



## **Estudi de la reactivitat d'una caixa M@C<sub>36</sub> reaccions Diels-Alder**

Estudiant: Daniel Romero del Blanco

Correu electrònic: daniromero99@gmail.com

Grau en Química

Tutor: Marcel Swart

Correu electrònic: marcel.swart@udg.edu

Co-Tutor: Silvia Osuna

Correu electrònic: silvia.osuna@udg.edu

04/07/2023



**ÍNDEX**

RESUM	i
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE	iv
INTRODUCCIÓ	1
1.1. Antecedents i contextualització	1
1.2. Introducció a l'estudi	2
1.3. Objectius	4
DETALLS COMPUTACIONALS	4
RESULTATS I DISCUSSIÓ	5
3.1. Encapsulament i posicions preferencials dels metalls	5
3.2. Estudi de les reaccions Diels-Alder	9
CONCLUSIONS	23
BIBLIOGRAFIA	25

## RESUM

Els ful·lerens són la tercera forma més estable del carboni per sota del diamant i el grafit, i presenten propietats úniques que els han tornat focus d'interès durant els darrers anys. Una de les propietats interessants dels ful·lerens és la capacitat d'encapsular àtoms, ions, clústers metàl·lics i petites molècules.

Els metal·lo-ful·lerens endoèdrics (MFEs) són el producte de l'encapsulament de metalls en l'interior d'un determinat ful·lerè. Aquests materials presenten propietats úniques que els fan prometedors en diferents àmbits com la ciència de materials o la biologia. En l'actualitat, la major part de MFEs que s'han pogut sintetitzar i separar satisfactòriament corresponen a aquells en els quals el metall encapsulat correspon als grups 2 i 3, i sempre que l'encapsulament s'ha portat a terme mitjançant ful·lerens d'un volum elevat ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ...) especialment en el  $C_{82}$ . Diferents estudis demostren que en molts casos la posició més estable del metall no es troba en el centre de la caixa, sinó desplaçat cap a les parets d'aquesta, demostrant-se així les interaccions metall-caixa que es donen en aquest procés.

En aquest estudi, es comprova la viabilitat energètica d'encapsular diferents metalls ( $Sc^{3+}$  i  $Zn^{2+}$ ) en una caixa  $C_{36}$  la qual presenta per si sola una reactivitat més elevada que en el cas de les caixes més voluminoses esmentades anteriorment. A més s'estudia la posició més estable dels metalls en el seu interior i la reactivitat dels  $M@C_{36}$  en una reacció de cicloadició Diels-Alder entre el s-cis-1,3-butadiè i tots els enllaços no-equivalents del corresponent  $C_{36}$ , tenint en compte els diferents estats d'espín associats.

L'estudi s'ha realitzat mitjançant càlculs de DFT amb el funcional de densitat S12g<sup>4</sup>/tz2p, el qual va ser desenvolupat específicament per a sistemes amb una elevada densitat electrònica i presenta resultats satisfactoris en la majoria dels càlculs proposats.

## RESUMEN

Los fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, por debajo del diamante y el grafito, y presentan propiedades únicas que los han convertido en objeto de interés en los últimos años. Una de las propiedades interesantes de los fullerenos es su capacidad para encapsular átomos, iones, cúmulos metálicos y pequeñas moléculas.

Los metalofullerenos endoédricos (MFEs) son el producto de la encapsulación de metales dentro de un determinado fullereno. Estos materiales presentan propiedades únicas que los hacen prometedores en diversos campos como la ciencia de materiales o la biología. Actualmente, la mayoría de los MFEs que se han podido sintetizar y separar de manera satisfactoria corresponden a aquellos en los que el metal encapsulado pertenece a los grupos 2 y 3, y siempre que la encapsulación se haya llevado a cabo mediante fullerenos de un volumen elevado ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ...), especialmente en el  $C_{82}$ . Diferentes estudios demuestran que en muchos casos la posición más estable del metal no se encuentra en el centro de la caja, sino desplazada hacia las paredes de la misma, demostrando así las interacciones metal-caja que se producen en este proceso.

En este estudio, se verifica la viabilidad energética de encapsular diferentes metales ( $Sc^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{2+}$ ) en una caja  $C_{36}$ , la cual presenta por sí sola una reactividad más elevada que en el caso de las cajas más voluminosas mencionadas anteriormente. Además, se estudia la posición más estable de los metales en su interior y la reactividad de los  $M@C_{36}$  en una reacción de cicloadición Diels-Alder entre el s-cis-1,3-butadieno y todos los enlaces no equivalentes del correspondiente  $C_{36}$ , teniendo en cuenta los diferentes estados de espín asociados.

El estudio se ha realizado mediante cálculos de DFT con el funcional de densidad S12g<sup>4</sup>/tz2p, el cual fue desarrollado específicamente para sistemas con una alta densidad electrónica y presenta resultados satisfactorios en la mayoría de los cálculos propuestos

## ABSTRACT

Fullerenes are the third most stable form of carbon, below diamond and graphite, and they exhibit unique properties that have made them objects of interest in recent years. One of the interesting properties of fullerenes is their capacity to encapsulate atoms, ions, metallic clusters, and small molecules.

Endohedral metallofullerenes (MFEs) are the product of encapsulating metals within a specific fullerene. These materials possess unique properties that make them promising in various fields such as materials science and biology. Currently, the majority of successfully synthesized and separated MFEs correspond to those in which the encapsulated metal belongs to groups 2 and 3, and when encapsulation is carried out using fullerenes with a large volume ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ...), especially in the case of  $C_{82}$ . Different studies demonstrate that in many cases, the most stable position of the metal is not found at the center of the cage but rather displaced toward its walls, thus demonstrating the metal-cage interactions that occur in this process.

In this study, the energy viability of encapsulating different metals ( $Sc^{3+}$  and  $Zn^{2+}$ ) within a  $C_{36}$  cage is verified, which itself exhibits higher reactivity than in the case of the larger cages mentioned earlier. Furthermore, the most stable position of the metals inside and the reactivity of  $M@C_{36}$  in a Diels-Alder cycloaddition reaction between *s-cis*-1,3-butadiene and all the non-equivalent bonds of the corresponding  $C_{36}$  are studied, taking into account the different spin states associated with them.

The study is conducted using DFT calculations with the  $S12g^4/tz2p$  density functional, which was specifically developed for systems with high electron density and has yielded satisfactory results in most of the proposed calculations.

## REFLEXIÓ SOBRE ÈTICA I SOSTENIBILITAT

En química computacional es realitzen nombrosos estudis per comprendre i predir el comportament de molècules i reaccions químiques, incloent l'efecte dels metalls de transició en les reaccions Diels-Alder. Aquests estudis suscitaven importants consideracions ètiques.

En primer lloc, és rellevant descriure adequadament els aspectes relacionats amb l'estudi en qüestió. En aquest cas, s'analitzen els efectes de la presència de metalls de transició en una caixa  $C_{36}$  involucrada en una reacció Diels-Alder. A més de descriure els fonaments teòrics i tècnics utilitzats en l'estudi, és important identificar correctament els aspectes rellevants com el tipus de metall, l'estructura de la caixa  $C_{36}$  i els resultats obtinguts.

En analitzar els punts forts i febles de l'estudi, cal avaluar tant els aspectes positius com els negatius. D'una banda, l'estudi computacional permet explorar i comprendre fenòmens químics de manera eficient i econòmica, evitant experiments costosos i potencialment perillosos al laboratori. A més, proporciona informació valuosa per al disseny de nous catalitzadors o compostos químics amb propietats específiques.

No obstant això, també cal tenir en compte les limitacions. La precisió dels models computacionals pot ser limitada, conduint a conclusions errònies o a una representació incompleta dels sistemes químics reals. També existeix la possibilitat que els resultats de la simulació no es corresponguin plenament amb la realitat experimental, generant una divisió entre els descobriments teòrics i la seva aplicabilitat pràctica. A més, el manteniment dels clústers utilitzats en els càlculs relacionats amb la investigació genera un cost energètic a tenir en compte.

És essencial considerar les motivacions i els incentius que impulsen aquest tipus d'estudi per comprendre la situació actual en l'aplicació dels mètodes computacionals. La necessitat d'entendre i controlar les reaccions químiques, així com la recerca d'avanços científics i tecnològics, impulsa a realitzar investigacions amb elements costosos i potencialment perillosos. A més, les limitacions de recursos financers i la falta d'alternatives viables poden influir en la decisió d'utilitzar mètodes computacionals en lloc de mètodes experimentals. També cal considerar el cost energètic de moltes de les reaccions estudiades al triar el mètode d'estudi, ja que algunes reaccions experimentals requereixen condicions extremes amb un elevat cost energètic, limitant així la viabilitat dels estudis experimentals en molts casos.

## REFLEXIÓ SOBRE PERSPECTIVA DE GÈNERE

En l'àmbit de la química computacional, al igual que en la majoria de disciplines STEAM, la presència de dones investigadores ha estat, històricament, molt menys significativa que la dels homes. Aquesta diferència percentual en la presència de dones en aquest tipus de disciplines ha estat associat a causes molt diverses, entre d'elles la discriminació històrica que han rebut les dones, el rol familiar que se'ls hi ha atribuït, la manca de referents femenins en aquest tipus de disciplines entre d'altres. No obstant, actualment aquesta tendència ha canviat significativament de tal manera que les estadístiques actuals situen la presència de dones a aquestes disciplines en un percentatge molt més elevat en els darrers anys.

En el cas de l'IQCC, la distribució a simple vista sembla estar molt equilibrada, de fet el grup de treball en el qual es realitza l'estudi es conforma per un 50% de dones i un 50% d'homes. A més, en fer un seguiment del grup de treball d'en Marcel (Tutor del TFG i ex-director de l'IQCC) al llarg dels darrers anys, observem que es compleix la tendència esmentada. Tot i això, no podem prendre l'exemple de forma representativa degut al baix volum d'estudiants involucrats.

Actualment, les evidències situen com a principal causa de la manca de presència del sexe femení en les disciplines esmentades, a nivell general, els estereotips de gènere. Moltes dones no trien estudis tècnic-científics per falta de referents femenins, per seguir tendències històriques o per por al "què diran".

Hi ha diverses maneres de mitigar els efectes dels estereotips: Educar i sensibilitzar, normalitzar la presència del sexe femení en l'àmbit científic-tècnic, fomentar la curiositat en igualtat de condicions i sense discriminació de gènere, entre d'altres



## 1. INTRODUCCIÓ

L'estudi realitzat en aquest treball es considera una continuació d'un estudi realitzat anteriorment pels membres del grup de treball al qual pertanyo, l'any 2013 i, com a conseqüència d'això, a continuació es resumeix breument l'estudi en qüestió per tal de contextualitzar i entendre els antecedents dels quals es parteix a l'hora de realitzar el present treball.

### 1.1 Antecedents i contextualització

Els metal·lo-fullerens endoèdrics<sup>15</sup> són estructures carbonades molt estables que presenten propietats úniques que els fan atractius de cares a estudiar la seva reactivitat en diferents processos reactius. Una de les propietats més remarcable d'aquest tipus d'estructures és baixa reactivitat que aquestes presenten. No obstant, la majoria de ful·lerens endoèdrics que s'han pogut sintetitzar i aïllar són aquells en els quals el ful·lerè de partida té un volum relativament elevat, sent el ful·lerè endoèdric més estudiat l'M@C<sub>82</sub>.

Quan es va poder sintetitzar el C<sub>36</sub> mitjançant el mètode d'arc de descàrrega, es va observar que la seva reactivitat química era superior a la de ful·lerens més voluminosos com el C<sub>60</sub><sup>16</sup>. Aquest descobriment va presentar la possibilitat de formar un nou tipus de materials amb propietats estructurals i electròniques úniques, de manera que es van plantejar diferents estudis relacionats amb les propietats intrínseques del C<sub>36</sub>, així com dels seus derivats<sup>14,16</sup>.

L'estudi realitzat consta de dues parts: primerament s'estudia la posició preferencial dels metalls de la primera sèrie de transició (tots ells en estat d'oxidació 2+) dins la caixa C<sub>36</sub> en sis orientacions diferents per tal de, seguidament, realitzar l'estudi de la reactivitat en una reacció de cicloadició Diels-Alder entre el s-cis-1,3-butadiè i tots els enllaços no-equivalents tant del C<sub>36</sub> com dels M<sup>2+</sup>@C<sub>36</sub><sup>2-</sup> endoèdrics, tot i considerant els diferents estats d'espín, els quals veurem que tenen un paper important en la reactivitat dels ful·lerens.

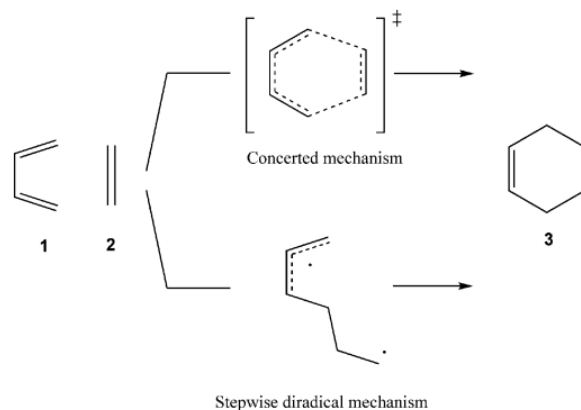
En quant a la posició preferencial dels metalls encapsulats a la caixa, es van prendre com a referència sis posicions no equivalents que el metall podria adoptar en ser encapsulat, realitzant a partir d'aquestes un estudi energètic de cadascuna d'elles, mitjançant càlculs de DFT amb el funcional BP86<sup>10, 11</sup>-D<sub>3</sub><sup>12</sup>/TZP per a la optimització geomètrica dels ful·lerens i el SSB-D<sup>13</sup>/TZ2P per als càlculs energètics.

Per a l'estudi de la reactivitat, es van tenir en compte 6 dobles enllaços no equivalents per tal de portar a terme la cicloadició tant en el ful·lerè com en cadascun dels  $M^{2+}@C_{36}^{2-}$ . Es van realitzar càlculs de DFT amb els mateixos funcionals utilitzats en la primera part de l'estudi.

## 1.2 Introducció a l'estudi

Quan es tracta d'estudiar la reactivitat d'una molècula, cal tenir en compte diferents aspectes que poden provocar canvis significatius en aquest sentit. Un exemple bàsic en quant als ful·lerens és la influència que té el fet d'encapsular-hi metalls a l'interior per tal de formar els anomenats metal·lo-ful·lerens endoèdrics (MFEs)<sup>15</sup>, ja que en la majoria dels casos aquest fet provoca una disminució de la reactivitat en el MFE envers el seu anàleg buit. No obstant, no només la presència del metall pot provocar variacions en la reactivitat de la molècula, sinó que les pròpies característiques del metall també tenen una influència en aquesta; la càrrega, l'espín, la sèrie de transició a la qual pertany el metall, entre d'altres, poden suposar grans variacions en la reactivitat de la molècula final, el ful·lerè endoèdric ( $M@C_{2n}$ )<sup>1</sup>.

Les reaccions Diels-Alder són un tipus de reacció de cicloadició en la qual es genera un anell de 6 membres que conté un doble enllaç. Aquest tipus de cicloadició juga un paper molt important en la síntesis orgànica ja que, en partir d'un diè i un dienòfil, es poden donar ciclacions molt diverses basant-se en els diferents substituents que poden tenir les molècules de partida. Els diferents estudis realitzats al llarg dels anys proposen principalment dues possibilitats en quant al mecanisme de reacció que aquestes cicloadicions segueixen: (i) mecanisme concertat síncron, en el qual el diè i el dienòfil reaccionen simultàniament de forma coordinada per formar el producte. Es tracta del mecanisme més favorable i eficient des del punt de vista termodinàmic i cinètic; (ii) mecanisme gradual amb intermediaris de diradical, en el qual la reacció es produeix mitjançant dues etapes consecutives on el diè i el dienòfil formen un intermediari altament reactiu anomenat diradical, una espècie molecular amb dos electrons desaparellats. Aquest diradical es converteix ràpidament en el producte<sup>2,3</sup>.



**Figura 1.** Mecanismes de reacció proposats per a la reacció de cicloadició Diels-Alder. imatge extreta de Domingo et al. (2013)

Com es pot observar en el resum del treball de partida<sup>1</sup>, tant la posició preferencial dels diferents metalls a l'interior del  $C_{36}$ , com la reactivitat del  $M^{2+}@C_{36}$  s'estudien a partir de l'encapsulament de metalls de la primera sèrie de transició, tots ells en estat d'oxidació 2+, mitjançant càlculs de DFT amb els funcionals BP86<sup>10, 11</sup>-D<sub>3</sub><sup>12</sup>/TZP i SSB-D<sup>13</sup>/TZ2P.

El present estudi, d'igual manera, consta de 2 parts: (i) estudi de la viabilitat energètica de l'encapsulament i la posició preferencial dels metalls ( $Sc^{3+}$  i  $Zn^{2+}$ ) un cop encapsulats en l'interior del  $C_{36}$ : (ii) estudi de la reacció de cicloadició Diels-Alder entre el s-cis-1,3-butadiè i tots els enllaços no-equivalents dels  $C_{36}^{2-}$  buit i  $M@C_{36}$  endoèdric, tenint en compte els diferents mecanismes de reacció implicats i, en conseqüència, les diferències energètiques.

Amb la finalitat de contrastar l'estudi de referència<sup>1</sup>, els càlculs de DFT en aquest cas s'han realitzat mitjançant el funcional de densitat S12g<sup>4</sup>/tz2p, el qual va ser desenvolupat específicament per a sistemes amb una elevada densitat electrònica. A més, s'ha teoritzat com a dissolvent en tots els casos l'acetonitril.

### 1.3 Objectius

From defining objectives for this study, it is necessary to take into account the different sections that it comprises. Building upon the reference study, it has been observed how transition metals of the first series can be effectively encapsulated in the  $C_{36}$  cage for a 2+ oxidation state, as well as for the different associated spin states, although not all of them presented stable conformations for each optimized position. The objective in this case is to contrast the study using the same calculation method but varying the density functional, in addition to verifying if the new calculations propose stable conformations that were not found before. Furthermore, it will verify if the encapsulation of Sc in the 3+ oxidation state is energetically viable, as well as the most stable positions it occupies inside the  $C_{36}$  structure.

Regarding the reactivity study, the main objectives are the validation of the reactivity previously studied for the proposed metallofullerenes through the change of density functional, as well as the study of the reactivity for  $Sc^{3+}@C_{36}^{2-}$ , which was not previously studied. Additionally, a differentiation of the reaction mechanisms involved in the different proposed Diels-Alder reactions is intended.

## 1. DETALLS COMPUTACIONALS

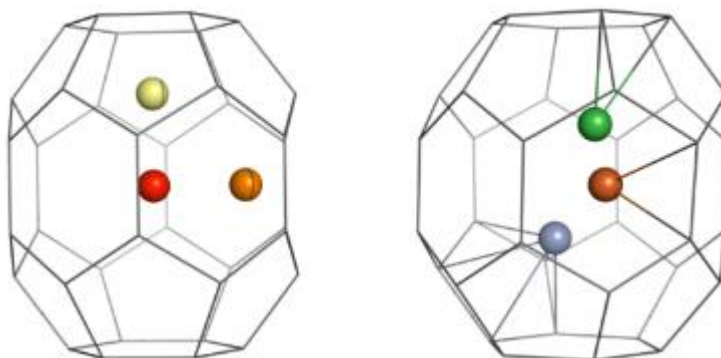
Els paquets computacionals utilitzats per tal de realitzar els càlculs de DFT són l'Amsterdam Density Functional (ADF<sup>14</sup>, versió 2019.3) pels càlculs energètics i els gradients energètics, i el corresponent programa QUILD per obtenir les geometries, el qual és molt útil per buscar estats de transició degut a la matriu hessiana que utilitza.

El funcional de densitat utilitzat en aquest estudi és el S12g<sup>4</sup>/tz2p, el qual va ser desenvolupat específicament per a sistemes amb una elevada densitat electrònica.

## 2. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 3.1 Encapsulament i posicions preferencials dels metalls

Quan es tracta d'encapsular diferents molècules o àtoms a l'interior d'un ful·lerè, cal tenir en compte la posició preferencial d'aquests en el seu interior, ja que aquesta suposarà diferències significatives en quant a la reactivitat de la molècula<sup>1</sup>. Per tal de realitzar aquest estudi, al igual que havien fet els nostres companys anteriorment, s'han pres les 6 posicions no equivalents de l'interior del ful·lerè que es van optimitzar: (I) el metall es troba al centre del de la caixa; (II) el metall es troba enfront un dels hexàgons del cinturó central d'hexàgons del ful·lerè; (III) el metall es troba enfront l'hexàgon de la part superior del ful·lerè; (IV) el metall es troba enfront un dels pentàgons; (V) el metall es troba enfront l'enllaç que uneix dos dels hexàgons [6-6]; (VI) el metall es troba enfront l'enllaç que uneix l'hexàgon de la part superior amb un dels pentàgons<sup>1</sup>.



**Figura 2.** Diferents posicions optimitzades dels metalls a l'interior de la caixa  $C_{36}$ : posició vermella (I), posició taronja (II), posició groga (III), posició blava (IV), posició marró (V), posició verda (VI). Figura extreta de Romero-Rivera (2013).

Els metalls s'han optimitzat per a cadascuna de les posicions esmentades per tal d'observar els efectes energètics del corresponent encapsulament, estimant com a més estables aquelles posicions que presenten les energies més baixes.

**Taula 1.** Energies electròniques d'encapsulament relatives a la conformació més estable de cadascun dels metal·lo-ful·lerens ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

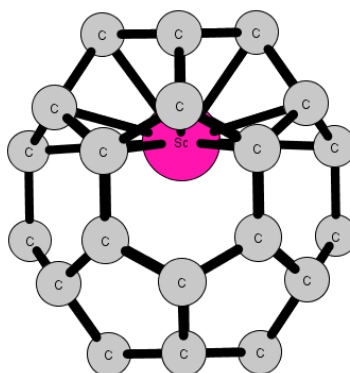
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Sc<sup>3+</sup>@C<sub>36</sub><sup>2-</sup></b>						
S=0	30.00	17.40	0.00	-	-	-
<b>Zn<sup>2+</sup>@C<sub>36</sub><sup>2-</sup></b>						
S=0	0.00	-	-	-	-	-

**Taula 2.** Energies lliures de Gibbs ( $\Delta G$ ) d'encapsulament relatives a la conformació més estable de cadascun dels metal·lo-ful·lerens ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

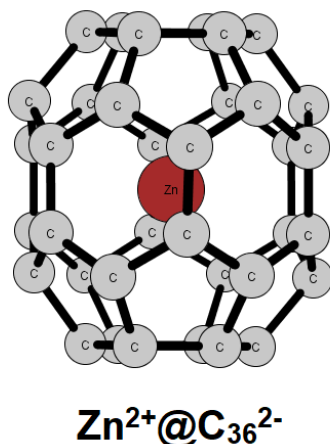
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Sc<sup>3+</sup>@C<sub>36</sub><sup>2-</sup></b>						
S=0	21.27	10.00	0.00	-	-	-
<b>Zn<sup>2+</sup>@C<sub>36</sub><sup>2-</sup></b>						
S=0	0.00	-	-	-	-	-

Si ens fixem en la **Taula 1**, observem que alguns metal·lo-ful·lerens presenten més d'una conformació estable. No obstant, de cares a realitzar l'estudi de la reactivitat prendrem la posició que presenti una energia d'encapsulament més baixa.

El **Sc<sup>3+</sup>@C<sub>36</sub><sup>2-</sup>** és estable en les posicions **I**, **II** i **III**, però com a posició més estable, segons els valors que proporciona la **Taula 1**, observem que la posició **III** és la que mostra una energia més baixa. Així doncs, aquesta serà la conformació que es prendrà a l'hora de realitzar l'estudi de reactivitat.

**Figura 3.** Conformació més estable que adopta el  $\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}$ , en la qual el metall s'ubica en la posició III.

En el cas del  $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$ , s'observa una única conformació estable (**I**), ja que en el càlcul d'optimització de la resta de posicions el metall es mou fins adoptar, en tots els cassos, la posició **I**.



**Figura 4.** Conformació més estable que adopta el  $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$ , en la qual el metall s'ubica en la posició **I**.

De cares a contrastar la informació proporcionada per l'estudi de referència<sup>1</sup> en quant a la posició preferencial dels metalls estudiats, el qual recordem que va ser realitzant mitjançant els funcionals de densitat BP86<sup>10, 11</sup>-D<sub>3</sub><sup>12</sup>/TZP i SSB-D<sup>13</sup>/TZ2P, ens fixarem en la **Taula 3** per tal d'identificar-ne les diferències. Cal fer èmfasis en que prèviament només s'havien estudiat els metalls amb estat d'oxidació 2+, de manera que a l'hora de contrastar, únicament s'han tingut en compte aquelles dades que corresponen a aquest estat d'oxidació en ambdós cassos ( $\text{Zn}^{2+}$ ).

**Taula 3.** Energies d'encapsulament relatives a la conformació més estable de cadascun dels metal·lo·ful·lerens ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), obtingudes mitjançant els funcionals BP86<sup>10, 11</sup>-D<sub>3</sub><sup>12</sup>/TZP i SSB-D<sup>13</sup>/TZ2P. Taula extreta i adaptada de Romero-Rivera (2013).

	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>
$\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$						
S=0	0.00	5.32	-	-	-	-

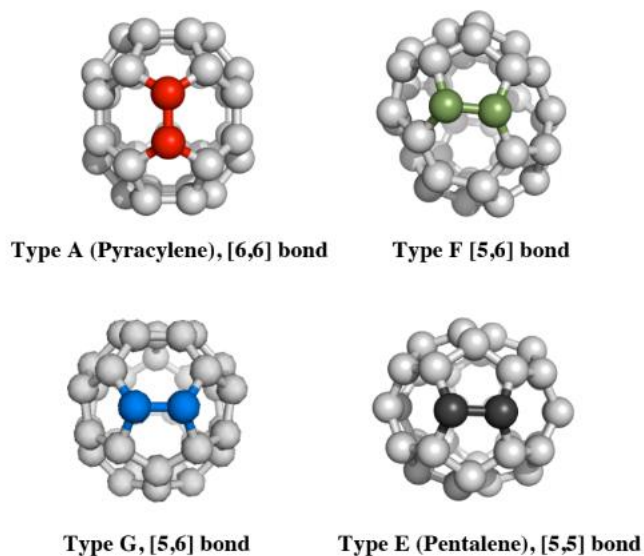
En aquest cas, observem que s'obtenen dues conformacions estables (I i II) mentre que amb el funcional S12g<sup>4</sup>/tz2p només se'n obté una (I). No obstant, s'observa que per ambdós cassos la posició I coincideix com a posició preferencial del metall a l'interior del ful·lerè.

L'ió Zn<sup>2+</sup> és molt voluminós, fet que provoca que el centre de la caixa sigui la posició més estable d'aquest.



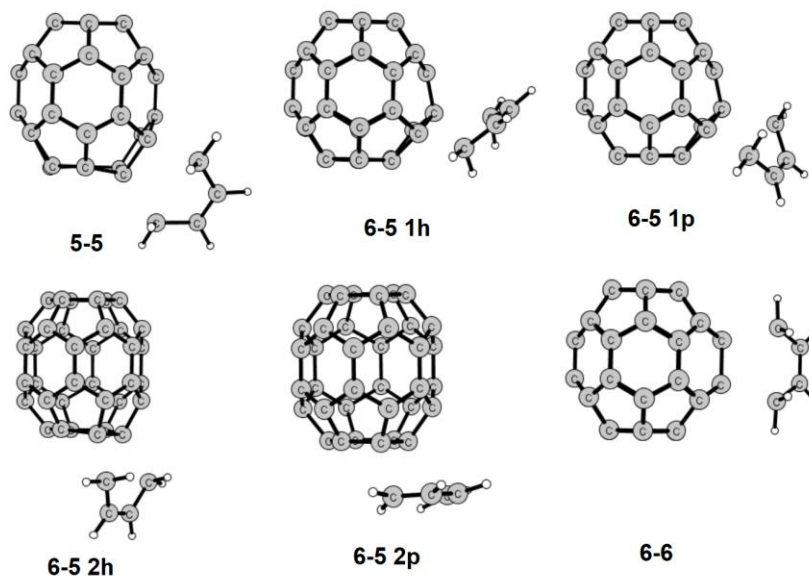
### 3.2 Estudi de les reaccions Diels-Alder

Per tal de realitzar la segona part de l'estudi, s'ha realitzat el seguiment de la reacció de cicloaddició Diels-Alder per a cadascun dels enllaços no equivalents que conformen la caixa  $C_{36}$  (Figura 5). Aquest estudi s'ha realitzat tant pel ful·lerè  $C_{36}$  com per cadascun dels metal·lo-ful·lerens formats en la part prèvia. D'aquesta manera, es pretén estudiar la reactivitat de les diferents molècules amb la finalitat de detectar variacions provocades per la presència dels diferents metalls a l'interior de la caixa.



**Figura 5.** Enllaços no equivalents del  $C_{36}$ . Figura extreta de Romero-Rivera (2013).

Si tenim en compte la simetria i forma de la caixa, per als enllaços tipus F i G (figura 5) apareixen dues possibilitats més mitjançant les quals el butadiè pot aproximar-se al ful·lerè en funció de la orientació. D'aquesta manera, apareixen 6 possibilitats en total a l'hora de realitzar l'estudi de la reacció, les quals reben la nomenclatura especificada a la figura 5.



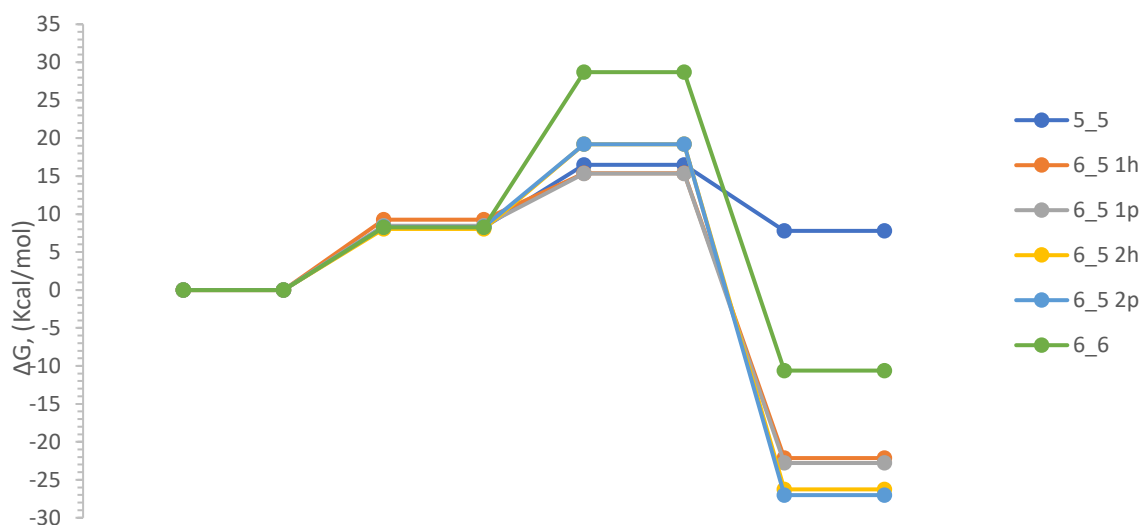
**Figura 6.** Nomenclatura que reben les diferents aproximacions que poden produir-se en la reacció de cicloaddició Diels-Alder.

La reacció s'ha realitzat per al ful·lerè buit (C<sub>36</sub>) i pels metal·lo-ful·lerens **Sc<sup>3+</sup>@C<sub>36</sub><sup>2-</sup>** i **Zn<sup>2+</sup>@C<sub>36</sub><sup>2-</sup>**, en ambdós cassos utilitzant la geometria més estable trobada anteriorment. S'han pres les dades del ful·lerè buit per tal d'estudiar i contrastar la influència dels metalls en aquest tipus de reacció.

### 3.2.1 Reactivitat de la caixa $C_{36}^{2-}$

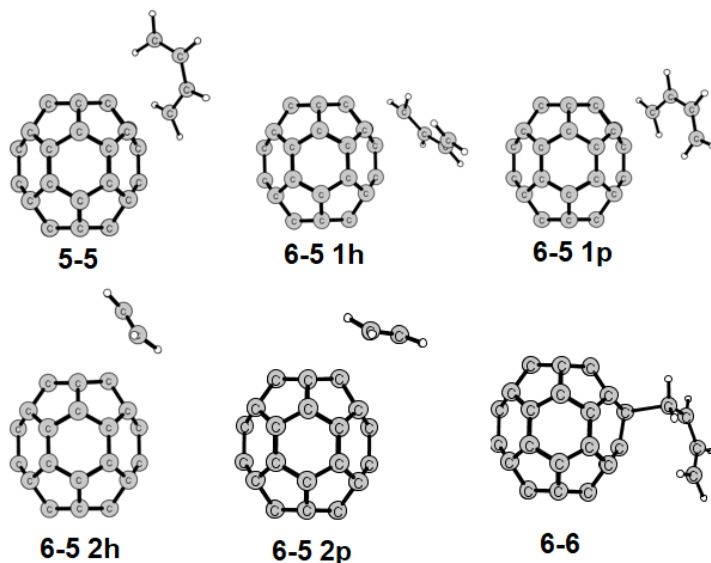
**Taula 4.** Energies lliures de Gibbs per a cada etapa de reacció (kcal/mol) relatives als reactius, els quals aproximem a 0.

	5-5	6-5 1h	6-5 1p	6-5 2h	6-5 2p	6-6
$C_{36}^{2-}$						
IM1	8.27	9.26	8.46	8.04	8.30	8.27
TS1	16.49	15.38	15.34	19.19	19.20	28.70
IM2	7.80	-22.14	-22.79	-26.26	-27.02	-10.61
TS2	-	-	-	-	-	-
IM3	-	-	-	-	-	-



**Figura 7.** Diagrama energètic del les cicloaddicions Diels-Alder entre el  $C_{36}^{2-}$  i el butadiè per a cadascuna de les possibles aproximacions (kcal/mol).

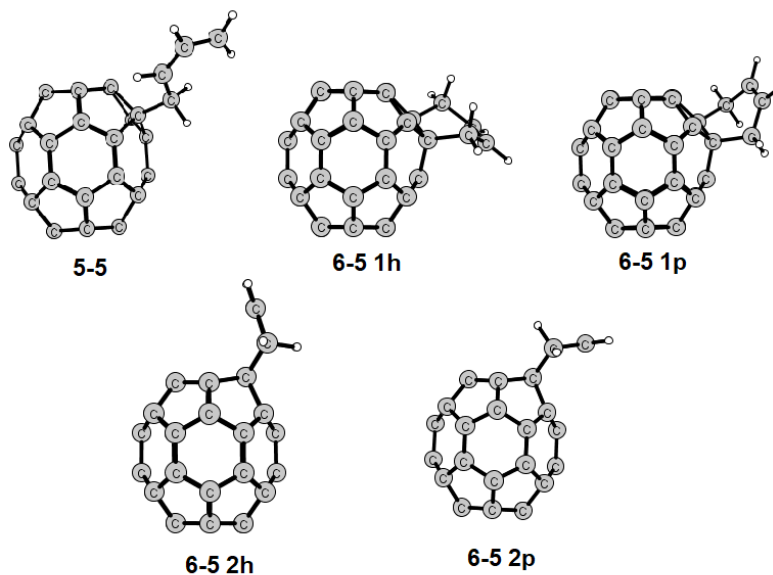
Com podem observar tant a la taula 4 com a la figura 7 les energies dels primers intermedis de reacció són molt properes entre elles, no obstant el primer punt on trobem diferències és durant la formació del primer estat de transició (**TS1**): les aproximacions **6-5** i la **5-5** són molt properes en energia, mentre que la formació del TS1 per a l'aproximació **6-6** mostra una barrera energètica més gran, fet que ens indica que aquesta aproximació requereix d'una energia d'activació més elevada per tal de portar a terme la cicloaddició.



**Figura 8.** Estructures dels estats de transició formats entre el  $C_{36}^{2-}$  i el butadiè, per a cadascuna de les aproximacions.

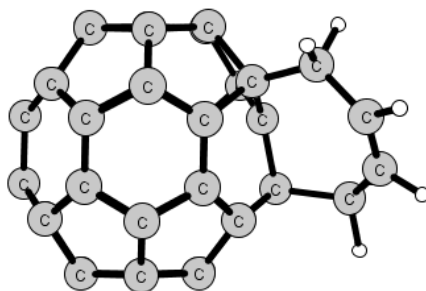
En quant als segons intermedis de reacció (en alguns cassos el producte), observem diferències energètiques. En el cas de les aproximacions **6-5**, es forma en tots els cassos el producte final en forma d'anell de 6 unitats de carboni, el qual correspon al producte típic d'aquest tipus de reacció. No obstant, mitjançant l'aproximació **5-5** obtenim un segon intermedi de reacció el qual ens indica un mecanisme de reacció en dues etapes del qual es parla més endavant. Energèticament, l'intermedi de reacció provinent de l'aproximació **5-5** mostra una estabilitat més baixa que els productes formats per la resta de possibilitats, la qual cosa és d'esperar en reaccions amb aquest tipus de mecanismes donat que consecutivament a la formació d'aquest primer intermedi es formarà un segon estat de transició.

En el cas del producte resultant de la reacció en dues etapes, no ha sigut possible trobar el TS de la segona etapa de reacció degut a diversos problemes els quals, amb el temps disponible, no s'han pogut solucionar.



**Figura 9.** Estructures del primer intermedi de reacció (5-5) i els productes (aproximacions 6-5) formats entre el  $C_{36}^{2-}$  i el butadiè.

Com a excepció, observem que el producte resultant de l'aproximació **6-6** forma un anell de 7 unitats que presenta una energia bastant elevada en comparació amb la resta de productes. Alguns estudis previs sobre la reactivitat dels ful·lerens involucrats en reaccions Diels-Alder fan una diferenciació dels tipus d'enllaç en quant al l'estabilitat dels productes formats en aquest tipus de cicloadició. Per als enllaços que uneixen 2 hexàgons (com és el cas de l'aproximació **6-6**), es preveu que, en alguns cassos, la formació del producte de cicloadició [4+2] s'espera que sigui molt inestable i en conseqüència es formi el producte de cicloadició [4+3], un anell de 7 unitats de carboni<sup>7,8</sup>.

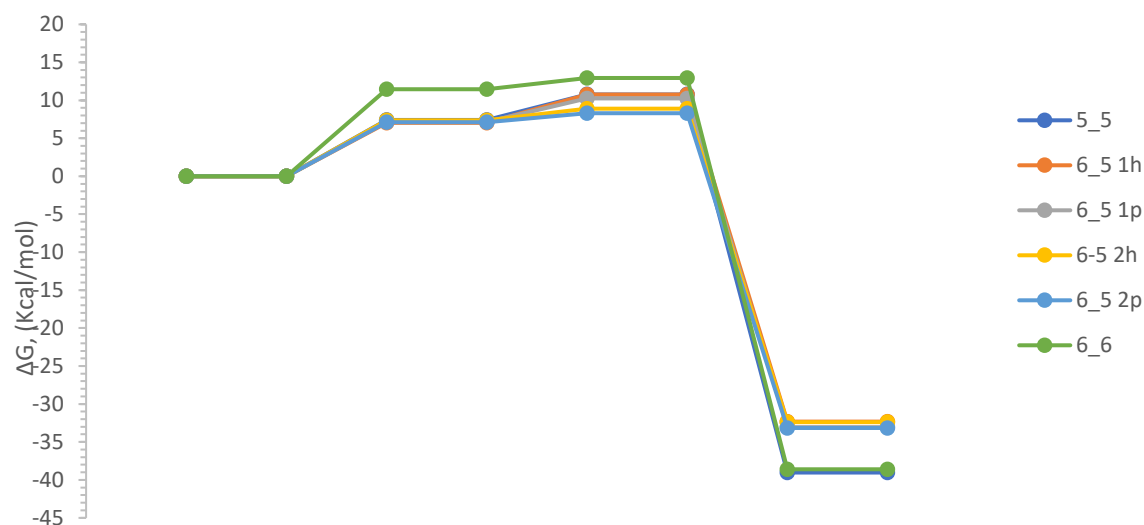


**Figura 10.** Estructura del producte format en l'aproximació 6-6, corresponent a la cicloadició [4+3]

### 3.2.2 Reactivitat del $\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}$

**Taula 5.** Cicloaddició Diels-Alder entre el  $\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè. Energies lliures de Gibbs per a cada etapa de reacció (kcal/mol) relatives als reactius, els quals aproximem a 0.

	5-5	6-5 1h	6-5 1p	6-5 2h	6-5 2p	6-6
<b><math>\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}</math></b>						
IM1	7.40	7.05	7.18	7.35	7.11	11.45
TS	10.77	10.76	10.25	8.90	8.30	12.94
IM2	-39.03	-32.32	-33.05	-32.39	-33.16	-38.60
TS2	-	-	-	-	-	-
IM3	-	-	-	-	-	-

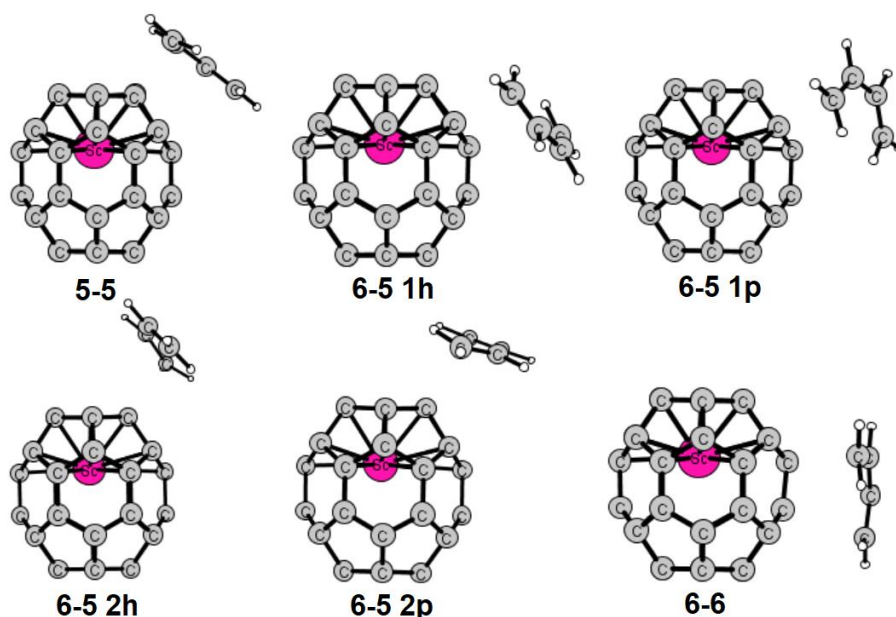


**Figura 11.** Diagrama energètic del les cicloaddicions Diels-Alder entre el  $\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè per a cadascuna de les possibles aproximacions (kcal/mol).

En el cas del  $\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}$ , en primera instància s'observa que l' $\text{Sc}^{3+}$  té un efecte catalitzador en la reactivitat de la caixa, abaixant la barrera energètica requerida per assolir els estats de transició. A més, observem que també té un efecte estabilitzador en els productes, els quals assolixen una energia considerablement més baixa que en el cas del ful·lerè buit.

En quant als primers intermedis de reacció, observem que tots són molt propers en energia a excepció del provinent de l'aproximació **6-6**, el qual assolix un valor per sobre de la resta. Aquest comportament es correspon amb el caràcter catalitzador que s'ha vist que aporta l' $\text{Sc}^{3+}$ , donat que l'IM1 és el pas previ al TS1, el qual s'assoleix sense la necessitat d'un increment energètic tant gran com en el cas de la caixa  $\text{C}_{36}^{2-}$  buida.

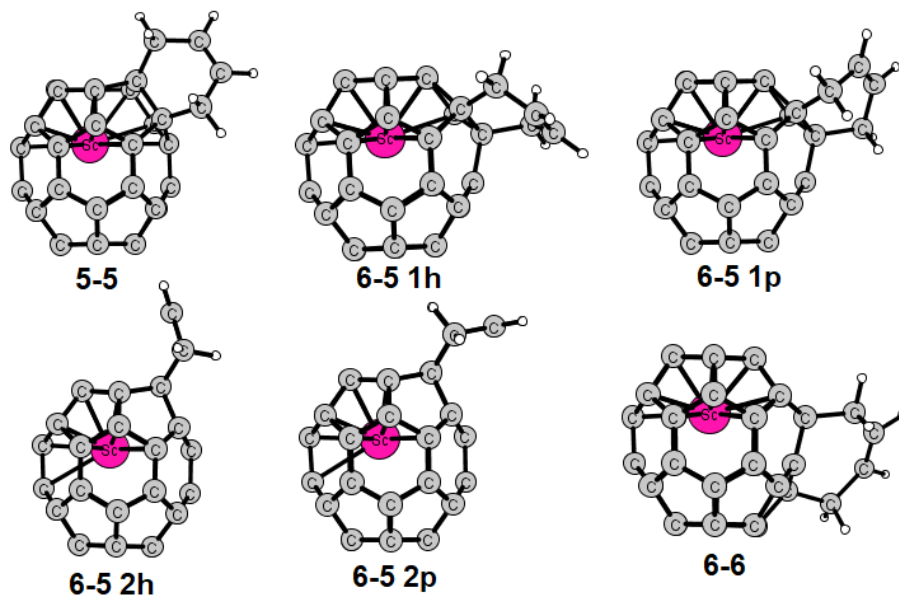
Si s'observen els estats de transició, la tendència és similar a la observada en el cas de la caixa buida: valors energètics molt propers per a totes les aproximacions a excepció de la **6-6**, la qual exhibeix un valor energètic lleugerament superior a la resta. En aquest cas s'observa clarament l'efecte catalític que proporciona l'encapsulament del metall en la reactivitat de la molècula; mentre que l'estat de transició més baix en energia en el cas de la caixa buida tenia un valor de 15.34 kcal/mol respecte els reactius de partida, en aquest cas el TS de menor energia té un valor de 8.30 kcal/mol per sobre dels reactius. Tanmateix, les diferències energètiques entre els estats de transició formats per les diferents aproximacions possibles són més petites que en el cas anterior.



**Figura 12.** Estructures dels estats de transició formats entre el  $\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè, per a cadascuna de les aproximacions.

En aquest cas, totes les reaccions es produeixen mitjançant una sola etapa i en tots els casos es forma el producte final. D'igual manera que en el cas anterior, les aproximacions **5-5** i **6-5** produeixen en tots els casos el producte esperat de la cicloadició [4+2] i l'aproximació **6-6** torna a desembocar en un ciclo de 7 unitats carboni. En termes energètics, es produeix un canvi en la tendència observada en el full·lerè buit. En aquest cas, els productes més estables energèticament són els corresponents a les aproximacions **5-5** i

**6-6**, amb uns valors energètics molt propers entre ells. Per contra, els productes de la resta d'aproximacions son una mica més inestables, tots ells molt propers energèticament. Cal remarcar que els valors energètics obtinguts en tots els productes són molt més baixos que en el cas del  $C_{36}^{2-}$ , la qual cosa demostra que l' $Sc^{3+}$  estabilitza la formació dels productes.



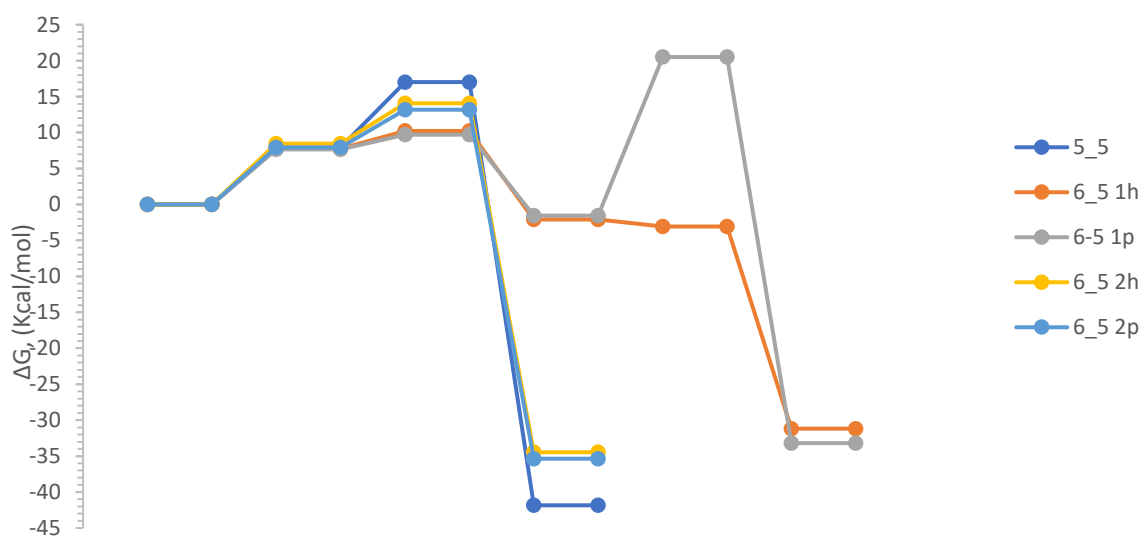
**Figura 13.** Estructures dels productes formats entre el  $Sc^{3+}@C_{36}^{2-}$  i el butadiè, per a cadascuna de les aproximacions.



### 3.2.3 Reactivitat del $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$

**Taula 6.** Cicloaddició Diels-Alder entre el  $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè. Energies lliures de Gibbs per a cada etapa de reacció (kcal/mol) relatives als reactius, els quals aproximem a 0.

	5-5	6-5 1h	6-5 1p	6-5 2h	6-5 2p	6-6
$\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$						
IM1	7.93	7.73	7.66	8.46	7.94	-
TS	17.02	10.22	9.72	14.07	13.18	-
IM2	-41.84	-2.11	-1.54	-34.46	-35.36	-
TS2	-	-3.06	20.50	-	-	-
IM3	-	-31.18	-33.19	-	-	-



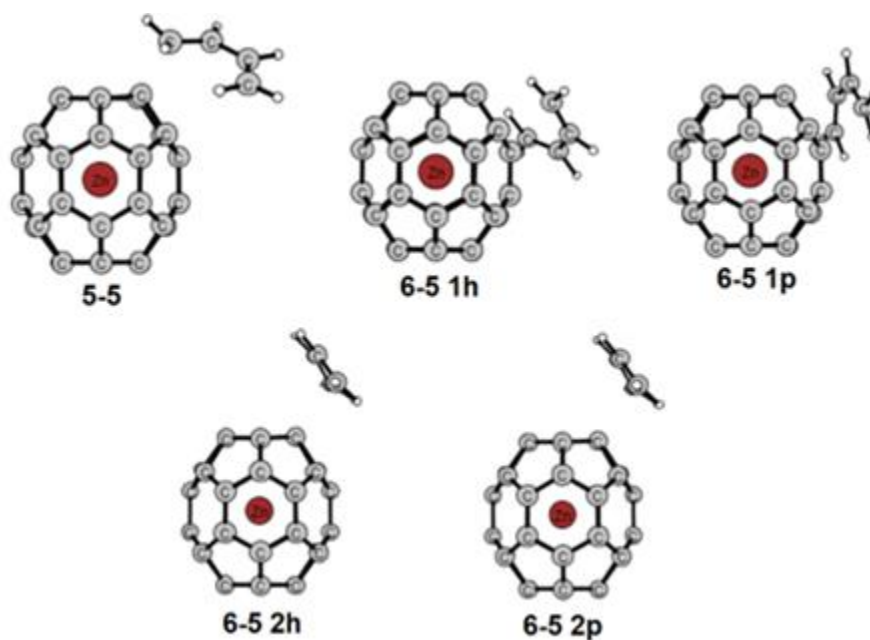
**Figura 14.** Diagrama energètic del les cicloaddicions Diels-Alder entre el  $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè per a cadascuna de les possibles aproximacions (kcal/mol).

En aquest cas, al igual que en el cas anterior, el  $\text{Zn}^{2+}$  aporta un caràcter catalitzador a la caixa, abaixant lleugerament la majoria de barreres energètiques necessàries per assolir els primers estats de transició. A més, s'observa que els productes formats, per norma general, assoleixen energies relatives als reactius molt més baixes que en la caixa buida. Els primers intermedis de reacció continuen la tendència observada fins al moment, assolint tots ells valors energètics molt propers.

Per a aquest metal·lo·ful·lerè l'aproximació **6-6** juga un paper important en aquest estudi, donant com a possibles productes de reacció ambdues cicloaddicions, tant la [4+2] típica

de les reaccions Diels-Alder, com la [4+3] que també proporcionava la reacció corresponent a aquesta aproximació pel  $\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}$ . Aquest fet permet contemplar les diferències energètiques entre ambdós tipus de cicloadició.

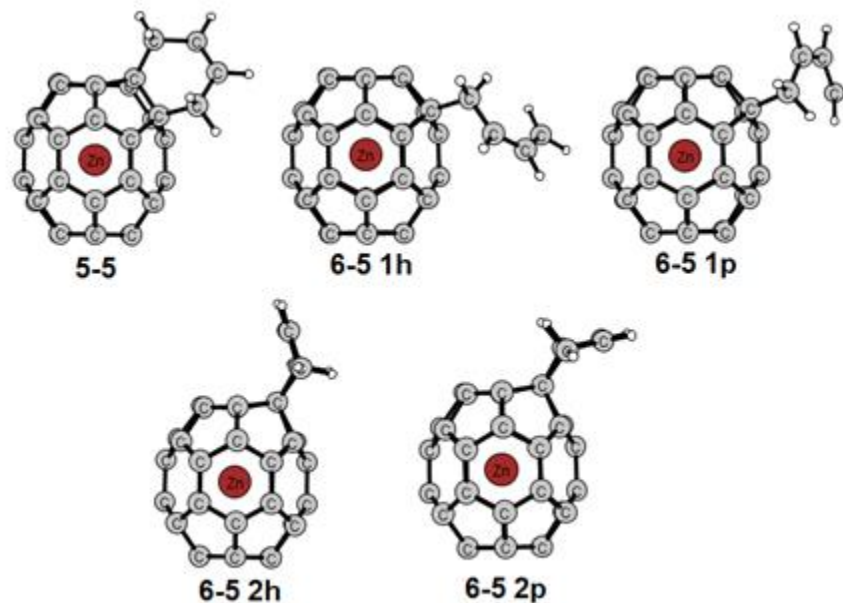
Els primers estats de transició, tot i presentar energies més baixes que en els formats en el cas de la caixa buida (a excepció de l'aproximació **5-5**), varien entre les diferents aproximacions, presentant aquells en els qual la reacció es produeix en dues etapes (aproximacions **6-5 1h** i **6-5 2h**) energies més baixes que en el cas d'aquells en que la reacció succeeix en una de sola (aproximacions **5-5**, **6-5 2h**, **6-5 2p** i **6-6**).



**Figura 15.** Estructures dels estats de transició formats entre el  $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè, per a cadascuna de les aproximacions.

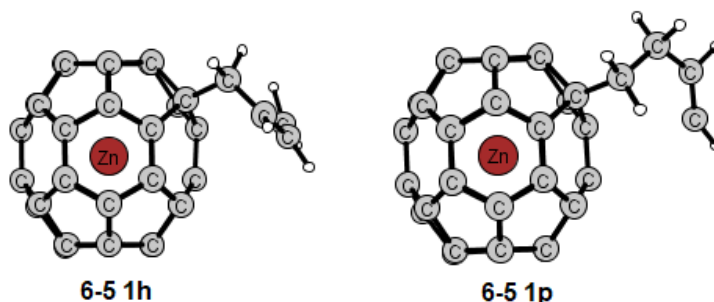
Els segons intermedis de reacció (en alguns cassos els productes), presenten les diferències energètiques esperades en funció del tipus d'estructura a la qual corresponen. En el cas dels productes observem d'igual manera que en el cas del  $\text{Sc}^{3+}@\text{C}_{36}^{2-}$ , el caràcter estabilitzador del  $\text{Zn}^{2+}$ , ja que tots ells presenten una estabilitat major als formats en el cas del full·lerè buit, essent la energia més baixa la corresponent al producte format per l'aproximació **5-5**, de  $-41.84$  kcal/mol respecte als reactius.

En el cas de les reaccions en dues etapes (aproximacions **6-5 1h** i **6-5 1p**), els segons intermedis de reacció presenten energies molt properes entre elles donat que corresponen al mateix tipus d'aproximació (**6-5 1x**) i en conseqüència els intermedis formats són molt semblants estructural i energèticament.



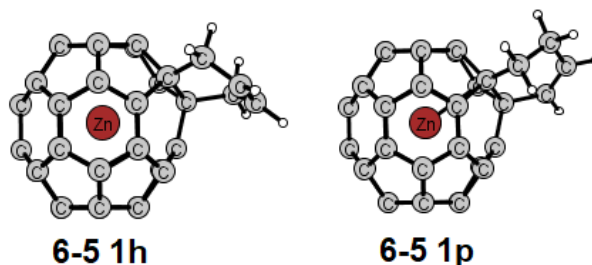
**Figura 16.** Estructures dels segons intermedis de reacció (6-5 1h i 6-5 1p) i els productes (5-5, 6-5 2h i 6-5 2p) formats entre el  $Zn^{2+}@C_{36}^{2-}$  i el butadiè.

Els segons estats de transició formats en les aproximacions que el requereixen, s'observen diferències energètiques molt notables. Mentre que per l'aproximació **6-5 1h** l'estat de transició de la segona etapa presenta una energia de -3.06 kcal/mol respecte als reactius, en el cas de l'aproximació **6-5 2p** aquesta energia es de 20.50 kcal/mol per sobre els reactius. Aquesta segona etapa presenta una barrera energètica superior a la del primer estat de transició, la qual cosa indica que aquesta segona etapa serà la limitant termodinàmicament.



**Figura 17.** Estructures dels segons estats de transició formats entre el  $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè, per a les aproximacions 6-5 1h i 6-5 1p.

Els productes formats per les reaccions en dues etapes presenten una estabilitat semblant a la resta, també amb valors energètics propers entre ells. També presenten energies properes als productes formats per la resta d'aproximacions, confirmant-se així l'aportació en estabilitat del  $\text{Zn}^{2+}$ .



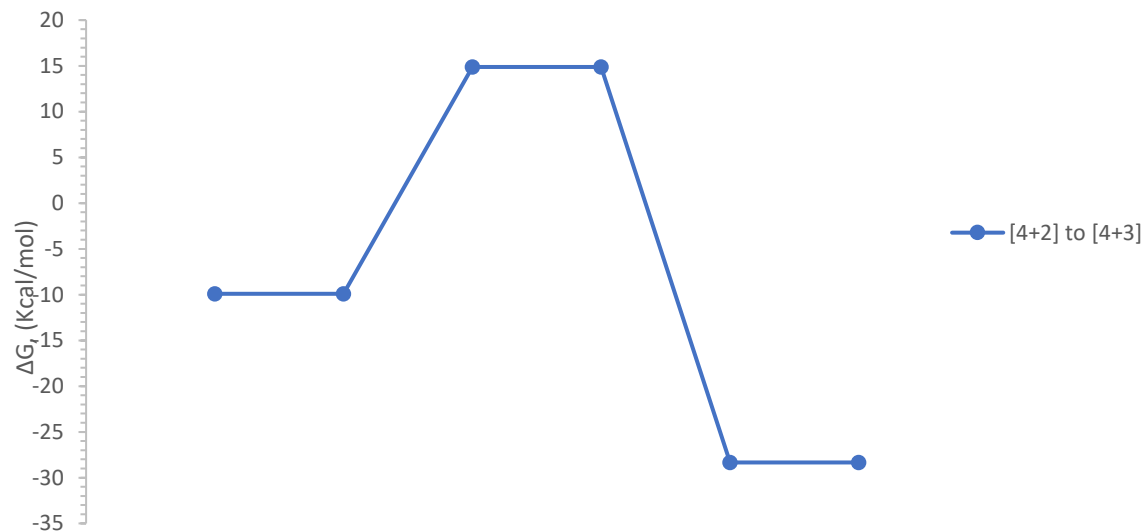
**Figura 18.** Estructures dels productes formats entre el  $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè, per a les aproximacions 6-5 1h i 6-5 1p.

En aquest cas, s'ha realitzat un petit estudi per separat de l'aproximació **6-6** degut a la formació d'ambdós possibles productes.

En enviar un primer càlcul de TS, s'ha trobat un estat de transició que sembla ser el corresponent a la formació del producte esperat, però en realitzar el càlcul de freqüències i, consecutivament els càlculs necessaris per trobar els ambdós intermedis de reacció (endavant i enrere), s'han obtingut dos productes: la formació d'un anell de 6 unitats de carboni típic de la cicloadició [4+2] esperada d'una reacció Diels-Alder i la formació d'un anell de 7 unitats de carboni mitjançant una cicloadició [4+3].

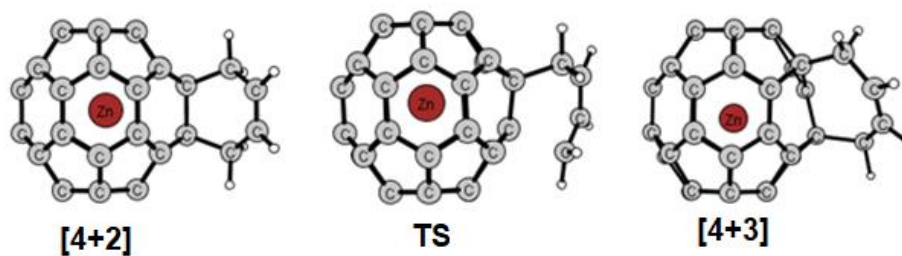
**Taula 7.** Conversió del producte de cicloaddició [4+2] al producte [4+3]. Energies lliures de Gibbs per a cada etapa de reacció (kcal/mol) relatives als reactius de partida ( $Zn^{2+}@C_{36}^{2-}$  + butadiè), els quals aproximem a 0.

	[4+2]	TS	[4+3]
<b>6-6 Producte</b>			
[4+2] to [4+3]	-9.92	14.88	-28.34



**Figura 19.** Diagrama energètic de la conversió entre els productes de l'aproximació 6-6. Del producte de cicloaddició [4+2] al [4+3] (kcal/mol).

El diagrama energètic de la reacció que converteix el producte [4+2] (anell de 6 unitats de carboni) al [4+3] (anell de 7 unitats de carboni), ens ajuda a entendre l'aparició d'un producte de cicloaddició [4+3] en els dos cassos anteriors. En formar-se el producte esperat de la reacció Diels-Alder, aquest és molt inestable en comparació amb la resta (-9.92 kcal/mol respecte els reactius de partida). Si ens fixem en l'energia requerida per assolir l'estat de transició entre ambdós productes, i tenint en compte que l'aproximació 6-6 és la menys reactivitat presenta en aquesta reacció en particular, es pot estimar que el producte preferencial de la reacció serà l'anell de 7 unitats de carboni.



**Figura 20.** Estructures de les etapes de la reacció de conversió del producte [4+2] al [4+3], corresponents a la cicloaddició entre el  $\text{Zn}^{2+}@\text{C}_{36}^{2-}$  i el butadiè, per a l'aproximació 6-6.

### 3. CONCLUSIONS

The starting study provides highly relevant information regarding the behavior of the  $C_{36}^{2-}$  fullerene. The DFT calculations performed demonstrated that depending on which transition metal of the first series (2+ oxidation state) and spin state it was encapsulated in, the preferred position was not always the same. In the case of  $Zn^{2+}$ , for example, it was shown that due to being a bulky metal, its preferred position was the center of the cage. In this study, by changing the functional, it is confirmed that the central position of this metal in the cage is the most stable. On the other hand, in the case of Sc, it should be noted that its most stable form corresponds to the 3+ oxidation state. Upon encapsulation, it is observed that its preferred position is III, just as it was for the 2+ oxidation state.

Regarding the reactivity of the different studied cages, considering that there is no spin differentiation in this case, we observe that similarly to the reference study, the **5-5** approximations are those that exhibit a more favorable reactivity for the Diels-Alder cycloadditions. For the empty cage, the mechanism involved in the **5-5** approximation consists of two steps, of which the second step could not be determined. However, despite the contrast in the functionals, the results presented in the reference study allow us to predict a priori that this approximation is the one showing the highest reactivity.

This study has also shown that the most favorable cycloaddition for the **6-6** approximations is, in all three cases studied, the [4+3] cycloaddition. This cycloaddition, despite not being the most expected in a Diels-Alder reaction, presents lower energy barriers than the [4+2] cycloaddition, as well as much more stable products.

When studying the reactivity of the  $Sc^{3+}@C_{36}^{2-}$  metallofullerene, it is observed that the metal contributes a catalytic character to the reactivity of the cage, lowering the energy barriers of all the approximations and stabilizing the formed products in all cases. It is also observed that in all cases, the reactions follow a synchronous concerted mechanism in a single step, which is more favorable both kinetically and thermodynamically.

The reactions between  $Zn^{2+}@C_{36}^{2-}$  and butadiene present some interesting differences.  $Zn^{2+}$ , like  $Sc^{3+}$ , contributes a catalytic character to the cage, as well as stability to the products. However, in this case, the **6-5 1h** and **6-5 1p** approximations react through a gradual reaction mechanism with diradical intermediates, in which the reaction occurs through two consecutive steps. While in the first case, the second transition state presents

an energy expected for this type of mechanism, the energy barrier of the second reaction step corresponding to the **6-5 1p** approximation is higher than that of the first reaction step, thus making the second reaction step thermodynamically limiting.

Regarding the **6-6** approximation, the formation of both products (corresponding to the [4+2] and [4+3] cycloadditions) is observed from the proposed first transition state. This result helps us understand the formation of 7-membered carbon rings instead of the expected product, given that the most stable product corresponds to the [4+3] cycloaddition. Based on this result, it can be theorized that upon the formation of the expected product, its low stability will lead to the formation of the [4+3] product through the formation of the initially found transition state.



#### 4. BIBLIOGRAFIA

1. Romero-Rivera, A. (2013). Study of reactivity on endohedral fullerene C<sub>36</sub> through theoretical chemistry. Treball de Fi de Grau en Química, Universitat de Girona.
2. Domingo, L. R., & López-Sáez, J. A. (2009). Understanding the mechanism of polar Diels–Alder reactions. *The Royal Society of Chemistry*, 7(17), 3576. <https://doi.org/10.1039/b909611f>.
3. Linder, M., & Brinck, T. (2012). Stepwise Diels–Alder: More than Just an Oddity? A Computational Mechanistic Study. *Journal of Organic Chemistry*, 77(15), 6563-6573. <https://doi.org/10.1021/jo301176t>.
4. Swart, M. (2013). A new family of hybrid density functionals. *Chemical Physics Letters*, 580, 166-171. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.06.045>.
5. Swart, M., Oliveras, S. S., Borràs, M. G., Luis, J. M., & Puig, M. S. I. (2013). Regioselectividad en fullerenos, una visión computacional. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 109(1), 11-19. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4207867.pdf>.
6. Garcia-Borràs, M., Osuna, S., Luis, J. M., Swart, M., & Solà, M. (2014). The role of aromaticity in determining the molecular structure and reactivity of (endohedral metallo)fullerenes. *Chemical Society Reviews*, 43(14), 5089-5105. <https://doi.org/10.1039/c4cs00040d>.
7. Pla, P., Wang, Y., & Alcamí, M. (2020). When is the Bell–Evans–Polanyi principle fulfilled in Diels–Alder reactions of fullerenes? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(16), 8846-8852. <https://doi.org/10.1039/c9cp06977a>.
8. Pla, P., Wang, Y., & Alcamí, M. (2018b). Simple bond patterns predict the stability of Diels–Alder adducts of empty fullerenes. *Chemical Communications*, 54(33), 4156-4159. <https://doi.org/10.1039/c8cc01709c>.
9. Śliwa, W. (1997). Diels-Alder Reactions of Fullerenes. *Fullerene Science and Technology*, 5(6), 1133-1175. <https://doi.org/10.1080/15363839708009604>.
10. Becke, A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 38, 3098-3100. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
11. Perdew, J.P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, 33, 8822-8824. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
12. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *Journal of Chemical Physics*, 132, 154104. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>.
13. Swart, M., Solà, M., Bickelhaupt, F.M. (2009). A new all-round density functional based on spin states and SN<sub>2</sub> barriers. *Journal of Chemical Physics*, 131, 094103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3213193>.

14. Piskoti, C., Yarger, J., & Zettl, A. (1998). C<sub>36</sub>, a new carbon solid. *Nature*, 393(6687), 771-774. <https://doi.org/10.1038/31668>.
15. 赤阪健., & Nagase, S. (2002). Endofullerenes : a new family of carbon clusters. En Kluwer Academic eBooks. <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BA59642807>.
16. Koshio, A., Inakuma, M., Wang, Z. W., Sugai, T., & Shinohara, H. (2000). In situ laser-furnace TOF mass spectrometry of C<sub>36</sub> and the large-scale production by arc-discharge. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 104(33), 7908–7913. <https://doi.org/10.1021/jp001263i>.