restante se seca bajo presión de vacío, y el producto obtenido se purificó por recristalización con acetona. (Rendimiento: 39,6 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7,39 (d, J= 8,24 Hz, 8H, arom), 7,29 (d, J= 8,24 Hz, 8H, arom), 3,47 (d, J= 20,06 Hz, 8H, CH₂), 2,57-2,49 (m, 16H, CH₂), 2,28 (s, 6H, CH₃), 2,22 ((s, 12H, CH₃). FT-IR ν (cm⁻¹): 1462 (C-N st), 1650-2000, 2780 (C-H st, sp³), 2935 (arC-H st), 2967 (C-H st, sp²). ESI-MS (m/z): 647,4 ({Me2pp+H}⁺).

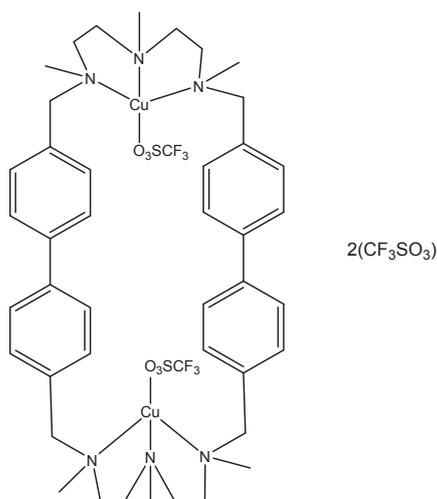
25



Clip Molecular (Pd-1) (FRAGMENTO 1-2 de la Fig.1 con M = Pd). **Pd-1•(AcO)₄**
 5 (donde AcO es acetato) En un matraz de fondo redondo de 0,03 g de ligando Me2pp
 (0,05 mmoles), 0,021 g de Pd(AcO)₂ (0,1 mmoles) y 10 ml de CH₃CN anhidro se
 mezclaron. La mezcla se calienta a temperatura de reflujo, bajo atmósfera de
 nitrógeno, durante 18 h. El disolvente de la solución obtenida es concentrado a un
 volumen de 2 ml, bajo presión reducida, se filtró a través de Celite © y se recristaliza
 10 por difusión lenta de éter dietílico. [Pd₂(Me2pp)(AcO)₂](AcO)₂ se obtiene como un
 sólido cristalino amarillo. (Rendimiento: 81,7%). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm:
 8.37 (d, J=8 Hz, 9.3 H, arom), 8.15 (d, J=8 Hz, 8 H, arom), 7.94 (d, J=8 Hz, 1.3 H,
 arom), 4.06 (d, J=13 Hz, 5.1 H, -CH₂-), 3.68 (m, 4.8 H, -CH₂-), 3.34 (s, 12 H, N-CH₃),
 3.31 (s, 2.2 H, N-CH₃), 3.25 (m, 4.8 H, -CH₂-), 3.11 (d, J=13 Hz, 4.8 H, -CH₂-), 2.38 (d,
 15 J= 14 Hz, 4.7 H, -CH₂-), 2.30 (d, 4.8H, -CH₂-), 2.07 (s, 6 H, AcO), 2.05 (s, 0.9H, AcO),
 1.70 (s, 7.2 H, AcO), 1.50 (s, 0.9 H, N-CH₃), 1.41 (S, 6 H, N-CH₃). ESI-MS (m/z):
 1307.3 ({[Pd₂(Me2pp)(AcO)₂](AcO)₁}¹⁺), 489.1 ({[Pd₂(Me2pp)(AcO)₂]}²⁺).



- Pd-1**·(AcO)₂(CF₃SO₃)₂: **Pd-1**·(AcO)₂(CF₃SO₃)₂ se obtiene a partir de **Pd-1**·(AcO)₄. 0,04 g de **Pd-1**·(AcO)₄ (0,04 mmoles) se disolvió en 25 ml de CH₃CN. Se añade un exceso de NaCF₃SO₃ (1 a 4,2 equivalentes) y la mezcla se agitó vigorosamente durante 6 h. La mezcla de reacción se concentró a un volumen de 2-3 ml bajo presión reducida, se filtró a través de Celite© y se recristalizó por difusión lenta de éter dietílico. Se obtiene un sólido cristalino amarillo. (Rendimiento: 90,1%).
- 5
- 10 **Clip Molecular (Cu-1)** (FRAGMENTO 1-2 de la Fig.1 con M = Cu). **Cu-1**·(CF₃SO₃)₄: a una suspensión de ligando Me₂pp en CH₃CN (40 mg, 0,06 mmoles, 1,5 ml), se añadió una solución de Cu(CF₃SO₃)₂ en CH₃CN (45,0 mg, 0,12 mmol, 1 ml). Después de agitar 30 minutos, la solución se filtró a través de Celite © y se recristalizó por difusión de éter dietílico. Se obtuvo un sólido cristalino de color rojo oscuro (rendimiento: 94,7%).ESI-MS (m/z): 1221.2 ({(**Cu-1**)·(CF₃SO₃)₆}¹⁺), 535.0 ({(**Cu-1**)·(CF₃SO₃)₅}²⁺), 307.7 ({(**Cu-1**)·(CF₃SO₃)₄}³⁺).
- 15



Síntesis de la nanocápsula molecular $4 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_8$. (Fig 1, donde M = Cu y M' = Pd, que consiste en dos (metalo)porfilinas de fórmula (I) donde todos los R_4 son hidrógeno y M' es Pd unidas a cuatro macrocíclos de fórmula (II) (Cu-1 anterior) a través de enlaces M-carboxilato y ocho contraiones CF_3SO_3)

A una suspensión de 5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)-porfirina-Pd^{II} en DMF (6,53 mg, 0,029 mmol, 1 mL) se añadió una solución de trietilamina en DMF (4 μL en 0,5 mL). Simultáneamente, clip molecular **Cu-1** se disolvió en DMF (20 mg, 0,014 mmol, 1,5 mL) y se añadió gota a gota a la solución de metaloporfirina. Después de agitar durante la noche la solución se filtró a través de Celite © y se recristalizó por difusión éter. Se obtuvo un sólido cristalino de color rojo oscuro (rendimiento: 62,9%).

ESI-MS (m/z): 2886.4 ($\{4 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_6\}^{2+}$), 1875.9 ($\{4 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_5\}^{3+}$), 1368.4 ($\{4 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_4\}^{4+}$), 1064.8 ($\{4 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\}^{5+}$), 862.9 ($\{4 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\}^{6+}$), 718.3 ($\{4 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)\}^{7+}$), 609.9 ($\{4\}^{8+}$).

Síntesis de cápsula molecular $5 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_8$. (Fig.1 nanocápsula donde M=Pd y M'=Zn, que consiste en dos (metalo)porfilinas de fórmula (I) donde todos los R_4 son hidrógeno y M' es Zn unidas por cuatro macrocíclos de fórmula (II) (Pd-1 anterior) y ocho contraiones CF_3SO_3)

$5 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_8$: 10,56 mg de 5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)-porfirina-Zn^{II} (2, 0,01 mmol) se pesaron en un matraz de 10 mL, a continuación se añade 1 mL de DMF. 10 μL de trietilentriamina disueltos en 0,5 ml de DMF se añaden a la solución de metaloporfirina. Finalmente 30 mg de **Pd-1**•(AcO)₂(CF₃SO₃)₂ (0,02 mmol) complejo disuelto en 2,5 ml de DMF se añaden a la mezcla. La solución obtenida se calienta a 105 °C bajo reflujo, durante 16 h. Después de que el tiempo de reacción, la mezcla se

enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de Celite © y se recristalizó por difusión de dietil éter. (Rendimiento: 67,1%). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm: 8.60 (dd, 8 H, arom-porph), 8.58 (s, 16H, pyrrole ring), 8.35 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 8.30 (d, J= 8.5 Hz, 32 H, arom-clip), 8.15 (d, J= 8.5 Hz, 32 H, arom-clip), 8.10 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 7.98 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 4.07 (d, J=13 Hz, 16 H, -CH₂-), 3.70 (m, 16H, -CH₂-), 3.60 (s, 48 H, N-CH₃), 3.38 (m, 16 H, -CH₂-), 3.15 (d, J=13 Hz, 16 H, -CH₂-), 2.49 (dd, J=13.5, 16 H, -CH₂-), 2.39 (dd, J=13.5, 16 H, -CH₂-), 1.58 (s, 24 H, N-CH₃). ESI-MS (m/z): 1433.5({**5**·((CF₃SO₃)₃)₄}⁴⁺), 1117.3({**5**·(CF₃SO₃)₃}⁵⁺), 906.7 ({**5**·(CF₃SO₃)₂}⁶⁺), 755.5 ({**5**·(CF₃SO₃)} ⁷⁺), 642.2 ({**3**·(CF₃SO₃)} ⁸⁺).

Síntesis de cápsula molecular 5·(BARF)₈. (Fig.1 nanocápsula donde M=Pd y M'=Zn, que consiste en dos (metalo)porfilinas de fórmula (I) donde todos los R₄ son hidrógeno y M' es Zn unidas por cuatro macrociclos de fórmula (II) (Pd-1 anterior) y ocho contraiones BARF⁻)

5·(BARF)₈: 0,02 g de **5·(CF₃SO₃)₈** (3,2 μmoles) se disuelven en 10 ml de CH₂Cl₂. Se añade un exceso de sal NaBARF (1 a 10 equivalentes) y la mezcla se agitó vigorosamente durante 16 h. La mezcla de reacción se filtra y el producto se obtuvo por precipitación con éter dietílico. El polvo de color púrpura se lavó varias veces con éter dietílico para eliminar el exceso de NaBARF. (Rendimiento: 38%). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm: 8.60 (dd, 8 H, arom-porph), 8.58 (s, 16H, pyrrole ring), 8.35 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 8.30 (d, J= 8.5 Hz, 32 H, arom-clip), 8.15 (d, J= 8.5 Hz, 32 H, arom-clip), 8.10 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 7.98 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 7.68 (m, 96 H, NaBARF), 4.07 (d, J=13 Hz, 16 H, -CH₂-), 3.70 (m, 16H, -CH₂-), 3.60 (s, 48 H, N-CH₃), 3.38 (m, 16 H, -CH₂-), 3.15 (d, J=13 Hz, 16 H, -CH₂-), 2.49 (dd, J=13.5, 16 H, -CH₂-), 2.39 (dd, J=13.5, 16 H, -CH₂-), 1.58 (s, 24 H, N-CH₃). ESI-MS (m/z): 2147.99 ({**5**·(BARF)₄}⁴⁺), 1545.74 ({**5**·(BARF)₃}⁵⁺), 1144.24 ({**5**·(BARF)₂}⁶⁺), 857.48 ({**5**·(BARF)} ⁷⁺), 642.42 ({**5**·(BARF)} ⁸⁺).

La caracterización de las nanocápsulas sin huésped se realizó mediante espectrometría de masas de alta resolución (HR-ESI-MS), por difracción de rayos X y por estudios de RMN y espectroscopia infraroja FT-IR.

Ejemplo 2: Encapsulación y Liberación de Fullerenos usando nanocápsulas

La nanocápsula tetragonal prismática (**5·(BARF)₈**) es capaz de encapsular fullerenos de diferentes tamaños, principalmente C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈ y C₈₄. La encapsulación se realiza mezclando la caja disuelta en acetonitrilo y cantidades equimolares de fullerenos disueltos en tolueno (25°C, acetonitrilo:tolueno 1:4). Alternativamente, la encapsulación también es efectiva suspendiendo **5·(BARF)₈** en estado sólido dentro de una disolución de fullereno en tolueno, o bien suspendiendo fullereno en una disolución de **5·(BARF)₈** en acetonitrilo. Además estos fullerenos pueden ser liberados del interior de la nanocavidad mediante lavados con diferentes disolventes orgánicos. Esta extracción es rápida y sencilla, y se basa en la diferencia de solubilidad que presentan los fullerenos y la nanocápsula. Al lavar la nanocaja con un disolvente en el que los fullerenos son altamente solubles pero la nanocápsula no, conseguimos que esta permanezca en suspensión y solubilizamos solamente los fullerenos. La solución que contiene los fullerenos se separa por filtración del sólido y finalmente los fullerenos extraídos se precipitan mediante la adición de acetonitrilo, y se separan por centrifugación.

Preparación de C₆₀@5·(BARF)₈. 2.5 mg de nanocápsula **5·(BARF)₈** (0.2 μmoles, 1 equiv.) se disolvieron en 100 μl de CH₃CN. A continuación, 1 equiv. de C₆₀ se añadió junto con 400 μl de tolueno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos. Después del tiempo de reacción, la mezcla se filtra a través de algodón y se recrystalizó por difusión de dietil éter. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm: 8.64 (dd, 8 H, arom-porph), 8.55 (s, 16H, anillo pirrol), 8.35 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 8.30 (d, J= 8.5 Hz, 32 H, arom-clip), 8.14 (d, J= 8.5 Hz, 32 H, arom-clip), 8.04 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 7.99 (dd, J=8 Hz, 8H, arom-porph), 7.68 (m, 96 H, NaBARF), 4.07 (d, J=13 Hz, 16 H, -CH₂-), 3.70 (m, 16H, -CH₂-), 3.60 (s, 48 H, N-CH₃), 3.38 (m, 16 H, -CH₂-), 3.15 (d, J=13 Hz, 16 H, -CH₂-), 2.49 (dd, J=13.5, 16 H, -CH₂-), 2.39 (dd, J=13.5, 16 H, -CH₂-), 1.58 (s, 24 H, N-CH₃). ESI-MS (m/z): 2328.14 ({C₆₀@5·(BARF)₄}⁴⁺), 1689.89 ({C₆₀@5·(BARF)₃}⁵⁺), 1264.40 ({C₆₀@5·(BARF)₂}⁶⁺), 960.48 ({C₆₀@5·(BARF)}⁷⁺), 732.54 ({C₆₀@5·(BARF)}⁸⁺).

Preparación de C₇₀@5·(BARF)₈. 2.5 mg de nanocápsula **5·(BARF)₈** (0.2 μmoles, 1 equiv.) se disolvieron en 100 μl de CH₃CN. A continuación, 1 equiv. de C₇₀ se añadió junto con 400 μl de tolueno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos. Después del tiempo de reacción, la mezcla se filtra a través de algodón y se

recristalizó por difusión de dietil éter. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) δ ppm: 8.66 (dd, 8 H, arom-porph), 8.48 (s, 16H, anillo pirrol), 8.33 (d, $J= 8.5$ Hz, 32 H, arom-clip), 8.14 (d, $J= 8.5$ Hz, 32 H, arom-clip), 8.00 (m, 8H, arom-porph), 7.68 (m, 96 H, NaBARF), 4.07 (d, $J=13$ Hz, 16 H, $-\text{CH}_2^-$), 3.70 (m, 16H, $-\text{CH}_2^-$), 3.60 (s, 48 H, N- CH_3), 3.38 (m, 16 H, $-\text{CH}_2^-$), 3.15 (d, $J=13$ Hz, 16 H, $-\text{CH}_2^-$), 2.49 (dd, $J=13.5$, 16 H, $-\text{CH}_2^-$), 2.39 (dd, $J=13.5$, 16 H, $-\text{CH}_2^-$), 1.58 (s, 24 H, N- CH_3). ESI-MS (m/z): 2358.19 ($\{\text{C}_{70}@5\cdot(\text{BARF})_4\}^{4+}$), 1713.97 ($\{\text{C}_{70}@5\cdot(\text{BARF})_3\}^{5+}$), 1284.42 ($\{\text{C}_{70}@5\cdot(\text{BARF})_2\}^{6+}$), 977.62 ($\{\text{C}_{70}@5\cdot(\text{BARF})\}^{7+}$), 747.53 ($\{\text{C}_{70}@5\cdot(\text{BARF})\}^{8+}$).

10 La liberación del fullereno C60 del interior de la nanocápsula de una muestra pura de complejo C60-nanocápsula se realiza cargando la muestra (10 mg) de $\text{C}_{60}@5\cdot(\text{BARF})_8$ en estado sólido en una columna usando como soporte sólido filtrante Celite®. Tres lavados consecutivos de 1 mL de la mezcla 1,2-diclorobenzene/CS2 (1:1) liberan completamente el C60 del interior de la cápsula, dejando todo el C60 en el filtrado y la

15 cápsula vacía en estado sólido $5\cdot(\text{BARF})_8$ cargada en la columna. Análisis de la muestra sólida restante en la columna por HRMS certifican que consiste en caja vacía en una pureza > 95%. Seguidamente la cápsula $5\cdot(\text{BARF})_8$ cargada en la columna se redisuelve en CH_3CN y se vuelve a cargar con C60 disuelto en tolueno (mezcla CH_3CN /tolueno 1/4). Una vez cargado con C60, el compuesto $\text{C}_{60}@5\cdot(\text{BARF})_8$ se

20 precipita con éter dietílico y se vuelve a cargar en la misma columna de cromatografía (celite® como soporte sólido) utilizada para el primer lavado. Se repite el mismo procedimiento hasta 5 veces y se certifica por HRMS la integridad de $5\cdot(\text{BARF})_8$ después de cada lavado. A finalizar los 5 ciclos se recupera más del 54% de

25 $5\cdot(\text{BARF})_8$. Las pérdidas de caja observadas son debidas mayoritariamente al proceso de disolución de $5\cdot(\text{BARF})_8$ una vez vaciado de C60 y de precipitación de $\text{C}_{60}@5\cdot(\text{BARF})_8$ con dietil éter, y no a la descomposición del compuesto. Se demuestra pues que la caja funciona como una esponja de C60 reciclable. (Fig. 2)

La nanocápsula $5\cdot(\text{BARF})_8$ es capaz de encapsular los diferentes fullerenos presentes en el hollín resultante de la producción de fullerenos (*fullerene extract*), desde C60 hasta C84. La encapsulación de fullerenos se ha ensayado con “fullerene extract” (comprado en SES Research, con un contenido de C60 70%, C70 28%, fullereno grandes (higher fullerenes) 2%). Usando una relación de 1:3 en peso de nanocápsula $5\cdot(\text{BARF})_8$ y “fullerene soot” comercial (Aldrich) (C60 es del 5.32%, el del C70 del

35 1.54%, y el de “higher fullerenes” (>C70) menor del 0.14%, siendo el resto carbono amorfo, nanotubos de carbono y grafito, para los cuales la nanocápsula es totalmente

inefectiva), ésta es capaz de encapsular C60, C70, C74, C76 y C84 exclusivamente, tal y como se ha determinado por espectrometría de masas de alta resolución. (Fig. 3)

5 La encapsulación de los fullerenos a temperatura ambiente es cuantitativa (estequiometría 1:1) en segundos y a temperatura ambiente. Su encapsulación se ha verificado por espectrometría de masas de alta resolución, por estudios de RMN (la nanocápsula y su aducto con el fullereno encapsulado son diamagnéticas) y espectroscopia FT-IR. Se ha contrastado también la encapsulación de C60 y C70 mediante estudios preliminares de Rayos X con luz de sincrotrón.

10

La mayor proporción de C70 que de C60 encapsulado cuando su concentración es 4 veces inferior, claramente sugiere una mayor afinidad para C70. El mismo razonamiento se puede realizar en relación a C84, C76 y C72, ya que sus porcentajes son extremadamente pequeños en el “fullerene extract” y sin embargo se observan claramente como encapsulados en la Fig. 3 Se ha determinado por HRMS que la afinidad de C70 es 10 veces superior a la de C60 (Fig 4).

15

Si bien no se ha podido calcular debido a la falta de disponibilidad de muestra pura de C72, C76 y C84, se razona que estos fullerenos tienen aún mayor afinidad que el C70.

20

Esto nos posibilita una separación diferenciada de fullerenos en función del exceso de “fullerene extract” con respecto a la cápsula $5\cdot(\text{BARF})_8$. Así pues se observa claramente que cuando la relación $5\cdot(\text{BARF})_8$: “fullerene extract” en peso es de 1:3 se encapsula básicamente C60 y C70, mientras que con grandes excesos (relaciones de 1/300) se encapsula muy poca cantidad de C60 en relación a C70, y también se observa que claramente la relación C70/C84 disminuye, indicando un enriquecimiento de C84 como fullereno con mayor afinidad (Fig. 5).

25

La liberación de la mezcla de fullerenos encapsulados (en el experimento donde la relación $5\cdot(\text{BARF})_8$: “fullerene extract” en peso es de 1:3) se realiza de la siguiente forma: 5 mg de la nanocápsula con fullerenos, $5\cdot(\text{BARF})_8$, se carga en estado sólido en una columna con celite® como soporte sólido, y se realizan 3 lavados de 1 mL de la mezcla 1,2-diclorobenzene:CS₂ 1:1, consiguiendo liberar exclusivamente el C60 de manera pura, dejando en la columna el residuo sólido que consiste en cápsula vacía $5\cdot(\text{BARF})_8$ y cápsula con fullerenos iguales o superiores al C70. Posteriores lavados con CS₂ exclusivamente permiten extraer hasta un 10% del C70 encapsulado de manera pura.

30

35

La liberación del resto de higher fullerenes se puede realizar de dos formas: a) el uso de exceso de ácido triflico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 20 equivalentes con respecto a la cápsula) añadido sobre una suspensión de fulerenos@5·(BARF)₈ (donde el C60 se ha liberado previamente) a temperatura ambiente conduce al desensamblaje irreversible de la nanocápsula y liberación inmediata de la mezcla de fulerenos; b) el uso de 3 equivalentes de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ permite extraer los fulerenos iguales o de mayor tamaño que C70, debido a una desestabilización de la cápsula sin llegar a desensamblarla. La adición de 3 eq de NEt_3 (triethylamina) como base para neutralizar el ácido triflico usado es esencial para volver a recuperar la cápsula íntegramente (certificado por HRMS).

5

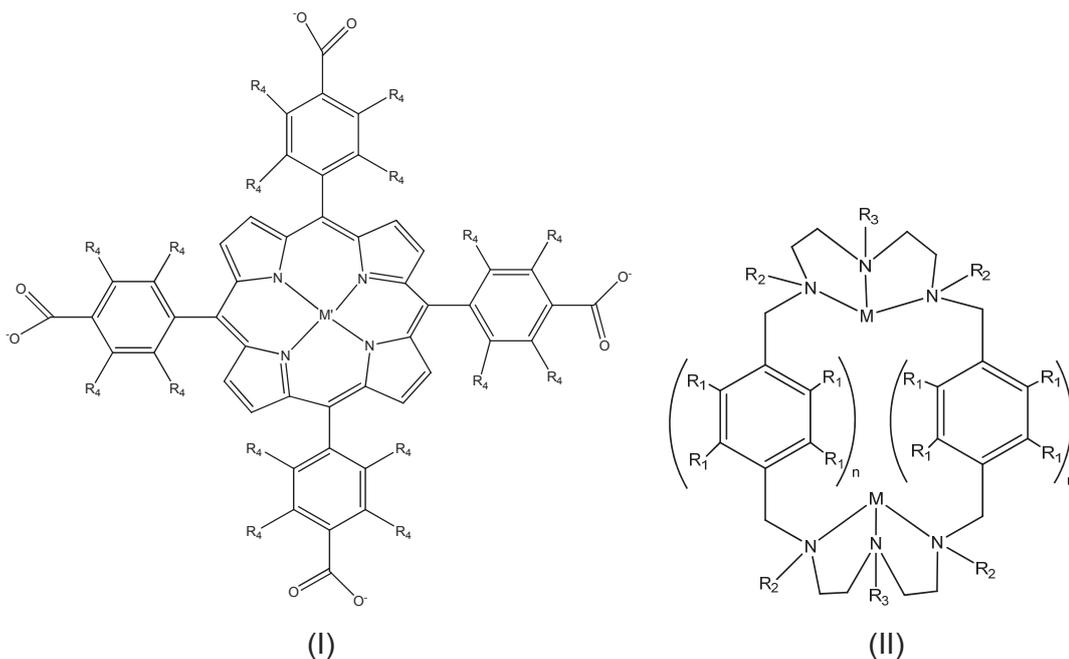
Estos ensayos demuestran que la nanocápsula desarrollada es capaz de modelar la dimensión de su espacio interior para hospedar a huéspedes de distinto tamaño (desde C60 a C84), gracias a la capacidad de torsión a nivel de los ocho enlaces de coordinación metal-carboxilato y a la ligera flexibilidad inherente a la subestructura porfirínica.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Nanocápsula formada por dos (metalo)porfirinas tetracarboxiladas paralelas de fórmula general (I) unidas por cuatro compuestos macrocíclicos metálicos de fórmula general (II) a través de un enlace M-carboxilato, y contraiones (X):



10

donde: M' se selecciona de la lista que comprende 2H, Zn, Pd, Cu, FeCl, Ir, Pt, Ag, AuCl, Ni, Ru, Al, Pb, SnCl₂, InCl, SbCl, TiO, ZrCl₂, CrCl, VO;

M es un metal que se selecciona de la lista que comprende Pd, Cu, Pt, Ni y Zn;

15

cada R₁ y cada R₄ representan de manera independiente un hidrógeno o un halógeno;

cada R₂ y cada R₃ representan de manera independiente un hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₇);

n tiene un valor de entre 1 y 3.

20

2. Nanocápsula según la reivindicación 1, donde M' se puede seleccionar de la lista que comprende 2H, Zn, Cu, FeCl, Ir, Pt, Ag, AuCl, Ni, Ru, Al, Pb, SnCl₂, InCl, SbCl, TiO, ZrCl₂, CrCl, VO.

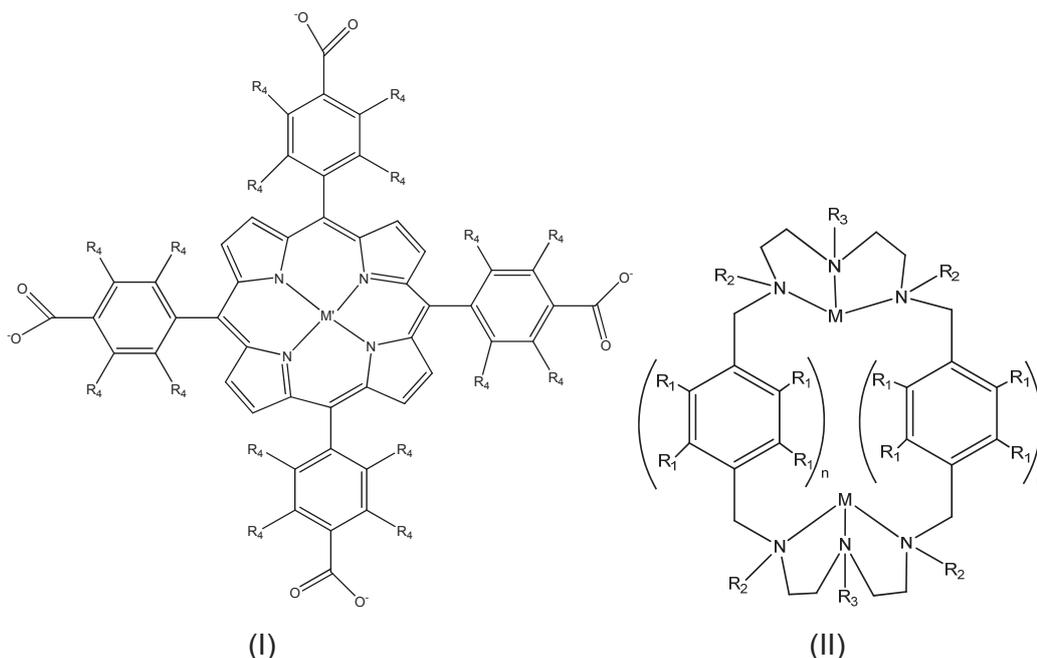
25

3. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde n es 2 o 3.

4. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde X se selecciona de entre CF_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , NO_3^- , BPh_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} o BARF^- .
- 5 5. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde X es CF_3SO_3^- o BARF^- y dicha nanocápsula está formada por ocho contraiones.
6. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde cada R_1 representa de manera independiente hidrógeno o flúor.
- 10 7. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde todos los R_1 son hidrógeno.
8. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde cada R_2 representa de manera independiente un hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$).
- 15 9. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde todos los R_2 son metilo.
- 20 10. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde cada R_3 representa de manera independiente un hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$).
11. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde todos los R_3 son metilo.
- 25 12. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde cada R_4 representa de manera independiente hidrógeno o flúor.
13. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde todos los R_4 son hidrógeno.
- 30 14. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde M es Pd o Cu y M' es Zn o Pd.
- 35 15. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde n es 2.

16. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde R_1 es hidrógeno, R_2 y R_3 son metilo, R_4 es hidrógeno, M es Pd, M' es Zn, n es 2 y X es $CF_3SO_3^-$ o $BARF^-$.
- 5 17. Nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde R_1 es hidrógeno, R_2 y R_3 son metilo, R_4 es hidrógeno, M es Cu, M' es Pd, n es 2 y X es $CF_3SO_3^-$.
- 10 18. Uso de la nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, para la separación y/o purificación de fullerenos.
19. Uso de la nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, para la separación y/o purificación de fullerenos de tamaño entre C60 y C84, ambos incluidos, cuando n es 2.
- 15 20. Uso de la nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, para la separación y/o purificación de fullerenos de un tamaño menor a C60, cuando n es 1.
- 20 21. Uso de la nanocápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, para la separación y/o purificación de fullerenos de un tamaño mayor a C84, cuando n es 3.
- 25 22. Método de encapsulación de fullerenos de tamaño entre C60 y C84, ambos incluidos. que comprende los siguientes pasos:
- a. disolver una nanocápsula formada por dos (metalo)porfirinas tetracarboxiladas paralelas de fórmula general (I) unidas por cuatro compuestos macrocíclicos metálicos de fórmula general (II) a través de enlace M-carboxilato, y contraiones (X):

30



- 5 donde: M' , M , R_1 , R_2 , R_3 y R_4 están definidos en las reivindicaciones 1 a 17;
y n es 2;
con un disolvente seleccionado de entre acetonitrilo, CH_2Cl_2 , acetona,
metanol o cualquiera de sus combinaciones; y
- 10 b. añadir las nanocápsulas disueltas del paso (a) o las nanocápsulas sin
disolver a los fulerenos disueltos en tolueno, 1,2-diclorobenceno, disulfuro
de carbono o cualquiera de sus combinaciones; o
- 15 b'. añadir a las nanocápsulas disueltas en el paso (a) a los fulerenos en estado
sólido, sin disolver;
donde la proporción del disolvente del fullereno del paso (b)/disolvente de la
nanocápsula del paso (a) es entre 9/1 a 4/1 y la temperatura a la que se llevan
a cabo los pasos anteriores es de entre $0^\circ C$ y $50^\circ C$.

23. Método según la reivindicación 22, donde los fulerenos a encapsular se
seleccionan de entre C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} o cualquiera de sus mezclas.

20 24. Método según cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, donde el disolvente del
paso (a) es acetonitrilo.

25. Método según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, donde el disolvente del
paso (b) es tolueno.

26. Método según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, donde la proporción del disolvente del fullereno del paso (b)/disolvente de la nanocápsula del paso (a) es de 4/1.
- 5
27. Método según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, donde la temperatura es de 20-30°C, preferiblemente 25°C.
28. Método según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, donde M' es Zn, M es Pd, R₁ y R₄ son H, R₂ y R₃ son metilo y X es BARF⁻ de la nanocápsula del paso (a).
- 10
29. Método según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, donde M' es Pd, M es Cu, R₁ y R₄ son H, R₂ y R₃ son metilo y X es CF₃SO₃⁻ de la nanocápsula del paso (a).
- 15
30. Método para la separación de C60 de un mezcla de fullerenos, que comprende:
- a. encapsular dichos fullerenos mediante el método descrito en las reivindicaciones 22 a 29; y
 - 20 b. lavar tres veces los fullerenos encapsulados del paso (a) con una mezcla de 1,2-diclorobenzeneo:CS₂ en una proporción de 1:1 a 0:1 y donde los fullerenos encapsulados están soportados en una columna de filtración.
31. Método para la separación selectiva y secuencialmente C60 y C70 de una mezcla de fullerenos que comprende: separar el fullereno de tamaño C60 mediante los pasos (a) y (b) del método descrito en la reivindicación 30; y
- 25 c. el precipitado obtenido en la etapa (b) se suspende en tolueno y se trata con ácido tríflico.
- 30
32. Método según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 31, que además comprende un paso en el que el sólido que comprende fullereno nanocápsulado se seca y se le añade NEt₃ y posteriormente se disuelve con CH₃CN para la recuperación de la nanocápsula.

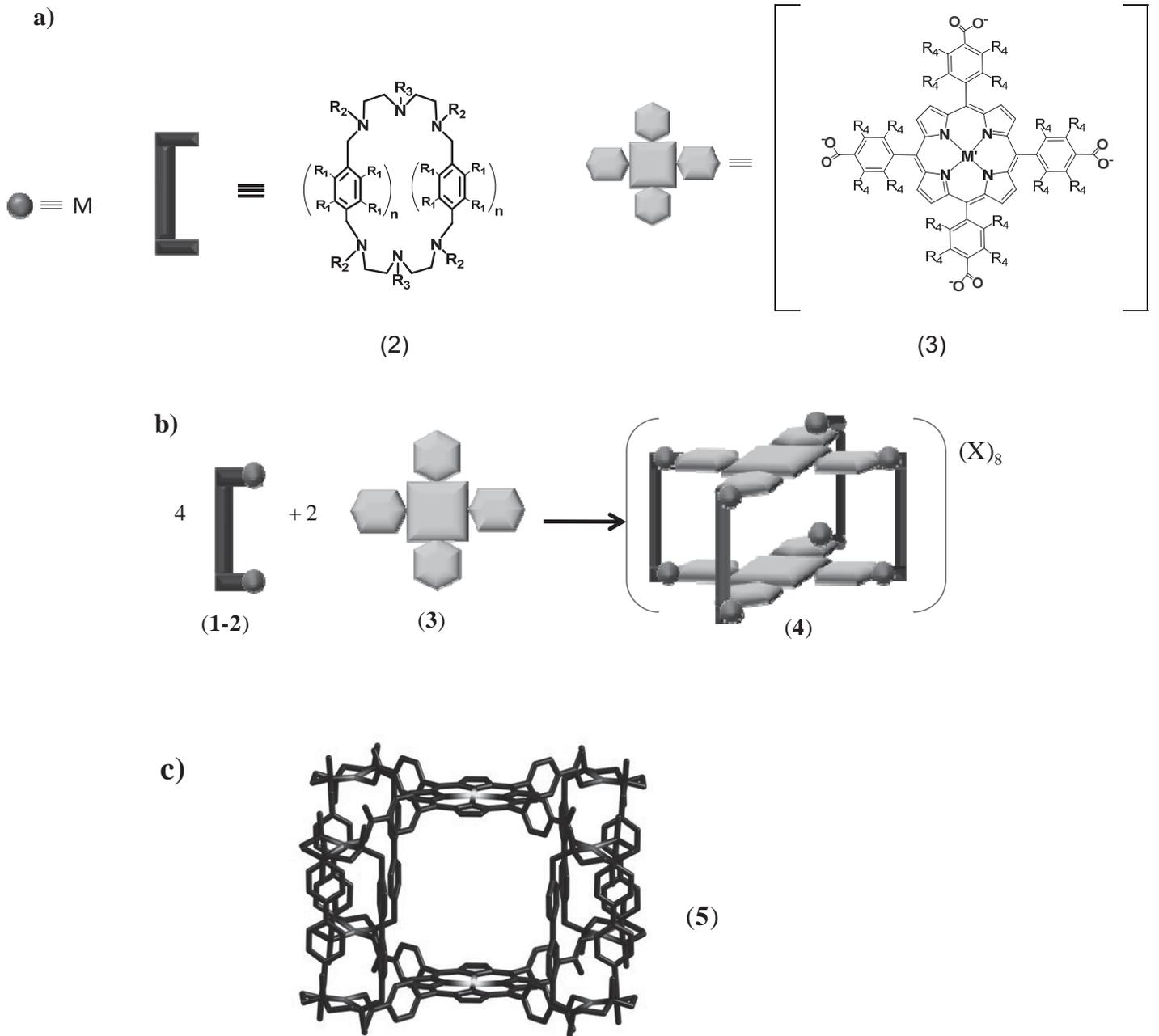


FIG. 1

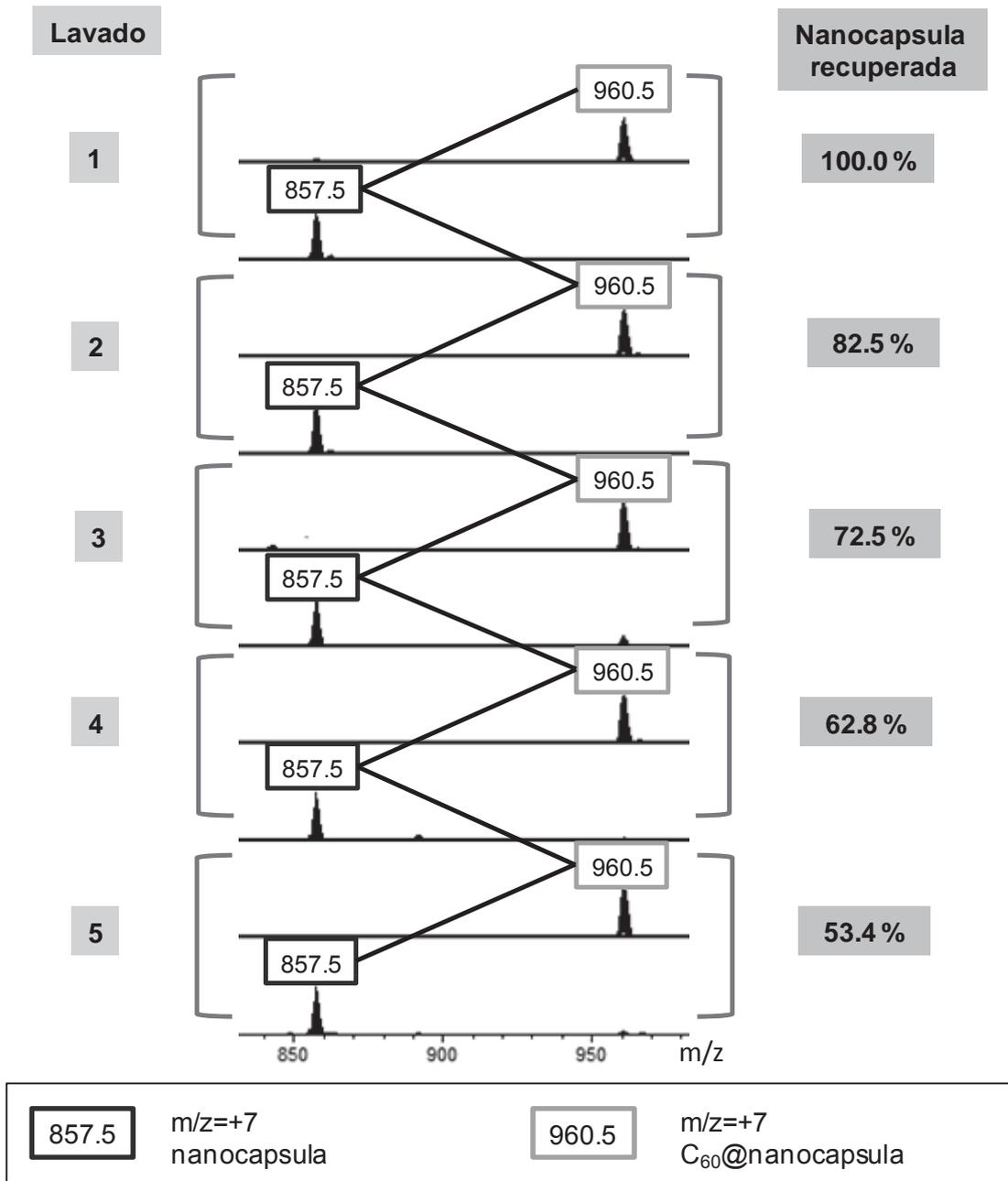


FIG. 2

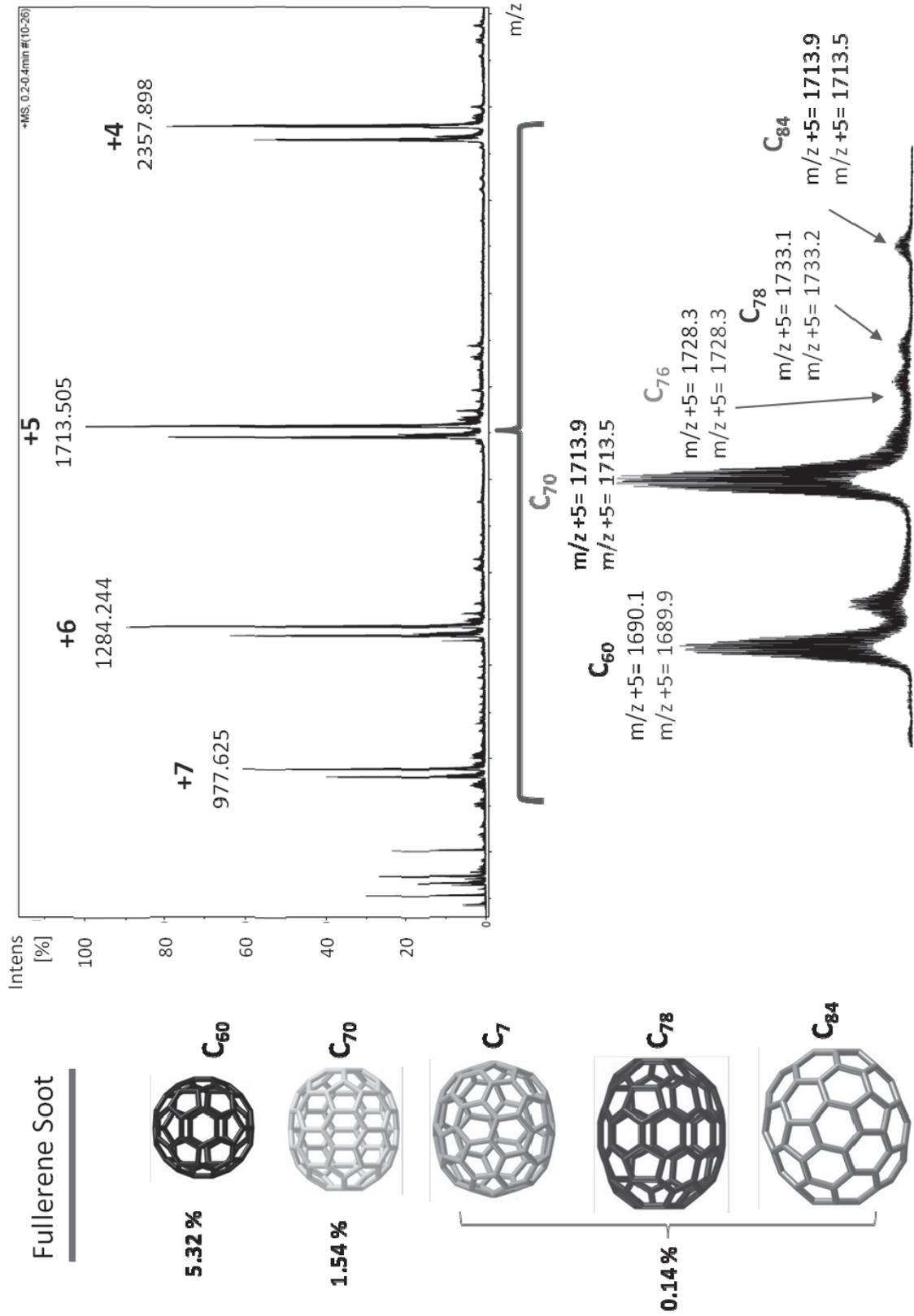


FIG. 3

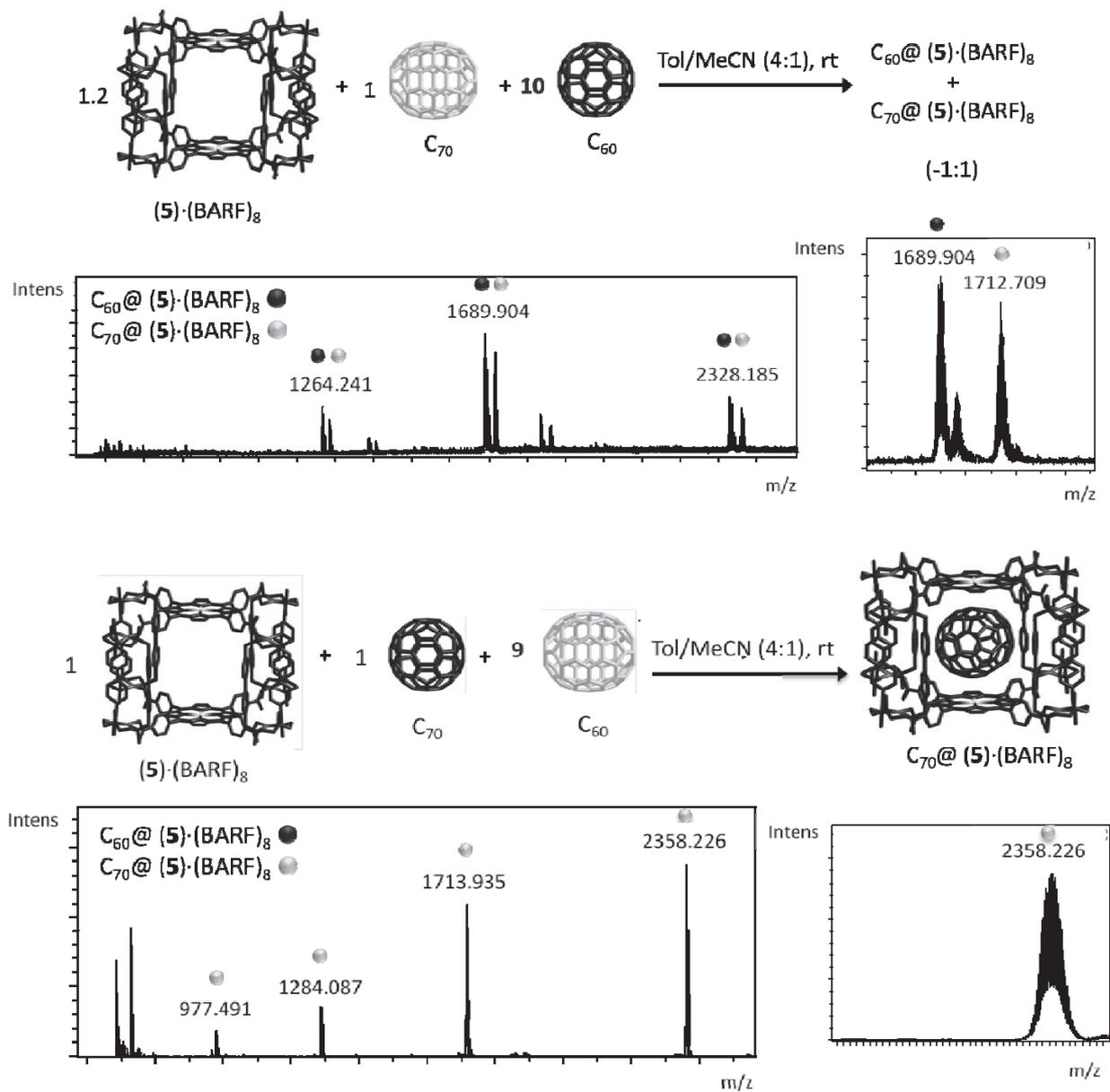


FIG. 4

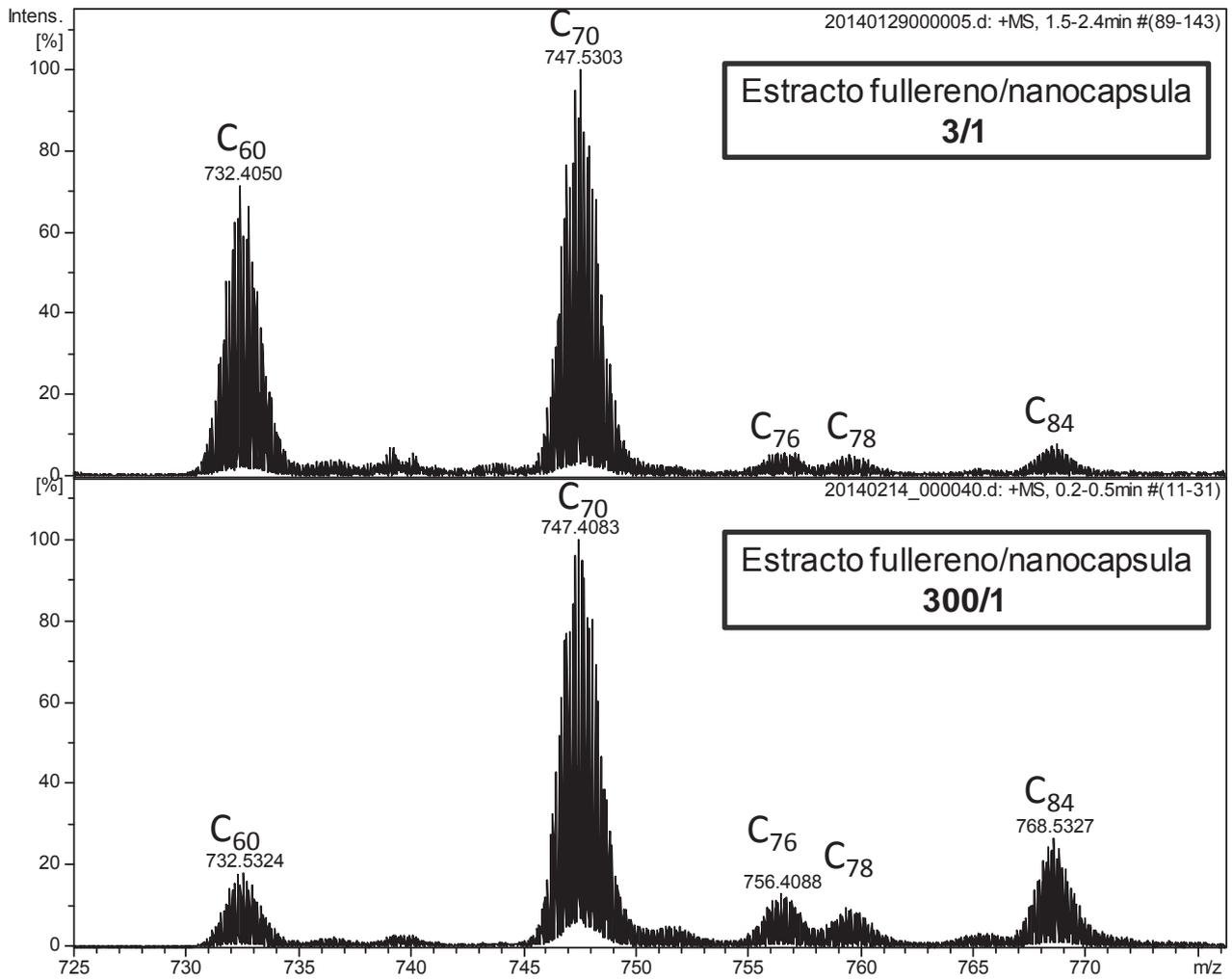


FIG. 5