



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO **UNAM** POSGRADO 

FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS BIOQUÍMICAS

INTERACCIONES DE MOLÉCULAS
BIOORGÁNICAS CON SUPERFICIES DE
MATERIALES DE CARBONO DE BAJA
DIMENSIONALIDAD

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :
DOCTOR EN CIENCIAS (BIOQUÍMICAS)
P R E S E N T A :
MARÍA BASSIOUK GOLOVÁTAYA

Tutor: DR. VLADIMIR BASIUK EVDOKIMENKO



MÉXICO, D. F.

MAYO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS BIOQUÍMICAS

PMDCB/019/2012

MARÍA BASSIOUK GOLOVÁTAYA
Alumno (a) del Doctorado en Ciencias Bioquímicas
Presente

Los miembros del Subcomité Académico en reunión ordinaria del día 16 de Enero del presente, conocieron su solicitud de asignación de **JURADO DE EXAMEN** para optar por el grado de **DOCTORA EN CIENCIAS (BIOQUÍMICAS)**, con la réplica de la tesis "**Interacciones de moléculas bioorgánicas con superficies de materiales de carbono de baja dimensionalidad**", dirigida por el Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko.

De su análisis se acordó nombrar el siguiente jurado:

PRESIDENTE	Dr. Antonio Peña Díaz
VOCAL	Dr. Miguel Costas Basín
VOCAL	Dr. Christopher David Wood
VOCAL	Dr. Luis Felipe Jiménez García
SECRETARIO	Dra. Adela Rodríguez Romero

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F., a 17 de Enero de 2012.
EL COORDINADOR DE ENTIDAD


DR. ROGELIO RODRÍGUEZ SOTRES

C.c.p. Archivo

RRS*lgg

INTERACCIONES DE MOLÉCULAS BIOORGÁNICAS CON SUPERFICIES DE MATERIALES DE CARBONO DE BAJA DIMENSIONALIDAD

RECONOCIMIENTOS

- ❖ A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Bioquímicas de la UNAM, por la oportunidad de realizar mis estudios profesionales.
- ❖ Al Instituto de Ciencias Nucleares, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico y Facultad de Ciencias de la UNAM, por la infraestructura, espacio y material provisto.
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM, por las becas a nivel de Maestría y de Doctorado otorgadas para la realización de la presente tesis.
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo mediante los proyectos CONACyT-U48863-R, 56420, y 127299.
- ❖ A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico de la UNAM, por el apoyo mediante proyectos de investigación DGAPA-IN100610 e IN100112.
- ❖ A mi asesor: Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares, por dirigirme en mi investigación, transmitirme sus conocimientos y herramientas para realizarla, y la gran oportunidad de conocer un mundo tan interesante y complejo.
- ❖ Al Dr. Edgar Álvarez Zauco de la Facultad de Ciencias, UNAM, por la asistencia en muchas fases de mi investigación.
- ❖ A mi Comité Tutorial:

Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Dr. Miguel Costas Basín	Facultad de Química, UNAM
Dr. José Federico del Río Portilla	Instituto de Química, UNAM

por la atención y tiempo que me brindaron asesorando cada etapa de mi investigación.
- ❖ A mi Comité de Examen de Candidatura:

Dr. Miguel Costas Basín	Facultad de Química, UNAM
Dra. Adela Rodríguez Romero	Instituto de Química, UNAM
Dr. Octavio Tonatiuh Ramírez Reivich	Instituto de Biotecnología, UNAM
Dr. Alfredo Torres Larios	Instituto de Fisiología Celular, UNAM
Dr. Enrique Rudiño Piñera	Instituto de Biotecnología, UNAM

por evaluar mi proyecto y mi capacidad de realizarlo.

- ❖ A mi Jurado de Examen Doctoral constituido por:
Presidente: Dr. Antonio Peña Díaz Instituto de Fisiología Celular, UNAM
Vocal: Dr. Miguel Costas Basín Facultad de Química, UNAM
Vocal: Dr. Christopher David Wood Instituto de Biotecnología, UNAM
Vocal: Dr. Luis Felipe Jiménez García Facultad de Ciencias, UNAM
Secretario: Dra. Adela Rodríguez Romero Instituto de Química, UNAM
por el tiempo que dedicaron a la revisión de mi tesis y por todos sus comentarios valiosos.
- ❖ Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, Dra. Elena Golovataya, Dr. Edgar Álvarez Zauco y Dr. Víctor Meza Laguna por la asesoría técnica en el análisis Raman y FT-IR.
- ❖ A la Unidad de Servicios Analíticos para la Investigación de la UNAM y M. en C. Iván Puente Lee, por la asesoría técnica en el análisis TEM y SEM.
- ❖ Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Dr. Melchor Martínez y Dr. Aarón Rojas Aguilar, por la asesoría técnica en el análisis TGA.
- ❖ A la Dra. Pilar Carreón Castro y M. en C. Baldemar Jiménez Nava, por la asistencia con la técnica *Langmuir-Blodgett*.
- ❖ A todos mis profesores por la dedicación en transmitir sus valiosos conocimientos.
- ❖ A Leticia García Gutiérrez por la excelente organización de todos los trámites en el Posgrado de Ciencias Bioquímicas de la UNAM.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

- ❖ A mis padres por su inmenso valor, fuerza, integridad y espíritu que siempre serán una inspiración en mi vida.
- ❖ A mi marido Alberto por construir una vida conmigo, ser mi pilar en cualquier situación y siempre creer en mí.
- ❖ A P. y G. por su paciencia, nobleza, y compañía.
- ❖ A toda mi familia por su presencia a pesar de las barreras del espacio y el tiempo.
- ❖ A la familia Rosenbaum por un cálido lazo más allá de la sangre.
- ❖ A mi amigo Edgar por su autenticidad y buen ánimo.
- ❖ A Viktoria Belinsky por mostrarme un Universo extraordinario.
- ❖ A la Dra. Ana María Wiener por ayudarme a entender.
- ❖ A todos mis amigos por compartir visiones y recuerdos.
- ❖ A todos los que ya no están aquí por haber compartido un momento de su vida conmigo.

Quisiera dedicar esta tesis a todas las personas que aún en un Mundo tan complejo viven con conciencia, practican el respeto hacia lo semejante y lo diferente, buscan la verdad, y valoran la Paz.

*“If our small minds, for some convenience, divide this universe, into parts
- physics, biology, geology, astronomy, psychology, and so on - remember
that Nature does not know it!”*

Richard Feynman

RESUMEN

La motivación por estudiar las interacciones de las porfirinas con los materiales de carbono de baja dimensionalidad (MCBD) reside principalmente en la necesidad de identificación de soportes adecuados para el depósito y manipulación de porfirinas y sus autoensambles, la funcionalización no-covalente de los nanotubos de carbono y fulerenos, así como en la posibilidad de combinar MCBD con las porfirinas para obtener nanomateriales híbridos con diversas aplicaciones biológicas y analíticas. En el presente estudio, se analizaron a nivel teórico y experimental las interacciones de cuatro especies de porfirinas con la superficie del grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs) y fulerenos de sesenta átomos de carbono (C_{60}); como ejemplos de MCBD 2D, 1D y 0D, respectivamente. Las especies de porfirinas analizadas incluyeron a las *meso*-tetrafenilporfirinas (TPP) en formas de ligando libre (H_2TPP), y en complejos con níquel(II) (NiTPP) y cobalto(II) (CoTPP) como ejemplos de porfirinas sintéticas, y la hemina como ejemplo de porfirina natural. Las interacciones de las porfirinas con las superficies de HOPG, SWNTs y C_{60} (en forma de películas sobre HOPG) se investigaron empleando la técnica de microscopía de barrido de efecto túnel (STM); y, en los casos de las interacciones de las porfirinas con SWNTs, además se utilizaron las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Adicionalmente, se realizaron estudios paralelos mediante modelado por mecánica molecular para simular la adsorción de H_2TPP (como molécula modelo para representar a los tres tipos de TPP) y la hemina en las superficies de una hoja de grafeno (representando la capa superficial del HOPG), un SWNT, y una película de C_{60} sobre grafeno. Los resultados indican que las cuatro especies de porfirinas exhiben una tendencia hacia formación de arquitecturas autoensambladas sobre la superficie del HOPG, predominantemente en forma de cintas, aunque con menor frecuencia puede ocurrir la formación de monocapas autoensambladas extensas. También se encontró que con frecuencia existe una adsorción preferencial de las porfirinas en asociación con defectos estructurales del grafito. En cuanto a las interacciones porfirinas-SWNTs, se encontró que las cuatro especies de porfirinas son capaces de adsorberse en la superficie de paredes laterales de los SWNTs, resultando en la formación de nanomateriales híbridos; sin embargo, la cobertura superficial más densa ocurre en el caso de CoTPP, indicando que la morfología y propiedades electrónicas de las porfirinas influye de gran manera en su interacción con SWNTs. En cuanto a las interacciones de las porfirinas con películas de C_{60} sobre HOPG, se encontró que las moléculas de TPP son capaces de formar autoensambles poco extensos, limitados a áreas reducidas con relieve homogéneo de este material. A causa de la falta de un método adecuado para el depósito de la hemina sobre las películas de C_{60} , no se obtuvieron resultados experimentales; sin embargo, el modelado molecular sugiere que las moléculas de hemina presentan tendencia a formar pares altamente estables pero aislados entre sí sobre la película, sin producir autoensambles más extensos.

Palabras clave: porfirinas, adsorción, autoensamble molecular, nanomateriales híbridos, materiales de carbono de baja dimensionalidad, grafito pirolítico altamente ordenado, nanotubos de carbono de pared sencilla, fulerenos, microscopía de barrido de efecto túnel, modelado molecular, mecánica molecular.

ABSTRACT

The analysis of the interactions of porphyrins with low-dimensional carbon materials (LDCM) is mainly motivated by the necessity of identification of suitable supports for the deposition and manipulation of porphyrins and their self-assemblies, the non-covalent functionalization of carbon nanotubes and fullerenes, as well as the possibility of combining the LDCM with porphyrins in order to produce hybrid nanomaterials with diverse biological and analytical applications. In the present study, the interactions of four porphyrin species with highly-ordered pyrolytic graphite (HOPG), single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and fullerenes consisting of sixty carbon atoms (C_{60}), representing 2D, 1D and 0D LDCM, respectively, were analyzed both experimentally and theoretically. The porphyrin species analyzed included the *meso*-tetraphenylporphine ligand (H_2TPP), and its nickel(II) (NiTPP) and cobalt(II) (CoTPP) complexes as examples of synthetic porphyrins; and hemin as an example of a naturally occurring porphyrin. The interactions between the four porphyrins species with the surfaces of HOPG, SWNTs and C_{60} films on HOPG were investigated employing scanning tunneling microscopy (STM); also, to analyze the interactions of porphyrins with SWNTs, the techniques of thermogravimetric analysis (TGA), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), were employed. In addition, modeling by means of molecular mechanics was performed in order to simulate the adsorption of the H_2TPP ligand (utilized as a TPP model) and hemin onto the surfaces of a single graphene sheet (symbolizing the HOPG surface), a SWNT and a C_{60} film on graphene. The results show that the four porphyrin species analyzed exhibit a tendency to form self-assembled architectures, commonly in shape of ribbons, although less frequently extensive self-assembled monolayers may occur as well. It was also found that a preferential adsorption of porphyrins in association with graphite structural defects is a frequent phenomenon. Regarding the interactions of porphyrins with SWNTs, it was found that all four porphyrin species analyzed are capable of adsorbing onto SWNT sidewalls, resulting in the formation of hybrid nanomaterials; whereas the most dense superficial coverage was observed in the case of CoTPP, suggesting that the shape and electronic properties of the porphyrins play a defining role in their interaction with SWNTs. As for the interactions of porphyrins with C_{60} films on HOPG, it was found that TPP molecules are capable of forming small self-assemblies, limited to those reduced topographically flat areas of the films. Owing to the unavailability of a suitable method for the deposition of hemin onto C_{60} films, there is no experimental data on the subject; although, the results of the simulation suggest that the hemin molecules tend to self-assemble in highly stable pairs, although isolated on the surface of the film without forming extended architectures.

Keywords: porphyrins, adsorption, molecular self-assembly, hybrid nanomaterials, low-dimensional carbon materials, highly-ordered pyrolytic graphite, single-walled carbon nanotubes, fullerenes, scanning tunneling microscopy, molecular modeling, molecular mechanics.

ABREVIATURAS PRINCIPALES

0D: cerodimensional

1D: unidimensional

2D: bidimensional

Å: angstrom

AFM (atomic force microscopy): microscopía de fuerza atómica

ALA: ácido 5-aminolevulínico

ATP: adenosín trifosfato

BSA: albúmina sérica bovina

°C: grados Celsius

C₆₀: fullereno de sesenta átomos de carbono

cite: citocromo *c*

cm: centímetros

CNT (carbon nanotube): nanotubo de carbono

CoTPP (cobalt(II) *meso*-tetraphenylporphine): *meso*-tetrafenilporfirina de cobalto(II)

CVD (chemical vapour deposition): deposición química de vapor

DFT (density functional theory): teoría del funcional de la densidad

DNA (deoxyribonucleic acid): ácido desoxirribonucleico

EDS (energy dispersion spectroscopy): espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy): espectroscopía en infrarrojo con transformada de Fourier

GOX: glucosa oxidasa

H₂TPP (*meso*-tetraphenylporphine free ligand): *meso*-tetrafenilporfina (ligando libre)

Hb: hemoglobina

HIV (human immunodeficiency virus): virus de la inmunodeficiencia humana

HOPG (highly ordered pyrolytic graphite): grafito pirolítico altamente ordenado

HPLC (high-performance liquid chromatography): cromatografía líquida de alta eficiencia

hrs: horas

HR-TEM (high-resolution transmission electron microscopy): microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

IgG: inmunoglobulina G

I_T: corriente de túnel

J: Joules

g: gramos

KBr: bromuro de potasio

kDa: kiloDaltons

kV: kilovolts

LDA (local density approximation): aproximación a densidad local

µm: micrómetros

µM: micromolar

Mb: mioglobina

m: metros

MCBD: materiales de carbono de baja dimensionalidad
mg: miligramos
min: minutos
ml: mililitros
mm: milímetros
MnTPP (manganese(III) *meso*-tetraphenylporphine): *meso*-tetrafenilporfirina de manganeso(III)
MRI (magnetic resonance imaging): imagenología de resonancia magnética
MSA (molecular self-assembly): autoensamble molecular
MWNT (multi-walled carbon nanotube): nanotubo de carbono de pared múltiple
nA: nanoamperios
NIR (near infrared): infrarrojo cercano
NiTPP: *meso*-tetrafenilporfirina de níquel(II)
nm: nanómetros
PDT (photodynamic therapy): terapia fotodinámica
PEG: polietilenglicol
pH: potencial de hidrógeno
PL-PEG: fosfolípidos pegilados
Pt/Ir: platino/iridio
PTX: Paclitaxel
PVD (physical vapour deposition): deposición física de vapor
RBM (radial breathing mode): movimiento radial de los átomos
RMS (root mean square): valor medio cuadrático
RNA (ribonucleic acid): ácido ribonucleico
ROS (reactive oxygen species): especies reactivas de oxígeno
SWNT (single-walled carbon nanotube): nanotubo de carbono de pared sencilla
HSA (seric albumin): albúmina sérica humana
SAM (self-assembled monolayer): monocapa autoensamblada
SEM (scanning electron microscopy): microscopía electrónica de barrido
SPM (scanning probe microscopy): microscopía de barrido por sonda
STM (scanning tunneling microscopy): microscopía de barrido de efecto túnel
TEM (transmission electron microscopy): microscopía electrónica de transmisión
TGA (thermogravimetric analysis): análisis termogravimétrico
TMV (tobacco mosaic virus): virus del mosaico del tabaco
TPP (tetraphenylporphine): *meso*-tetrafenilporfina
V: voltaje
 V_{ref} : voltaje de referencia
ZnTPP (zinc(II) *meso*-tetraphenylporphine): *meso*-tetrafenilporfirina de zinc(II)

ÍNDICE

1. ANTECEDENTES	1
1.1 Bionanotecnología y Bionanociencia	1
1.1.1 La escala nanométrica	1
1.1.2 La bionanotecnología	3
1.1.3 La bionanociencia	4
1.1.4 La Naturaleza como inspiración	5
1.1.5 Aproximaciones “top-down” y “bottom-up”	6
1.1.6 El autoensamble molecular	8
1.1.7 Los bionanohíbridos	10
1.1.8 Aplicaciones biológicas	11
1.1.9 Técnicas asociadas a la bionanociencia y la bionanotecnología	12
1.2 Materiales de carbono de baja dimensionalidad	13
1.2.1 Grafito pirolítico altamente ordenado (2D)	15
1.2.1.1 Estructura	15
1.2.1.2 Propiedades	16
1.2.1.3 Método de obtención	17
1.2.1.4 Aplicaciones biológicas	18
1.2.1.4.1 Soporte para microscopía de barrido por sonda	18
1.2.1.4.2 Soporte para autoensambles de porfirinas	18
1.2.1.4.3 Inmovilización de biomoléculas y nanomateriales	20
1.2.2 Nanotubos de carbono de pared sencilla (1D)	21
1.2.2.1 Descubrimiento	21
1.2.2.2 Estructura	22
1.2.2.3 Propiedades	25
1.2.2.4 Métodos de obtención	26
1.2.2.5 Funcionalización	27
1.2.2.5.1 Funcionalización covalente	28
1.2.2.5.2 Funcionalización no-covalente	29
1.2.2.6 Aplicaciones biológicas	33
1.2.2.6.1 Transporte de moléculas en sistemas biológicos	33
1.2.2.6.2 Biosensores	35
1.2.2.6.3 Imagenología	36
1.2.2.6.4 Ingeniería de tejidos	38

1.2.3 Fullerenos (0D)	39
1.2.3.1 Descubrimiento	39
1.2.3.2 Estructura	39
1.2.3.4 Propiedades	41
1.2.3.5 Métodos de obtención	41
1.2.3.6 Funcionalización	43
1.2.3.7 Aplicaciones biológicas	44
1.2.3.7.1 Diagnóstico médico	44
1.2.3.7.2 Fotosensibilizadores	45
1.2.3.7.3 Antioxidantes	46
1.2.3.7.4 Agentes antivirales	47
1.2.3.7.5 Transporte de fármacos	48
1.2.3.7.6 Aplicaciones de C ₆₀ sobre soportes sólidos	49
1.3 Porfirinas	53
1.3.1 Estructura básica	53
1.3.2 Porfirinas naturales	54
1.3.3 Porfirinas sintéticas	56
1.3.4 Propiedades y autoensamble molecular	58
1.3.5 Aplicaciones biológicas	59
1.3.5.1 Terapia fotodinámica	59
1.3.5.2 Imagenología	60
1.3.5.3 Transporte de fármacos anticáncer	60
1.3.5.4 Tratamiento de dolor	61
1.3.5.5 Biosensores	61
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	63
3. HIPÓTESIS	66
4. OBJETIVOS	67
4.1 General	67
4.2 Particulares	67
5. MATERIALES Y MÉTODOS	68
5.1 Técnicas analíticas	68
5.1.1 Descripción de las técnicas analíticas	68
5.1.1.1 Microscopía de barrido de efecto túnel	68
5.1.1.2 Microscopía de fuerza atómica	73

5.1.1.3	Microscopía electrónica de barrido	75
5.1.1.4	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	76
5.1.1.5	Análisis termogravimétrico	76
5.1.1.6	Espectroscopía Raman	77
5.1.1.7	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	78
5.1.2	Caracterización de interacciones porfirinas-HOPG	79
5.1.2.1	Depósito de porfirinas sobre HOPG	79
5.1.2.2	Análisis por microscopía de barrido de efecto túnel	80
5.1.3	Caracterización de interacciones porfirinas-SWNTs	80
5.1.3.1	Obtención de complejos porfirinas-SWNTs	80
5.1.3.2	Análisis termogravimétrico	81
5.1.3.3	Análisis por espectroscopía Raman	81
5.1.3.4	Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	82
5.1.3.5	Análisis por microscopía electrónica de barrido	82
5.1.3.6	Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	82
5.1.3.7	Análisis por microscopía de barrido de efecto túnel	83
5.1.4	Caracterización de interacciones porfirinas-C ₆₀	83
5.1.4.1	Preparación de películas de C ₆₀ sobre HOPG	83
5.1.4.2	Depósito de porfirinas sobre las películas de C ₆₀ sobre HOPG	83
5.1.4.3	Análisis por microscopía de barrido por sonda	84
5.1.5	Procesamiento de imágenes de microscopía de barrido por sonda	84
5.2	Técnicas de modelado molecular	84
5.2.1	Mecánica molecular	85
5.2.1.1	Principios de mecánica molecular	85
5.2.1.2	Construcción de modelos de MCBD	86
5.2.1.3	Obtención de modelos de porfirinas	87
5.2.1.4	Construcción de complejos de adsorción de porfirinas sobre MCBD	87
5.2.1.5	Optimización de geometría de los complejos	87
5.2.1.6	Comparación con los resultados de microscopía	88
5.2.1.7	Construcción de modelos adicionales	88
5.2.2	Mecánica cuántica y teoría del funcional de la densidad	88
5.2.2.1	Principios de mecánica cuántica y teoría del funcional de la densidad	88
5.2.2.2	Construcción de complejos y optimización de geometría	89
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91

6.1 INTERACCIONES DE LAS PORFIRINAS CON LA SUPERFICIE DE GRAFITO PIROLÍTICO ALTAMENTE ORDENADO (2D)	91
6.1.1 Resultados experimentales	91
6.1.1.1 Caracterización del HOPG puro	91
6.1.1.2 Cintas autoensambladas de porfirinas sobre HOPG	95
6.1.1.3 Monocapas autoensambladas de porfirinas sobre HOPG	98
6.1.1.4 Proceso del autoensamble de <i>meso</i> -tetrafenilporfinas	100
6.1.2 Resultados de modelado molecular	102
6.1.2.1 H ₂ TPP como molécula modelo de <i>meso</i> -tetrafenilporfinas	102
6.1.2.2 Interacción de H ₂ TPP con grafeno	103
6.1.2.2.1 Modelado molecular	103
6.1.2.2.2 Comparación con los resultados experimentales	106
6.1.2.3 Interacción de hemina con grafeno	108
6.1.2.3.1 Posiciones básicas de la hemina sobre los MCBD	108
6.1.2.3.2 Modelado molecular	109
6.1.2.3.3 Comparación con los resultados experimentales	116
6.1.2.4 Asociación de autoensambles con defectos estructurales del HOPG	118
6.1.2.5 Efecto de un escalón subsuperficial sobre la adsorción de porfirinas	119
6.1.2.6 Efecto de una vacante múltiple sobre la adsorción de H ₂ TPP	128
6.2 INTERACCIONES DE LAS PORFIRINAS CON LA SUPERFICIE DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SENCILLA (1D)	133
6.2.1 Resultados experimentales	133
6.2.1.1 Proporción porfirinas-SWNTs	133
6.2.1.2 Análisis termogravimétrico	134
6.2.1.3 Espectroscopía Raman	136
6.2.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	140
6.2.1.5 Microscopía electrónica de barrido	142
6.2.1.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	145
6.2.1.7 Microscopía de barrido de efecto túnel	147
6.2.1.7.1 Caracterización de SWNTs prístinos	147
6.2.1.7.2 Interacciones porfirinas-SWNTs	148
6.2.2 Resultados de modelado molecular	151
6.2.2.1 Interacción de H ₂ TPP con SWNT	151
6.2.2.1.1 Modelado molecular	151

6.2.2.1.2 Comparación con los resultados experimentales	155
6.2.2.2 Interacción de hemina con SWNT	160
6.2.2.2.1 Modelado molecular	160
6.2.2.2.2 Comparación con los resultados experimentales	165
6.3 INTERACCIONES DE LAS PORFIRINAS CON LA SUPERFICIE DE PELÍCULAS DE FULERENO C₆₀ (0D) SOBRE HOPG	168
6.3.1 Resultados experimentales	168
6.3.1.1 Caracterización de películas de C ₆₀ sobre HOPG	168
6.3.1.2 Autoensamble de porfirinas sobre películas de C ₆₀ sobre HOPG	172
6.3.2 Resultados de modelado molecular	174
6.3.2.1 Dos acomodos para porfirinas sobre una película de C ₆₀ sobre grafeno	174
6.3.2.2 Interacción de H ₂ TPP con una película de C ₆₀ sobre grafeno	175
6.3.2.2.1 Modelado molecular	175
6.3.2.2.2 Comparación con los resultados experimentales	179
6.3.2.3 Interacción de hemina con una película de C ₆₀ sobre grafeno	182
6.3.2.3.1 Modelado molecular	182
6.3.2.3.2 Comparación con los resultados experimentales	187
6.4 DISCUSIÓN GENERAL	188
7. CONCLUSIONES	194
8. PERSPECTIVAS	196
Referencias	199
Lista de artículos derivados de la presente investigación	208
Anexos	209

1. ANTECEDENTES

1.1 Bionanotecnología y Bionanociencia

1.1.1 La escala nanométrica

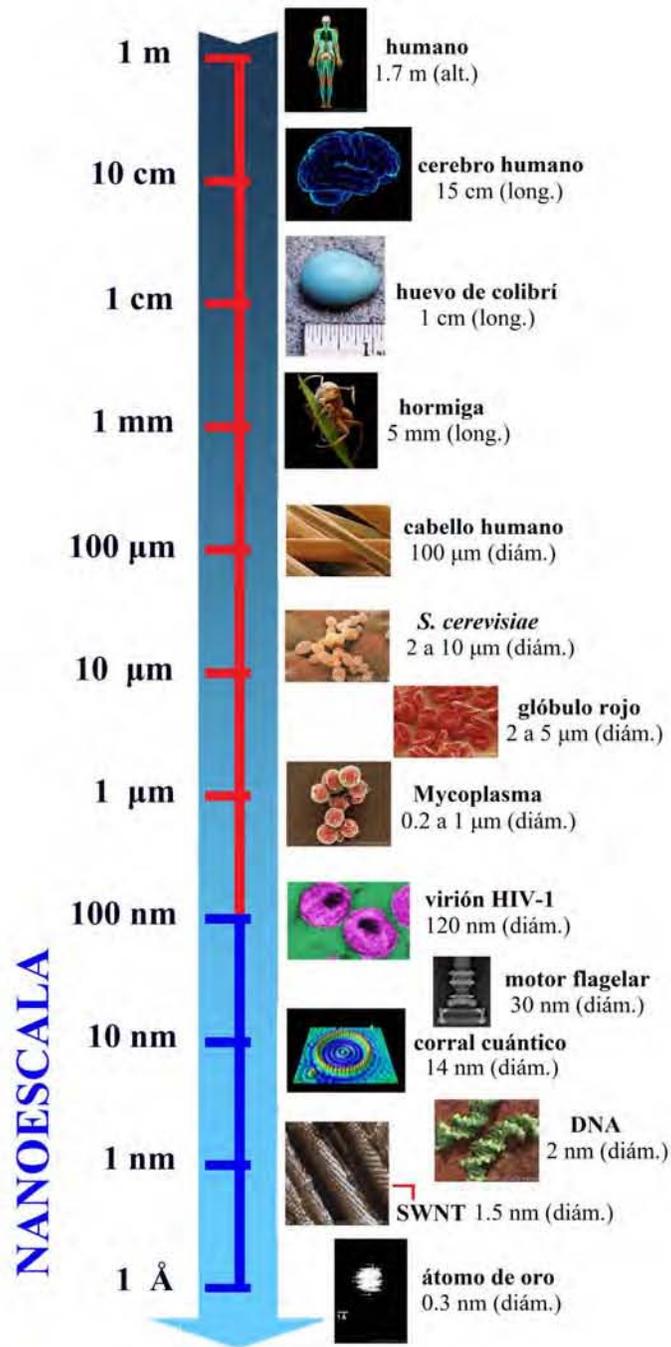


Figura 1. Diagrama explicativo de la escala nanométrica en contexto de diversas estructuras biológicas bien conocidas.

La palabra “nano” proviene del griego *vãvoç*, que significa “pequeño”. Un nanómetro (nm) equivale a una billonésima parte de un metro (m), o 10^{-9} m. Para tener una mejor idea de las dimensiones de un nanómetro, éste se puede ver en contexto de objetos más o menos comunes como una hormiga (aproximadamente 5 mm de longitud), un cabello humano (aproximadamente 100 μm de diámetro) y un glóbulo rojo (aproximadamente 2 a 5 μm de diámetro) (Figura 1). Por ejemplo, un glóbulo rojo mide entre los dos mil y cinco mil nanómetros [1].

Por convención (National Nanotechnology Initiative, NNI) [1], se considera que un objeto se encuentra en escala nanométrica o *nanoescala* cuando mide entre los 100 nm y hasta el nivel atómico (aproximadamente 0.2 nm) [1-3] en una, dos, o tres de sus dimensiones (*x*, *y* o *z*). Los objetos bien definidos que se encuentran en nanoescala constituyen *nanopartículas* o *nanomateriales*. Los límites de medidas se deben a que, por lo general, a dimensiones menores que los 100 nm en los materiales se comienzan a manifestar propiedades diferentes a las que se observan en escalas mayores. Esto ocurre por dos razones principales; la primera es que las nanopartículas presentan una mayor área superficial por unidad de masa, de modo que una mayor proporción de átomos se encuentran en la superficie en comparación con los que se encuentran en el interior. Por lo tanto, debido a que la mayoría de las reacciones químicas ocurren en las superficies, una masa determinada de un material nanoestructurado (construido de nanopartículas) será más reactiva que la misma masa de un material compuesto de partículas más grandes. La segunda razón es que, cuando un material se encuentra en nanoescala, comienzan a dominar los efectos cuánticos, lo cual influye de gran manera en sus propiedades ópticas, magnéticas o eléctricas [2]. Algunos ejemplos de nanopartículas son las poliméricas, partículas lipídicas sólidas, liposomas, dendrímeros, nanopartículas cerámicas, metálicas y superparamagnéticas, cristales líquidos, puntos cuánticos, nanomateriales de carbono (fulerenos y nanotubos), micelas, nanodiamantes, nanoemulsiones, nanocristales, nanopartículas de oro (AuNPs), proteínas, polisacáridos, y nanopartículas virales, entre otras [2]. Cabe aclarar que, en un sentido más estricto, un nanomaterial es aquel constituido por nanopartículas, y éstas definen sus propiedades físicas; sin embargo, para fines prácticos, ambos conceptos se suelen utilizar intercambiamente [4].

1.1.2 La bionanotecnología

La bionanotecnología, también llamada nanotecnología biomolecular [5] o nanobiotecnología, se puede considerar como una disciplina híbrida entre la biotecnología y la nanotecnología.

El término de “biotecnología” se propuso por primera vez en 1917 cuando Karl Ereky, un ingeniero húngaro, la definió como “todas las líneas de trabajo por las que se obtienen productos a partir de materia prima con la ayuda de organismos vivos” [6]. Así, en términos generales, la biotecnología implica cualquier manipulación de sistemas biológicos, organismos vivos o sus derivados para crear o modificar productos o procesos para un uso específico de provecho para los humanos. En un sentido moderno y más estricto, la biotecnología implica el uso de técnicas biológicas (específicamente de biología molecular, bioquímica e ingeniería genética) para la investigación y desarrollo de productos y servicios útiles para los humanos [7,8].

Mientras que la biotecnología es tan antigua que se podría decir que nació cuando el humano comenzó a criar animales y cultivar plantas con determinadas características de interés, y utilizar a las levaduras para producir alimentos fermentados [7], los primeros pilares de la nanotecnología se consolidaron en 1959 con Richard Feynman (Premio Nobel de Física 1965), con su ponencia “There’s plenty of room at the bottom” (“Hay mucho espacio en el fondo”) [9]. Feynman planteó la posibilidad de analizar y manipular la materia en nanoescala, es decir, a nivel de moléculas y átomos individuales [2]. El término “nanotecnología” se comenzó a utilizar a partir del año 1974, cuando Norio Taniguchi [10], profesor de la Universidad de Tokyo, lo utilizó para referirse a la elaboración de materiales con precisión en escala nanométrica. En aquel entonces, el objetivo principal de tal miniaturización provenía de la industria electrónica en que se pretendía el desarrollo de herramientas más pequeñas, y por lo tanto más rápidas y sofisticadas, para crear dispositivos electrónicos sobre chips de silicio. Las primeras nanoestructuras y nanodispositivos de 40 a 70 nm se crearon en la primera mitad de la década de los 1970’s mediante la técnica de litografía de haz de electrones (EBL) [2,10].

La combinación de estas dos tecnologías, la biotecnología y la nanotecnología, originó a la “bionanotecnología” (término aparecido a principios del siglo XXI). Esta disciplina se refiere a la tecnología de elaboración de dispositivos en escala atómica (nanodispositivos) por imitación de sistemas biológicos (dando lugar a materiales biomiméticos o bioinspirados), o

mediante la incorporación directa de materiales provenientes de éstos, así como la construcción de herramientas capaces de analizar o modificar la estructura de un material de origen biológico átomo por átomo [11,12]. La utilidad de la bionanotecnología en las ciencias biológicas y biomédicas implica la creación de materiales y dispositivos diseñados para interactuar con los sistemas biológicos a nivel subcelular con un alto grado de especificidad [11], por ello sus aplicaciones reales y potenciales son múltiples.

1.1.3 La bionanociencia

La “bionanociencia” es un término relacionado al de bionanotecnología. La bionanociencia estudia fenómenos que ocurren en nanoescala en las estructuras y materiales biológicos, biomiméticos y bioinspirados. Se ocupa de la ciencia básica, necesaria para realizar avances en la bionanotecnología [2,12,13]. Así, la diferencia entre la bionanociencia y la bionanotecnología consiste en que la primera se refiere al estudio de fenómenos y la manipulación de materiales de origen biológico en escala atómica, molecular y macromolecular, donde sus propiedades difieren significativamente de las que se manifiestan en escalas más grandes. La segunda se refiere al diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas a través del control de su morfología y tamaño en nanoescala [2]. En otras palabras, la bionanociencia se encarga de entender los efectos de la nanoescala sobre las propiedades de los materiales biológicos de interés, mientras que la bionanotecnología se ocupa de explotarlos para crear estructuras/dispositivos/sistemas con propiedades y funciones novedosas atribuibles a su tamaño. Se puede así decir que la bionanociencia es la ciencia básica, y la bionanotecnología su aplicación.

La bionanociencia comprende principalmente a la investigación enfocada en comprender en detalle los mecanismos bioquímicos y biofísicos básicos a nivel de moléculas individuales, para posteriormente utilizar este conocimiento en aplicaciones bionanotecnológicas. La bionanociencia se apoya en herramientas, de desarrollo relativamente reciente, como la microscopía de barrido (SPM) (que se discutirá detalladamente más adelante), que se puede aplicar para la observación directa del comportamiento de moléculas individuales dentro de sistemas biológicos. Por ejemplo, la SPM permite estudiar el funcionamiento de motores rotatorios moleculares relativamente grandes (45 nm de diámetro) como los flagelos bacterianos, hasta pequeñas enzimas (10 nm de diámetro) como la adenosín

trifosfato (ATP) sintasa. Inclusive, los cambios finos en la estructura molecular que acompañan al funcionamiento de estas nanomáquinas biológicas se pueden medir directamente con “pinzas ópticas” de un microscopio de fuerza atómica (AFM), una variante de la SPM. El reciente desarrollo de un AFM de alta velocidad ha permitido registrar directamente el movimiento de un motor molecular en tiempo real. Se espera que en el futuro, la bionanotecnología pueda explotar varios tipos de materiales biológicos funcionales. Un grupo particular de biomoléculas que ha atraído atención de la bionanotecnología han sido las proteínas de membrana, incluyendo los canales iónicos, receptores para hormonas y fotorreceptores. Estas proteínas son de enorme importancia biológica, y se considera que serán el blanco de una gran cantidad de fármacos, por lo que son objeto de investigación rigurosa [2].

La bionanociencia y la bionanotecnología se interesan en las propiedades en nanoescala y aplicaciones de las nanoestructuras biológicas, por lo cual representan campos altamente interdisciplinarios que se encuentran en las interfases de las ciencias biológicas (especialmente bioquímica y biología molecular), con la medicina, química, física, ingeniería, ciencias de materiales, y la informática, entre otras [2,14]. Por supuesto, en este ámbito la bioquímica juega un papel central. Dado que la bionanotecnología se interesa por reproducir las estructuras y procesos que ocurren en los sistemas biológicos, para acercarse a lograr estas metas es de crucial importancia comprender los principios bioquímicos en que se basa el funcionamiento de tales sistemas. Conociendo estos principios a mayor detalle puede revelar información de gran utilidad para producir materiales biomiméticos o bioinspirados [15].

1.1.4 La Naturaleza como inspiración

La Naturaleza es una gran experta cuando se trata de la construcción de materiales extraordinarios y máquinas moleculares complejas y altamente funcionales; con una enorme versatilidad. Por ejemplo, las proteínas son estructuras moleculares con funciones específicas que participan en prácticamente todos los procesos biológicos metabólicos, sensoriales, de transporte, etc. En los sistemas biológicos ocurre el ensamble de macromoléculas multifuncionales como la hemoglobina (Hb), polimerasas, ATP sintasa, canales iónicos, proteosomas y ribosomas; todos son máquinas moleculares exquisitamente eficientes. Es interesante establecer una analogía entre las funciones que cumplen las máquinas moleculares en los sistemas biológicos con las funciones de las máquinas creadas por los humanos (Tabla

1). A través de billones de años de evolución se ha generado una batería básica de moléculas, incluyendo aminoácidos, nucleótidos, lípidos, azúcares, intermediarios metabólicos, etc. De estas aparentemente “simples” moléculas, los procesos naturales generan una enorme diversidad de bloques de construcción, que posteriormente se autoorganizan y autoensamblan para formar estructuras refinadas, materiales y máquinas moleculares de muy alta precisión y flexibilidad, con capacidad de automantenimiento y autocorrección [2,16]. Esto deja en claro el motivo del interés de la bionanotecnología en imitar a las estructuras biológicas y máquinas moleculares.

Tabla 1. Analogía entre máquinas artificiales y máquinas naturales (Adaptado de: Zhang, 2003 [16]).

Máquinas artificiales	Máquinas naturales
Vehículos	Hemoglobina
Líneas de ensamble	Ribosomas
Motores, generadores	ATP sintasas
Vías de tren	Red de filamentos de actina
Centro de control de tren	Centrosoma
Bases de datos digitales	Nucleosomas
Máquinas copadoras	Polimerasas
Acopladores de cadenas	Ligasas
Máquinas excavadoras y destructoras	Proteasas, proteosomas
Máquinas de distribución de correo	Mecanismos de distribución proteica
Mallas eléctricas	Membranas
Puertas, llaves, pases	Canales iónicos
Nodos de internet	Sinapsis neuronal

1.1.5 Aproximaciones “top-down” y “bottom-up”

Los nanodispositivos y estructuras que la bionanotecnología tiene por objetivo desarrollar pueden fabricarse a partir de dos aproximaciones principales: “top-down” y “bottom-up”. Ambas técnicas de nanofabricación difieren en la calidad, rapidez y costo; sin embargo, convergen en su objetivo final. En la Tabla 2 se presentan algunos aspectos comparativos de las aproximaciones “top-down” y “bottom-up”.

Tabla 2. Algunos aspectos comparativos entre las técnicas de nanofabricación “top-down” y “bottom-up” (Adaptado de: Mendoza-Uribe et al., 2007 [17]).

	Top-down	Bottom-up
<i>Métodos principales</i>	Litografía Corte Grabado Trituración	Síntesis química Ensamble posicional Autoensamble
<i>Ventajas</i>	Productos complejos Confiabilidad	Alta precisión Autoreparación Desechos mínimos Ahorro de energía
<i>Desventajas</i>	Alto costo energético Desechos Imperfección	Dificultad de elección de unidades básicas Dificultad de elección de un sustrato adecuado

En términos generales, la aproximación “top-down” (de arriba hacia abajo) se refiere a los procesos en los que piezas grandes de un material se van reduciendo hasta formar las nanoestructuras de interés [17,18]. Esto se logra mediante técnicas de alta precisión, que incluyen la litografía (ya sea fotolitografía, litografía de rayos X, etc), corte, grabado y trituración. Estos procesos producen dispositivos complejos y confiables; sin embargo, tienen un alto costo energético, generan altas cantidades de desechos y pueden presentar imperfecciones difíciles de corregir. Además, las técnicas de litografía lamentablemente son incapaces de producir estructuras menores a los 100 nm [17,18].

La nanofabricación mediante métodos “bottom-up” (de abajo hacia arriba) se refiere a la adición de componentes más pequeños y sencillos (unidades básicas), como átomos y moléculas, para producir materiales más grandes y complejos. La estructura final es determinada por el tamaño, forma y propiedades de los componentes empleados [19]. El manejo de los bloques de construcción se puede realizar mediante tres métodos principales. Uno de ellos es la *síntesis química*, en que se producen moléculas o partículas que se pueden emplear directamente como productos finales o para fabricar materiales más complejos. Otro método “bottom-up” es el *ensamble posicional*, donde las unidades básicas se manipulan una por una de forma controlada; puede o no aplicarse un molde para dirigir el proceso [17]. Finalmente, el método probablemente más prometedor (del que se hablará a profundidad a lo largo del presente trabajo) es el *autoensamble*, donde los átomos o moléculas se ordenan por sí mismos sin una guía externa [2,18]. Este método es altamente eficiente, preciso y capaz de

autoreparación; su única complicación es que las unidades básicas deben presentar las propiedades exactas, necesarias para lograr el producto de interés [20]. Claramente, la Naturaleza prefiere la estrategia “bottom-up”, construyendo ensambles moleculares, pedazo por pedazo, más o menos simultáneamente, sobre andamios bien definidos. Mientras que en los sistemas biológicos tal estrategia ocurre de forma natural, su recreación en el laboratorio representa un gran reto en la investigación. La sofisticación y éxito de la fabricación “bottom-up” inspira los intentos de imitar estos fenómenos para crear estructuras variadas con múltiples aplicaciones en la ciencia y la tecnología [16].

1.1.6 El autoensamble molecular

Como se mencionó, el *autoensamble molecular* (MSA), es uno de los métodos de la aproximación “bottom-up” a la nanofabricación, y consiste en la formación espontánea de estructuras supramoleculares complejas y ordenadas, definidas por la forma y propiedades de las moléculas involucradas [21]. El MSA es un sistema modular, de formación espontánea, con geometría bien definida y regular, y estabilizado por interacciones no-covalentes entre sus componentes. La modularidad se refiere a que un MSA se compone de unidades básicas idénticas, por lo que la estructura final es predeterminada por las propiedades de éstas. La espontaneidad de su formación implica que no se requiere de una guía externa para el proceso, que es dirigido por principios termodinámicos. La geometría bien definida se atribuye a la interacción específica entre las unidades básicas. En conjunto, estas características del sistema autoensamblado resultan en su capacidad para la reparación de errores: ningún componente distinto a las unidades básicas se podrá integrar en el sistema. Además, debido a las interacciones no-covalentes entre las unidades básicas, se pueden desplazar con relativa libertad permitiendo el reacomodo necesario para repetir el patrón general del sistema. Otra propiedad frecuente del autoensamble es la cooperatividad, donde la unión entre las unidades básicas aumenta la afinidad por unidades adicionales; contribuyendo a la eficiencia y espontaneidad del proceso [22]. A pesar de las ventajas del MSA, la complicación principal al aplicarlo con fines de fabricación es que, a diferencia de una construcción dirigida que puede ser manipulada externamente en cada etapa del proceso (como ocurre en la síntesis química, ensamble posicional, o los métodos de la aproximación “top-down”), el diseño de estructuras autoensambladas es más restringido dado que los componentes básicos deben ser elegidos con

las propiedades exactas, adecuadas para formar espontáneamente un complejo estable con la geometría deseada [22].

El MSA ocurre con frecuencia en los sistemas biológicos, resultando en la formación de máquinas moleculares con funciones específicas que los componentes individuales no tienen la capacidad de realizar. Algunos ejemplos de autoensamble en sistemas biológicos incluyen la formación de cápsides virales tetraédricas, octaédricas e icosaédricas a partir de 12, 24 ó 60 (respectivamente) subunidades proteicas pequeñas idénticas empacadas de forma ordenada; de la ferritina (estructura de simetría octaédrica) por el autoensamble de 24 subunidades proteicas cilíndricas; de las membranas celulares por autoensamble de lípidos; de los microtúbulos a partir del ensamble de dímeros de subunidades α - y β -tubulina. Un ejemplo ilustrativo de autoensamble en sistemas biológicos es el virus del mosaico del tabaco (TMV), un virus filamentososo en el que 2100 subunidades idénticas de la proteína de cubierta se autoensamblan de forma helicoidal dextrógira (donde cada vuelta de la hélice consta de $16 \frac{1}{3}$ subunidades) para producir la cápside viral (Figura 2). La estructura final mide unos 300 nm en longitud y 18 nm en diámetro. La hebra de ácido ribonucleico (RNA) que constituye el material genético del TMV sigue las vueltas de la hélice desde el interior de la cápside, a una distancia radial de 40 Å del eje central, con cada tres nucleótidos unidos a una subunidad proteica [23]. Fraenkel-Conrat y Williams [24], demostraron que el TMV podía disociarse en las unidades básicas que lo conforman, y reensamblarse *in vitro* para formar a la partícula viral funcional. Esto se debe a que toda la información necesaria para ensamblar al virus se encuentra en la estructura de las subunidades proteicas, que se asocian con gran especificidad, control y eficiencia.

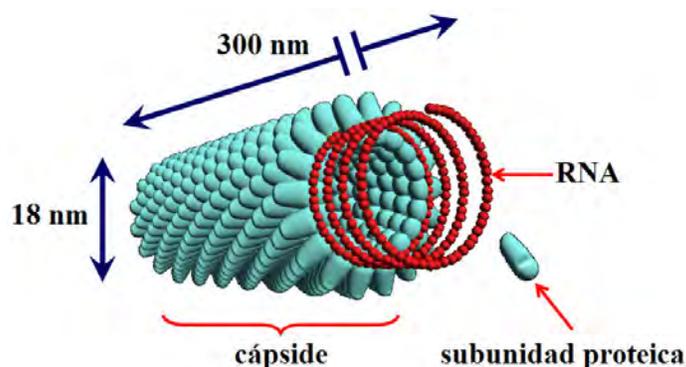


Figura 2. Representación esquemática de la estructura del TMV, formada por el autoensamble de subunidades proteicas (Modificado de: <http://www.britannica.com/EBchecked/media/696/Schematic-structure-of-the-tobacco-mosaic-virus> [25]).

Un tipo de autoensamble molecular son las monocapas autoensambladas (SAMs). Las SAMs se forman por la adsorción y asociación espontánea de moléculas en una sola capa sobre la superficie de un sustrato, cuya interacción con las moléculas depositadas es energéticamente favorable. Las SAMs permiten transferir las propiedades de las moléculas depositadas a una superficie homogénea, y pueden ser muy versátiles, ya que tanto las moléculas de interés como el sustrato pueden ser de forma, tamaño y propiedades variadas [21,26].

Con todo lo anterior, es evidente que la capacidad de autoensamble, junto con la miniaturización, eficiencia y especificidad de los sistemas biológicos, constituyen las propiedades principales que la bionanotecnología tiene un interés tan alto en imitar. Sin embargo, ante la perfección de la Naturaleza, el humano queda en desventaja para reproducir de manera artificial a bloques de construcción con propiedades y capacidades tan valiosas como las de los componentes biológicos. Por lo tanto, con frecuencia, la bionanotecnología, en lugar de utilizar componentes sintéticos, recurre a utilizar componentes biológicos para incorporarlos en los nanodispositivos de interés [27].

1.1.7 Los bionanohíbridos

En la bionanotecnología, los componentes biológicos, además de ser utilizados como unidades básicas para generar autoensambles moleculares, también pueden ser combinados con diversas nanopartículas o nanomateriales, con el fin de producir materiales denominados “bionanohíbridos”. Un bionanohíbrido se define como un sistema multicomponente, de los cuales al menos uno se encuentra en nanoescala (es decir, es una nanopartícula) y al menos uno es una molécula orgánica de origen biológico (bioorgánica). En un bionanohíbrido, las propiedades intrínsecas de cada componente se modifican a causa de la interacción con otro(s) componente(s), resultando en la formación de un material con propiedades únicas y novedosas [28]. La combinación de nanopartículas con materiales bioorgánicos genera diferentes composiciones químicas, estructuras y texturas, que determinan las características de los bionanohíbridos resultantes. Por otro lado, los bionanohíbridos con frecuencia constituyen materiales biomiméticos o bioinspirados que intentan reproducir materiales naturales, como los biominerales, que poseen propiedades estructurales valiosas por el ensamble específico en escala nanométrica de sus componentes. El nácar, es un ejemplo interesante de un biomineral (nanocompósito natural), que se forma por el apilamiento altamente ordenado de placas

hexagonales de carbonato de calcio (aragonita), fijadas con una proteína fibrosa (lustrina A), resultando en un arquitectura con propiedades mecánicas excepcionales [29, y referencias ahí citadas].

La bionanotecnología se interesa en obtener bionanohíbridos para generar materiales nuevos con propiedades estructurales y funcionales mejoradas con diversas aplicaciones; que, además sean biocompatibles, renovables y biodegradables. Entre las aplicaciones de los bionanohíbridos se pueden mencionar la construcción de biosensores, soportes para prótesis, diversos materiales biomiméticos (por ejemplo para recolección de energía), inmovilización de enzimas, ingeniería de tejidos, funcionalización de nanopartículas y nanomateriales mediante moléculas bioorgánicas con fines de mejorar su biocompatibilidad, transporte de fármacos, obtención de vectores para soporte y manipulación de moléculas bioorgánicas, etc. [29, y referencias ahí citadas]. Algunos ejemplos de bionanohíbridos fabricados a la fecha incluyen:

- nanocompósitos biomiméticos con morfología controlada (híbridos de nanopartículas de silicio y poli-L-lisina),
- andamios porosos biomiméticos para regeneración de hueso (híbridos de hidroxiapatita y colágena),
- bionanocompósitos funcionales para detección de iones (híbridos de minerales de arcilla y quitosano),
- bionanohíbridos para nanobiosensores (híbridos de nanopartículas de oro y quitosano),
- nanodispositivos para captura de patógenos mediante unión de proteínas (híbridos de nanotubos de carbono y galactosa),
- magnetocerosomas para transporte de fármacos (híbridos de nanopartículas magnéticas y fosfatidilcolina);

entre otros [29, y referencias ahí citadas].

1.1.8 Aplicaciones biológicas

Como se revisó anteriormente, la bionanotecnología utiliza técnicas de nanofabricación y procesos de autoensamble molecular para elaborar nanodispositivos por imitación o incorporación directa de materiales de origen biológico para múltiples y diversas aplicaciones en campos de ciencias biológicas y de la salud, así como para la construcción de herramientas

en nanoescala útiles para el estudio de los sistemas vivos. La bionanotecnología se encuentra en una etapa temprana de desarrollo; esto es razonable, dado que una gran parte de los nanopartículas y nanomateriales con que trabaja son de descubrimiento o desarrollo reciente, al igual que las técnicas analíticas que permiten el desarrollo de la ciencia básica detrás de la bionanotecnología (la bionanociencia). A la fecha ya existen múltiples aplicaciones reales; sin embargo, algunas otras, especialmente en el campo médico, aún se encuentran en vías de desarrollo. Las aplicaciones especialmente prometedoras en el campo biomédico, y por tanto de investigación más intensiva, comprenden áreas como el transporte de fármacos para el tratamiento de diversas enfermedades, imagenología a nivel molecular y otros métodos de diagnóstico, ingeniería de tejidos y el desarrollo de nanobiosensores [30, y referencias ahí citadas]. Las aplicaciones de la bionanotecnología que conciernen al uso de nanopartículas como los SWNTs y fulereno C₆₀, así como de las porfirinas y sus autoensambles, se revisarán detalladamente más adelante en las secciones correspondientes.

1.1.9 Técnicas asociadas a la bionanociencia y la bionanotecnología

Un aspecto crucial en el avance de la bionanotecnología es la caracterización de los materiales de interés, ya sean los que puedan servir como base o inspiración en la nanofabricación, o bien que se hayan obtenido a través de la bionanotecnología; con enfoque en su morfología, tamaño, distribución, propiedades mecánicas y químicas. Dicha caracterización cumple con dos propósitos principales: el control de calidad, y como parte de la investigación básica para desarrollar nuevos procesos, materiales y productos. Debido a las dimensiones en nanoescala de los materiales con que trabaja la bionanotecnología, las herramientas a las que se debe recurrir para cumplir los objetivos de esta área de la ciencia son las que pueden permitir la visualización, manipulación y análisis de moléculas muy pequeñas e inclusive átomos separados. Las principales técnicas que pueden permitir trabajar en esta escala incluyen microscopías sofisticadas como la de barrido de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), diversos tipos de espectroscopías, cristalografías, así como múltiples herramientas computacionales de simulación como el modelado molecular [2].

Dado que la bionanotecnología constituye un área que trabaja con aplicaciones de nanopartículas y nanomateriales naturales o sintéticos para la fabricación de nanodispositivos

de utilidad en áreas biológicas y herramientas analíticas para el estudio de sistemas vivos; es importante recordar que, para realizar un progreso significativo en este ámbito, es necesario profundizar en el conocimiento de las estructuras y procesos básicos que constituyen sus pilares.

1.2 Materiales de carbono de baja dimensionalidad

El átomo de carbono con número atómico 6 presenta una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. La capa más externa $2s^2 2p^2$ contiene cuatro electrones de valencia, de modo que tiene la capacidad de hibridarse para formar orbitales moleculares con carácter tanto de orbitales s como p . Esta posibilidad de hibridación resulta en una gran versatilidad para formar distintas formas alotrópicas de carbono puro. El diamante y el grafito constituyen a los alótropos de carbono mejor conocidos. En el diamante, los átomos de carbono exhiben hibridación sp^3 , en que los cuatro enlaces se dirigen hacia las esquinas de un tetraedro, con ángulos de 109° . El resultado es una red tridimensional cristalina extremadamente rígida, de ahí la dureza de este material. La longitud del enlace C-C en el diamante es de 1.56 \AA . En el grafito, ocurre la hibridación sp^2 , en que cada átomo de carbono está conectado a otros tres a una distancia de 1.42 \AA y con un ángulo de 120° en el plano xy , formando una red hexagonal que constituye una hoja de grafeno. Un enlace débil π en el eje z mantiene apiladas a las hojas de grafeno a una distancia de 3.35 \AA , para formar al grafito. Los electrones del orbital p_z se desplazan libremente, resultando en una nube de electrones deslocalizados (sin pertenecer a ningún átomo de carbono en particular). Este fenómeno responde por la excelente conductividad eléctrica del grafito; mientras que el diamante es un aislante, dado que los electrones se localizan en los enlaces dentro de la red sp^3 [31]. Las nuevas formas alotrópicas del carbono incluyen a los fulerenos y los nanotubos. Estos alótropos de carbono se consideran nanopartículas por su tamaño en escala nanométrica. Los fulerenos se descubrieron en 1985, y consisten en redes cerradas de carbono, con enlaces tipo grafito, que contienen al menos 12 pentágonos y cualquier número de hexágonos. El fullereno estable más pequeño es C_{60} , una molécula con forma de una pelota de fútbol, compuesta de 60 átomos de carbono. Los nanotubos de carbono (CNTs) se observaron por primera vez en 1952. Estas moléculas consisten en cilindros de grafeno, y pueden presentar puntas abiertas o cerradas mediante una tapa tipo fullereno. Los CNTs pueden ser de una sola capa (SWNT; single-walled nanotube) o

de varias capas concéntricas (MWNT; multi-walled nanotube). Mientras que el diamante es un material tridimensional (3D) con dimensiones significativas en x , y y z ; los CNTs y los fulerenos como el C_{60} , junto con el grafito, se consideran materiales de carbono de baja dimensionalidad (MCBD). El grafito es un material bidimensional (2D) compuesto de hojas de grafeno casi infinitas. Los CNTs presentan una proporción de aspecto de hasta más de cuatro órdenes de magnitud entre su diámetro y longitud, por lo que se consideran materiales unidimensionales (1D). Los fulerenos se consideran cero dimensionales (0D) por ser sistemas cerrados, plegados sobre sí mismos produciendo una gran curvatura, y muy confinados en su interior.

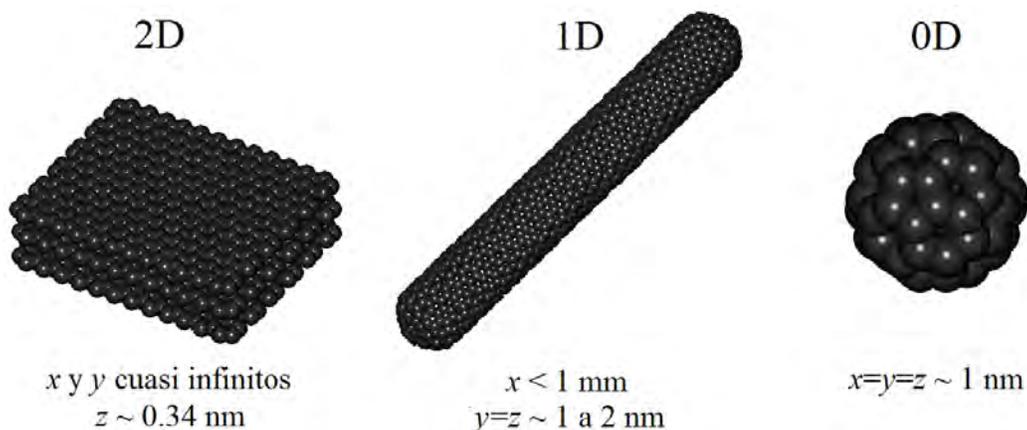


Figura 3. Modelos moleculares ilustrando la estructura básica de materiales de carbono de baja dimensionalidad: hojas de grafeno apiladas formando el grafito (2D), un nanotubo de carbono de pared sencilla (1D), y un fullereno C_{60} (0D).

Algo interesante es que el grafeno se puede considerar como el progenitor de los materiales de carbono de otras dimensionalidades. Al poseer una gran flexibilidad, se puede enrollar para formar CNTs (1D), plegar de una forma particular junto con la introducción de pentágonos para formar C_{60} (0D), y apilar entre varias hojas para formar el grafito (2D) (Figura 4) [32].

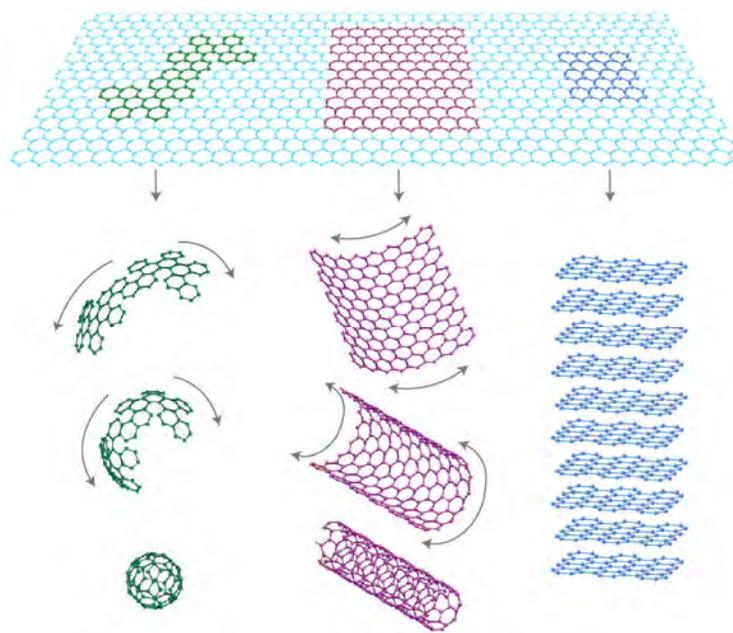


Figura 4. Diagrama explicativo del grafeno (2D) como el “progenitor” de otras formas alotrópicas de carbono: fulerenos (0D), nanotubos (1D) y grafito (2D) (Tomado de: Geim et al., 2007 [32]).

Es importante aclarar que, al estar formado por el apilamiento de varias hojas de grafeno (2D), en ocasiones se considera un material 3D. Sin embargo, debido a que la interacción entre las hojas de grafeno es muy débil, además de que con frecuencia al trabajar con el grafito se utiliza únicamente su capa más externa; resulta más adecuado considerar al grafito como un material 2D.

A continuación se hablará en detalle de la estructura y propiedades de los MCBD.

1.2.1 Grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) (2D)

1.2.1.1 Estructura

El grafito es una de las formas alotrópicas de carbono mejor conocidas. Como se mencionó, en el grafito, los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , en que cada átomo está conectado a otros tres con un ángulo de 120° en el plano xy , y un enlace débil π en el eje z . La longitud del enlace C-C sp^2 es de 1.4 \AA . El conjunto de enlaces sp^2 forma una red hexagonal (tipo “panal de abeja”) plana, que constituye a la hoja de grafeno. El orbital p_z

responde por un enlace débil que mantiene apiladas a las hojas de grafeno a una distancia de 3.4 Å, para formar al grafito [31].

La palabra “grafito” proviene del griego “grafein” y significa escribir; esto se debe a que este material se ha utilizado desde el siglo XV para la elaboración de lápices. Fue hasta el siglo XVIII que se demostró que el grafito era una forma alotrópica de carbono. El grafito puede ser de origen natural o sintético. El grafito natural es un mineral abundante en la Naturaleza, y puede existir en estado amorfo o cristalino; el primero se encuentra en rocas metamórficas, y el segundo se puede originar en depósitos de petróleo crudo (que a través del tiempo, bajo una presión y temperatura altas, se convierten en grafito). El grafito natural presenta un gran número de defectos e inclusiones, lo que limita diversas aplicaciones [33]. El grafito también se puede sintetizar en el laboratorio a partir de la quema de hidrocarburos en atmósferas bajas en oxígeno. Un tipo de grafito artificial es el pirolítico altamente ordenado (HOPG), que es un material con ordenamiento casi perfecto en posición perpendicular al plano de la red hexagonal de átomos de carbono. En el HOPG, las hojas de grafeno contiguas se apilan de tal forma que en cada hexágono de la hoja superficial tres átomos de carbono presentan un átomo de carbono vecino en la capa inmediata inferior; mientras que los otros tres átomos de carbono carecen de tales vecinos. El HOPG se considera un material bidimensional, puesto posee una extensión cuasi infinita en el plano x y y , mientras que el eje z tiene una dimensión monoatómica [34]. Debido a que las interacciones entre las hojas de grafeno son muy débiles (fuerzas de Van der Waals y apilamiento π - π), las propiedades del grafeno mismo son las que definen a las propiedades del HOPG. Al trabajar con la superficie del HOPG, especialmente para aplicaciones como el depósito de moléculas, en realidad se está tratando con la hoja de grafeno más externa, mientras que las hojas subsuperficiales sirven como soporte. El HOPG fue la forma de grafito empleada en el presente estudio como material de carbono bidimensional; sus propiedades, aplicaciones e información más detallada acerca de su estructura se revisarán a continuación.

1.2.1.2 Propiedades

Dentro de las propiedades del HOPG se puede mencionar lo siguiente. El HOPG es un material de alta pureza, que consiste únicamente de átomos de carbono (a excepción de los sitios en que se interrumpe la estructura de las hojas de grafeno y ocurre la formación de

grupos oxidados), y con un nivel de impurezas (como cenizas) de 10 ppm (partes por millón) o menos. El HOPG es completamente no polar y químicamente inerte. El HOPG presenta anisotropía (diferentes propiedades fisicoquímicas dependiendo de la dirección con respecto al plano basal). La superficie del HOPG es atómicamente plana, a excepción de sitios con presencia de defectos estructurales. El HOPG presenta una estructura laminar, que consta de hoja de grafeno apiladas. Por lo mismo, el HOPG posee una superficie fácilmente “renovable”, de modo que las hojas superficiales de grafeno que lo componen se pueden remover o “deshojar” por métodos mecánicos (por ejemplo mediante el uso de una cinta adhesiva); para exponer una superficie libre de defectos. El número de hojas de grafeno por muestra de HOPG (grosor) es variable, y depende de su calidad, propósito y proveedor. Una muestra típica de HOPG tiene un grosor de aproximadamente 2 mm; de modo que puede ser sujeta a unos 20-40 eventos de deshoje. Los posibles eventos de deshoje dependen no sólo del grosor, sino también de la superficie total de la muestra, su calidad, la fuerza con que se oprime la cinta adhesiva, rapidez y dirección del deshoje. El tamaño de una muestra de HOPG también es variable, aunque para fines comerciales, se suelen producir muestras de 5×5 o 10×10 mm. En cuanto a la rugosidad, una superficie recién deshojada con frecuencia contiene escalones ya sea monoatómicos (0.2 a 0.3 nm; el grosor de una hoja de grafeno) o poliatómicos (de varias capas de grafeno). La rugosidad, además, puede ser definida por la presencia de defectos estructurales subsuperficiales. En cuanto a su estabilidad térmica, el HOPG comienza a descomponerse a temperaturas mayores a los 500 °C en aire, y mayores a los 2500 °C en vacío de 0.1 Torr (por lo que su superficie también puede ser limpiada mediante “recocido”). La conductividad térmica del HOPG varía dependiendo de la dirección: es muy alta a lo largo del plano basal (1800 Wt/C°) y muy baja en dirección perpendicular al mismo (8-10 Wt/C°). La densidad del material es de 2.27 g/cm³ [35].

1.2.1.3 Método de obtención

El HOPG se obtiene a partir del carbono pirolítico. El carbono pirolítico es un material sintético similar al grafito, pero donde ocurre cierto nivel de enlazamiento covalente entre las hojas de grafeno a causa de imperfecciones en su proceso de obtención. El carbono pirolítico se produce por calentamiento de un gas hidrocarbonado como metano o propano hasta su temperatura de descomposición, y el posterior depósito del carbono generado sobre un soporte.

El siguiente paso es la obtención de grafito pirolítico ordenado (OPG) mediante el “recocido” del carbono pirolítico a temperaturas de 3400-3600 °C bajo compresión; este material posee un mejor ordenamiento, pero las propiedades físicas difieren significativamente del HOPG. Finalmente, el HOPG se obtiene por un nuevo “recocido” del OPG a 3400-3600 °C, también bajo estrés compresivo, resultando en un material con las propiedades antes descritas [36].

1.2.1.4 Aplicaciones biológicas

1.2.1.4.1 Soporte para microscopía de barrido por sonda

Por su planaridad y conductividad eléctrica, el HOPG es un excelente soporte para el depósito y posterior análisis por SPM (STM y AFM) de diversas moléculas, incluyendo las de origen biológico. Gracias a su planaridad y estructura relativamente homogénea, las moléculas depositadas se distinguen con claridad. Por su conductividad, dado que el STM se basa en el efecto túnel, el HOPG por ser un buen conductor permite el análisis de muestras no conductoras. A la fecha existe un sinnúmero de estudios en que el HOPG se ha utilizado soporte para el análisis y caracterización estructural por SPM de moléculas inorgánicas, compósitos, nanopartículas, moléculas orgánicas, biomoléculas (ácidos desoxirribonucleico (DNA) y ribonucleico (RNA), proteínas, enzimas, receptores, carbohidratos, lípidos, etc.), componentes celulares, células completas, virus, etc. Asimismo, el HOPG ha probado ser un soporte de gran utilidad para el monitoreo por SPM de reacciones químicas, actividad enzimática, interacciones de biomoléculas y de biomoléculas con diversas sustancias, entre otros procesos *in situ*. Adicionalmente, por su capacidad de establecer interacciones no-covalentes con diversos materiales, el HOPG utilizado como soporte ha permitido realizar grandes avances en la nanomanipulación de átomos y moléculas mediante la punta de STM ó AFM (con el fin de reacomodar el material depositado y construir estructuras novedosas) [37, y referencias ahí citadas].

1.2.1.4.2 Soporte para autoensambles de porfirinas

Debido a la amplia gama de aplicaciones de las porfirinas (que se revisarán más adelante), ha aumentado el interés en la obtención de arquitecturas autoensambladas bien definidas con alineamiento molecular preciso y una periodicidad ajustable sobre soportes sólidos. Como se revisó, los autoensambles permiten transferir las propiedades de las porfirinas

a una superficie homogénea, y en conjunto realizar funciones inalcanzables para sus componentes individuales. Un soporte adecuado para la formación de autoensambles de porfirinas (o cualquier otro bloque de construcción) es al que exhiben una alta afinidad, pero que a la vez les permite la movilidad superficial suficiente para desplazarse y encontrar la arquitectura termodinámicamente más estable. El HOPG (2D) cumple con este requerimiento puesto que establece interacciones no-covalentes con las porfirinas (como las hidrofóbicas y apilamiento π - π); y es, además un material estable, inerte, buen conductor eléctrico y atómicamente plano [38]. El HOPG ha probado repetidamente ser un soporte conveniente para la formación de autoensambles de estas moléculas, así como para su visualización por técnicas de SPM (STM y AFM; probablemente de las únicas técnicas disponibles para este propósito). En múltiples estudios [34, y referencias ahí citadas] se han obtenido imágenes de STM que documentan en detalle la formación de SAMs de porfirinas sobre el HOPG, abarcando desde tetrafenilporfirinas simétricas con y sin sustituyentes en los grupos fenilo en la posición *meso* (como H_2TPP y 21,23-dihidro-5,10,15,20-tetrakis[4-(tetradeciloxi)fenil]-porfina, respectivamente), complejos de octaetilporfirinas (como VOOEP), hasta porfirinas asimétricas de origen natural como [Et,Et]-bacterioclorofila c_F y complejos metálicos de protoporfirinas. Sin embargo, a pesar de contar con una caracterización detallada de SAMs, pocos estudios se han enfocado en conocer a profundidad el mecanismo del autoensamble de las porfirinas sobre el HOPG [34], incluyendo la secuencia de eventos (pasos intermedios que llevan de unas pocas moléculas aisladas sobre el soporte hasta arquitecturas complejas), detalles acerca de la interacción entre ambas especies moleculares, y los factores que dirigen al proceso. Por ejemplo, a la fecha, posiblemente el único ejemplo de serie de imágenes de STM que documentan pasos intermedios en el proceso de autoensamble de porfirinas sobre HOPG se reportó por Möltgen et al. [39]; se registraron tres etapas del autoensamble de [Et,Et]-bacterioclorofila c_F desde moléculas desordenadas, su asociación para formar una hilera aislada y finalmente una monocapa extensa sobre el HOPG. Contar con tal información e, idealmente, más detallada para una diversidad de especies porfirínicas, sería de crucial importancia para posibilitar el control de las condiciones experimentales para que el autoensamble produzca un resultado en particular, especialmente en aplicaciones como la construcción de sistemas colectores de energía y biosensores.

1.2.1.4.3 Inmovilización de biomoléculas y nanomateriales

Por su alta pureza, estabilidad, planaridad y superficie “inerte”, el HOPG se ha convertido en un material sumamente útil para la inmovilización de diversas biomoléculas como proteínas, DNA, enzimas, anticuerpos, fármacos, etc. Existen varios ejemplos relevantes en este ámbito. Por ejemplo, Bin et al. [40] analizaron la estructura y actividad biológica de la metalotioneína (una proteína de membrana del aparato de Golgi) inmovilizada tanto mediante adsorción no específica sobre HOPG puro, como por quimisorción sobre HOPG modificado. Encontraron que, dependiendo de la estrategia de inmovilización, la proteína es capaz de mantener su integridad estructural y presentar una intensa actividad de transferencia de electrones; por lo que al ser inmovilizada sobre un transductor podría utilizarse para la construcción de biosensores. Zhao et al. [41] utilizaron la superficie del HOPG para inmovilizar DNA circular y analizar sus interacciones con iones metálicos. Se encontró que la adición de Mg^{2+} causa la formación de múltiples asas en el DNA; la adición de Ni^{2+} ocasiona la formación de redes complejas del mismo, mientras la adición de Cu^{2+} produce la desnaturalización de la molécula. Yang et al. [42] inmovilizaron la enzima glucosa oxidasa (GOX) sobre HOPG modificado mediante nanofibras peptídicas, resultando en la obtención de un biosensor electroquímico para glucosa altamente sensible. En cuanto a fármacos, por ejemplo, Popoff y Fichou [43] inmovilizaron de forma no-covalente a paracetamol y benzocaína sobre HOPG, sin que los fármacos perdieran su estructura original; ofreciendo la posibilidad de utilizar aproximaciones semejantes para analizar la interacción de diversos fármacos con biomoléculas. Cabe mencionar que en la mayoría de estudios mencionados, las técnicas empleadas para la caracterización de sistemas obtenidos por inmovilización de biomoléculas sobre el HOPG han permitido su caracterización por AFM ó STM.

Por otro lado, para el desarrollo de aplicaciones de nanomateriales como los fulerenos (que se revisarán más adelante), la posibilidad de inmovilizarlos sobre soportes sólidos mediante adsorción o enlazadores covalentes es un tema de gran importancia. El HOPG, por su estructura rica en electrones π , puede interactuar favorablemente con los fulerenos a través de fuerzas de Van der Waals, por lo que es un excelente candidato para su inmovilización por adsorción. La superficie del material resultante posteriormente puede ser utilizada, entre otras aplicaciones, para la inmovilización de biomoléculas, células, fármacos, etc.; de una forma

similar a la que se podría utilizar el HOPG puro, pero con la ventaja adicional de contar con una superficie de relieve heterogéneo (cómodo para la adhesión de algunos materiales).

La inmovilización de materiales biológicos o nanomateriales inmovilizados sobre el HOPG, a su vez, podrían servir como plataformas (en ocasiones con la posibilidad de reutilización) para cultivos celulares y de tejidos, extracción y purificación de moléculas biológicas, realización de pruebas de interacción de diversas moléculas o sustancias con el material inmovilizado, análisis de efectividad de fármacos, elaboración de materiales biomiméticos y biosensores, entre otras.

1.2.2 Nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT) (1D)

1.2.2.1 Descubrimiento

Las primeras imágenes de los CNTs se obtuvieron por Radushkevich y Lukyanovich en 1952' [44], que observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) la formación de fibras de carbono con interior hueco de unos 50 nm de diámetro (Figura 5a), formadas por descomposición del monóxido de carbono sobre un catalizador de hierro; representando los primeros nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNTs) que alguna vez se visualizaron en la historia. La siguiente serie de imágenes de CNTs se obtuvo a mediados de los años 1970's por Oberlin et al. [45] empleando la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Oberlin buscaba conocer la estructura interna de fibras de carbono, obtenidas por pirólisis de benceno y ferroceno a 1000 °C, y dilucidar su mecanismo de crecimiento para poder controlar su producción. Debido a que Oberlin buscaba obtener especímenes delgados para los estudios por HR-TEM, modificó las condiciones experimentales hasta producir fibras menores a los 100 nm. Observó que durante el proceso pirolítico se podía formar grafito tubular en escala nanométrica, que resultaron ser nanotubos de pared sencilla (SWNTs) y MWNTs (Figura 5b). Desafortunadamente, estos hallazgos no causaron gran interés dado que los investigadores estaban más interesados en trabajar con fibras de carbono de tamaño micrométrico. Quince años después, Iijima [46] empleó los datos obtenidos por HR-TEM y difracción de electrones para reportar la existencia de microtúbulos helicoidales de carbono (ahora llamados nanotubos), generados en un reactor de fulerenos de arco de descarga. Posteriormente, Ebbesen y Ajayan [47] reportaron una síntesis en bulto de CNTs empleando la técnica de arco de descarga, en que los nanotubos se colectaron del

depósito inferior generado por el arqueo de electrodos de grafito en una atmósfera de helio en condiciones óptimas de corriente directa y presión [31].

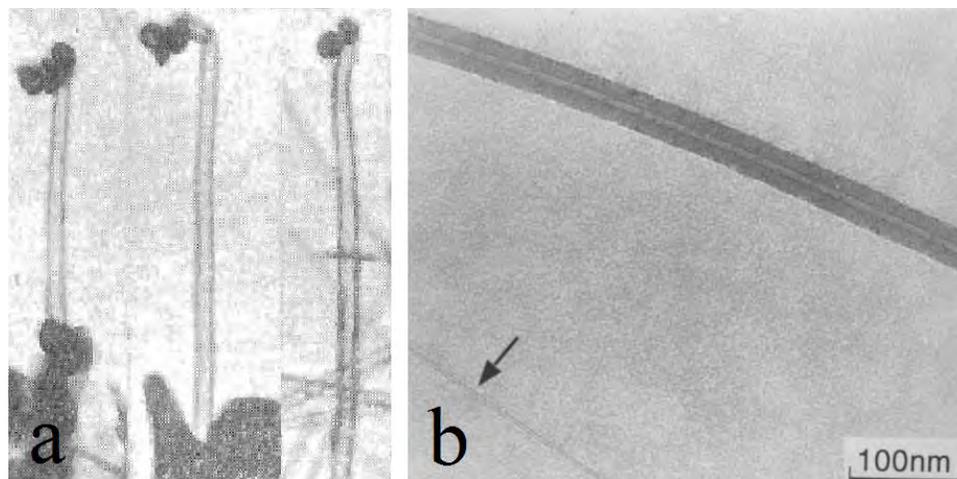


Figura 5. (a) Imagen obtenida por Radushkevich y Lukyanovich de MWNTs mediante TEM (Tomado de: Radushkevich y Lukyanovich, 1952 [44]). (b) Imagen obtenida por Endo et al. mediante HR-TEM de MWNTs (fibra gruesa en la región superior) y SWNTs (fibra delgada marcada con una flecha) (Modificado de: Terrones et al., 2003 [31]).

1.2.2.2 Estructura

Como ya se mencionó, los CNTs pueden ser de pared sencilla o de paredes múltiples (Figura 6). Los de pared sencilla (SWNTs) consisten en una sola hoja de grafeno enrollada (Figuras 6a y b). Los SWNTs miden hasta 4 nm de diámetro, mientras que los más pequeños reportados a la fecha miden unos 0.4 nm; según predicciones teóricas el menor diámetro posible para una formación estable con base en la energía de tensión implicada en su estructura cilíndrica. La longitud de los SWNTs puede alcanzar hasta 1 mm [48]. Cabe mencionar que, como se ilustra en la imagen de TEM de la Figura 6b, los SWNTs tienden a formar cúmulos por las fuertes interacciones de Van der Waals entre sus paredes laterales (dificultando su manipulación). Los nanotubos de paredes múltiples (MWNTs) (Figuras 6c y d) son una colección de SWNTs concéntricos de diferentes diámetros, con distancias de aproximadamente 0.3 a 0.4 nm entre dos capas contiguas. Un MWNT puede medir entre 2 y 100 nm de diámetro, dependiendo del número de capas que lo componen [49-51]. En la presente investigación, los nanotubos analizados fueron los SWNTs.

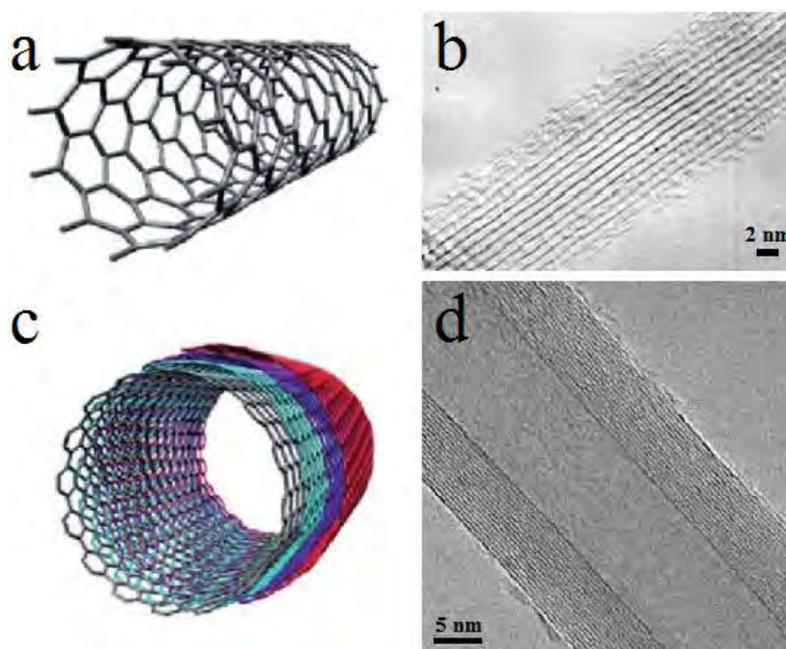


Figura 6. Nanotubos de carbono: de pared sencilla (SWNTs) (a) y (b); y de paredes múltiples (MWNTs) (c) y (d). (a) y (b) son modelos esquemáticos (Tomados de: Zhang et al., 2010 [51]). (b) y (d) son imágenes obtenidas por TEM (Tomados de: <http://carbon.imr.ac.cn/carbonresearch/CNT/e-SWNT-CVD.htm> [52] y <http://cnx.org/content/m22580/1.4/> [53]; respectivamente). En (b) se ilustra un cúmulo de SWNTs paralelos, mientras que (d) ilustra un MWNT aislado, formado por varios SWNTs concéntricos.

Un SWNT está formado por dos regiones, con propiedades físicas y ópticas diferentes. La primera es un cilindro (referido como la “pared lateral”), y la segunda es la punta que “cierra” al tubo. Esta punta tiene una estructura similar a la del fullereno más pequeño, el C_{60} , formada por átomos de carbono arreglados en hexágonos y pentágonos. El cilindro resulta del enrollamiento de una hoja de grafeno de cierto tamaño en cierta dirección. En esta estructura hay un átomo de carbono en el vértice de cada hexágono y cada uno de estos átomos establece tres enlaces con los tres carbonos más cercanos. El enlace del carbono en los nanotubos, en general, puede explicarse mediante una hibridación sp^2 ; sin embargo, la curvatura produce un confinamiento cuántico y una rehibridación σ - π , en la cual los tres enlaces se encuentran ligeramente fuera del plano; para lograr una compensación, el orbital π se encuentra más deslocalizado en el exterior del tubo [54]. Debido a que el resultado es un cilindro simétrico, la hoja se puede enrollar en un número discreto de direcciones con el fin de cerrar al cilindro. Como se ilustra en la Figura 7a, para producir un SWNT, se “seleccionan” dos átomos de carbono en la hoja, uno de los cuales sirve como el punto de origen (O) y el otro como el punto final (A) hacia el cual ocurre el enrollamiento. La hoja es enrollada hasta que ambos átomos

coincidan. El vector (C) que apunta del primer átomo al segundo se denomina vector quiral (OA ó C_h), y su longitud equivale a la circunferencia del nanotubo. El vector quiral se expresa como $C_h = na_1 + ma_2$; así, la construcción de los SWNTs depende del par de números enteros (n,m) que determinan al vector quiral. La dirección del eje del nanotubo (T) es perpendicular al vector quiral, mientras que θ es el ángulo quiral con respecto al eje. Los SWNTs con diferentes vectores quirales tienen diferentes propiedades en cuanto a su actividad óptica, fuerza mecánica y conductividad eléctrica. Los diferentes tipos de enrollamiento de la hoja de grafeno producen tres diferentes tipos de arreglos atómicos o quiralidades en los SWNTs: los nanotubos “zigzag”, quiral y tipo “silla” (Figuras 7b-d). Si la hoja de grafeno se enrolla en dirección $\theta = 0^\circ$, se produce un nanotubo zigzag $(n, 0)$ (Figura 7b), con propiedades metálicas o semiconductoras. Si el enrollamiento ocurre en la dirección general θ con $0 < \theta < 30^\circ$, esto resultará en la formación de un nanotubo quiral (n,m) (Figura 7c), con propiedades semimetálicas y semiconductoras. Finalmente, si el enrollamiento ocurre en la dirección $\theta = 30^\circ$, se formará un nanotubo tipo silla (n,n) (Figura 7d), con propiedades metálicas [49].

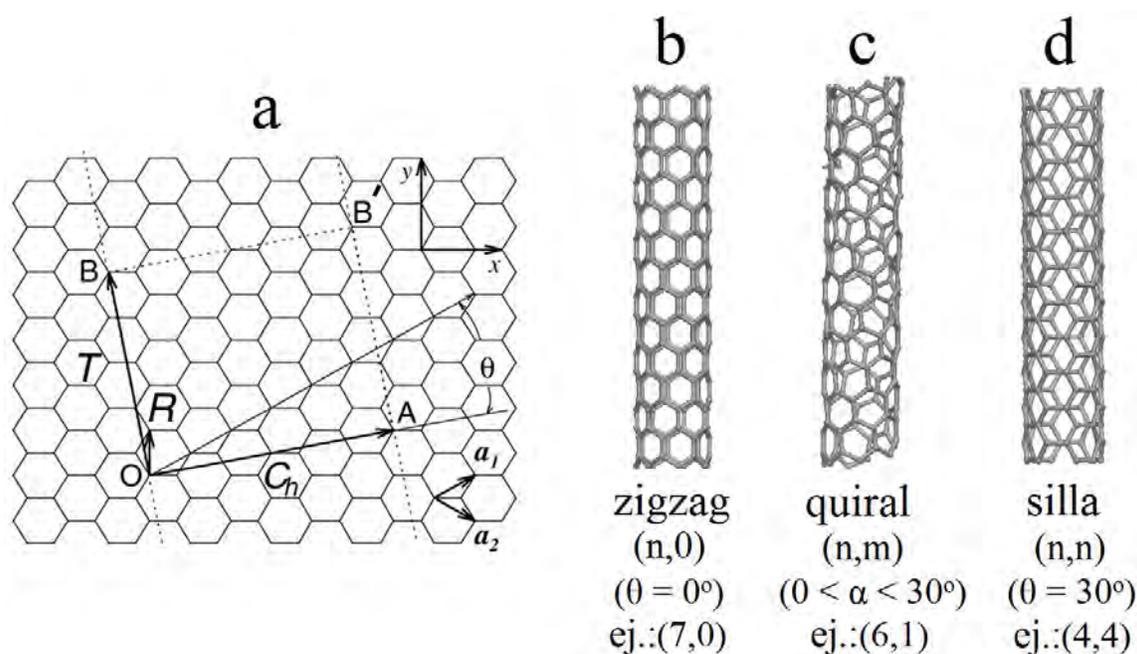


Figura 7. (a) Diagrama explicativo del enrollamiento de una hoja de grafeno para formar un SWNT. O es el punto del que se parte para llegar al punto A a través del vector quiral. El vector quiral $C_h = na_1 + ma_2$ define la estructura del nanotubo. θ es el ángulo quiral. T es el eje del nanotubo, perpendicular al vector quiral (Tomado de: Dresselhaus, 2001 [55]). (b-d) Modelos esquemáticos de SWNTs: (b) tipo zigzag $(n, 0)$, p.ej. (7,0); (c) tipo quiral (n,m) , p.ej. (6,1); y (d) tipo silla (n,n) , p.ej. (4,4) (Modificado de: Dresselhaus et al., 2001 [55]; modelos generados mediante VMD nanotube modeler creado por Humphrey et al., 1996 [56]).

1.2.2.3 Propiedades

A partir de las primeras observaciones, los SWNTs han sido objeto de investigación debido a sus increíbles propiedades. Algo crucial es que sus propiedades varían con su tamaño y quiralidad, lo que los hace materiales muy versátiles [31]. Una de las propiedades más relevantes de los SWNTs es su gran proporción de aspecto de longitud vs diámetro, que por ejemplo en el caso de un SWNT típico con longitud promedio de 1 μm y un diámetro promedio de 1 nm, excede el valor de 1000. Por esta razón, los SWNTs se consideran materiales unidimensionales (1D). Esto resulta en un área superficial muy elevada, que les otorga la capacidad de acomodar múltiples moléculas en su superficie, y ser modificados con diversos grupos funcionales [57].

En cuanto a otras propiedades distintivas de los SWNTs, se puede mencionar lo siguiente. La reactividad química es más alta que la de una hoja de grafeno, como resultado de la curvatura de la superficie del SWNT: el orbital π se encuentra muy expuesto. Por lo mismo, la reactividad varía entre la pared y en la punta; y un nanotubo de diámetro más pequeño tiene una mayor reactividad. Su conductividad eléctrica depende de su quiralidad (vector quiral): como se detalló más arriba, los SWNTs pueden ser metálicos o semiconductores. Los SWNTs poseen gran capacidad para transmitir corrientes y calor, de magnitudes inalcanzables para otros materiales, y presentan una excelente estabilidad térmica. En cuanto a la fuerza mecánica, los SWNTs son muy flexibles debido a su gran longitud, además son elásticos, ya que pueden regresar a su estado original sin sufrir alteraciones estructurales. Además, el hecho de que los SWNTs son cilindros huecos, los convierte en materiales de gran ligereza [49,50].

Los SWNTs pueden presentar defectos, tanto nativos como introducidos intencionalmente. Los defectos nativos se producen durante el proceso de síntesis, y pueden consistir en huecos y defectos topológicos. Los huecos son sitios en que faltan átomos de carbono, y se forman como resultado de unión incompleta durante el proceso de síntesis, siendo capaces de alterar la estructura electrónica de los SWNTs. Los defectos topológicos ocurren por la formación de un pentágono o heptágono en lugar de un hexágono en la parte cilíndrica del nanotubo. Un defecto topológico bien conocido es el defecto de Stone-Wales (SWD), que consiste en la combinación de dos pentágonos y dos heptágonos. La sustitución de un hexágono por un heptágono o pentágono también puede causar que un SWNT tenga dobleces, ramificaciones (como por ejemplo en forma de Y, L y T), cambie su diámetro, o

adquiera una forma helicoidal. Los defectos también pueden ser causados por impurezas que se incorporan durante o después del proceso de crecimiento del SWNT, como por ejemplo las partículas del catalizador usado para su síntesis [49]. En general, los defectos, principalmente los topológicos, cambian las propiedades de los SWNTs, afectando su capacidad de adsorción, conductividad eléctrica, propiedades de transporte, etc.; [55]; por lo que la presencia de los defectos se puede aprovechar para la funcionalización de los SWNTs.

1.2.2.4 Métodos de obtención

Hoy en día, los CNTs se pueden producir por diversos métodos, entre los cuales destacan el de descarga de arco, la ablación láser, y la deposición química de vapor (CVD). La descarga de arco fue el primer método utilizado para producir CNTs. Este método consiste en generar un arco eléctrico entre dos varillas de grafito colocadas punta con punta con una separación de aproximadamente 1 mm en una atmósfera de gas inerte (como helio o argón), y a una presión baja (entre 37 y 525 Torr). Al generar el arco eléctrico, la varilla del ánodo se consume mientras se genera un depósito en la varilla del cátodo. El depósito se constituye principalmente por MWNTs. Los MWNTs se extraen de la corona interna del depósito en el cátodo. Si en el ánodo se incluye un metal catalizador como hierro, cobalto o níquel, mientras que el cátodo consiste de grafito puro, se producen SWNTs. Es importante mencionar que por este método se generan otros productos carbonados, como partículas poliédricas y carbono amorfo, además de quedar trazas del metal catalizador, por lo que es necesario purificarlos por oxidación que destruye un 95% de la muestra y es altamente costoso [50].

Otro método es la ablación láser, en que se hace incidir un láser de CO₂ de alta potencia sobre un blanco de grafito (un compuesto de carbono con metales catalizadores) en el centro de un tubo de cuarzo ubicado dentro de un horno a 1200 °C. El blanco se vaporiza en una atmósfera de argón. La condensación del material generado por el láser resulta en la formación de SWNTs. Las ventajas de este método incluyen una buena calidad y pureza de SWNTs con un diámetro relativamente controlado [50].

Finalmente, otro método de producción de SWNTs es la CVD (Figura 8). Brevemente, consiste en calentar un hidrocarburo como benceno, acetileno, naftaleno, etileno, etc., en la presencia de un catalizador como silicio, germanio, zafiro, hierro, etc. Los hidrocarburos pasan a través de un horno tubular en presencia del catalizador, a la temperatura necesaria para su

descomposición. Los hidrocarburos sirven como fuente de carbono, y los catalizadores como las “semillas” para el crecimiento de los SWNTs. El crecimiento de los SWNTs ocurre entre los 900 y 1200 °C, mientras que los MWNTs se forman entre 600 y 900 °C. Los SWNTs se recolectan cuando el material generado se enfría hasta temperatura ambiente. Una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de SWNTs obtenidos a partir del etileno como fuente de carbono se ilustra en la Figura 8b. CVD es un método sencillo y económico [50,58].

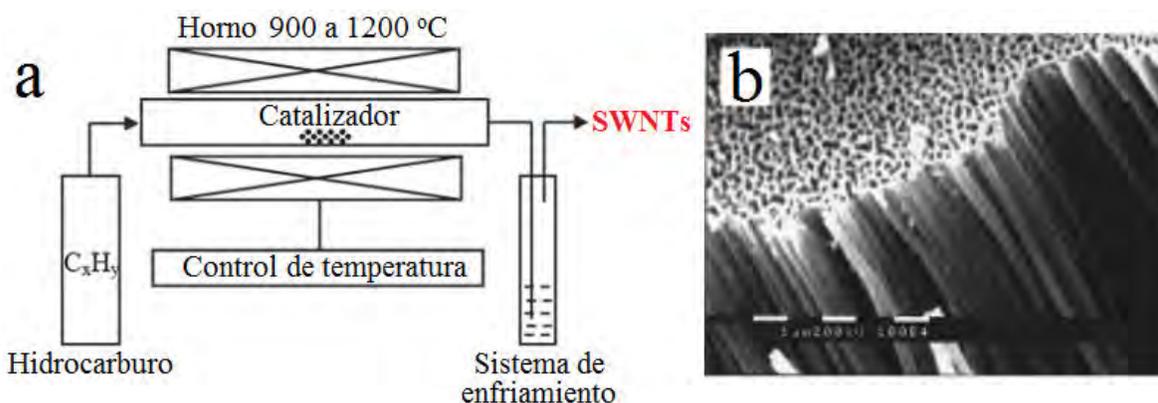


Figura 8. (a) Diagrama explicativo del mecanismo de síntesis de SWNTs mediante CVD en su forma más sencilla (Modificado de: Kumar et al., 2010 [58]). (b) es una imagen obtenida por SEM de SWNTs producidos mediante este método a partir del etileno como fuente de carbono (Tomado de: Che et al., 1998 [59]).

En términos generales, de los tres métodos de síntesis descritos, el más conveniente resulta la CVD dado que la producción genera cantidades comerciales, con excelente calidad de SWNTs y con un rendimiento de hasta 95 %. La descarga de arco y la ablación láser generan cantidades muy pequeñas de SWNTs (gramos), de buena calidad, aunque con un rendimiento de hasta 30 % ó 70 %, respectivamente [48].

1.2.2.5 Funcionalización

Todos los SWNTs son insolubles en disolventes orgánicos. Por lo tanto, para explotar sus potenciales aplicaciones en campos biológicos y biomédicos (que se revisarán más adelante), se requiere de su funcionalización. La funcionalización es una modificación en la estructura del SWNT, que le confiere un carácter químico específico (funcionalidad), que puede enriquecer sus propiedades químicas para mejorar su solubilidad, procesabilidad y

manejabilidad, reducir su toxicidad; en consecuencia aumentando su biocompatibilidad. Por otro lado, varias de las potenciales aplicaciones de los SWNTs presentan requerimientos adicionales, como por ejemplo la especificidad hacia células o moléculas blanco para establecer interacciones más selectivas y reducir significativamente efectos secundarios (como por ejemplo la respuesta inflamatoria y daño de tejidos). Finalmente, algunos tipos de funcionalización de los SWNTs pueden resultar en la obtención de nanomateriales híbridos, con múltiples aplicaciones. La funcionalización puede ser covalente o no-covalente. En la covalente, las paredes laterales de los SWNTs se adicionan con grupos funcionales mediante enlaces químicos. En la no-covalente, las paredes laterales se modifican mediante, por ejemplo, compuestos aromáticos, polímeros, etc.; mediante interacciones hidrofóbicas o apilamiento π - π . Dado que la modificación no-covalente preserva las propiedades intrínsecas de los SWNTs mientras que aumenta su solubilidad, existe un mayor interés en esta aproximación [48].

1.2.2.5.1 Funcionalización covalente

Se han desarrollado diversos métodos para funcionalizar covalentemente a los SWNTs. El más común consiste en la oxidación mediante agentes como el ácido nítrico, para formar grupos carboxilo en las puntas y en zonas de defectos en las paredes laterales de los SWNTs. Esto resulta en un cambio de hibridación sp^2 por sp^3 , permitiendo la posterior conjugación con moléculas como, por ejemplo, los aminoácidos. Aunque los SWNTs oxidados se vuelven hidrosolubles, la presencia de sales resulta en su reagregación, por lo que no pueden ser usados directamente en sistemas biológicos (donde normalmente existe un alto contenido de éstas). Sin embargo, los SWNTs oxidados pueden ser modificados nuevamente por la adición de polímeros hidrofílicos como el polietilenglicol (PEG), generando conjugados estables de ambientes biológicos *in vivo* e *in vitro* [48, y referencias ahí citadas, 60, y referencias ahí citadas].

Otro método de funcionalización covalente ampliamente utilizado son las reacciones de cicloadición. En este caso, las paredes laterales aromáticas son las que se modifican. La cicloadición se puede realizar mediante reacciones con carbenos, nitrenos, nitrilimas, óxidos de nitrilo e iluros de azometino. Las reacciones fotoquímicas de SWNTs con carbenos en presencia de una base fuerte, producen compuestos mediante la reacción de Bingel (ciclopropanación). La generación térmica de iluros de azometino mediante la condensación de

α -aminoácidos y aldehídos se ha utilizado para formar anillos pirrolidínicos acoplados a las paredes laterales de los SWNTs. Tales SWNTs funcionalizados se pueden utilizar posteriormente para producir derivados con gran variedad de fragmentos orgánicos, incluyendo moléculas biológicas como péptidos y fármacos [48, y referencias ahí citadas, 60, y referencias ahí citadas, 61].

Lamentablemente, después de la funcionalización covalente, las propiedades físicas intrínsecas de los SWNTs con frecuencia se modifican como consecuencia de la pérdida de su integridad estructural. Por ejemplo, las intensidades de dispersión Raman y fotoluminiscencia de SWNTs disminuyen drásticamente, reduciendo su valioso potencial en aplicaciones en estudios biomédicos (por ejemplo imagenología, diagnóstico, transporte de fármacos, biosensores, etc.) [48, y referencias ahí citadas].

1.2.2.5.2 Funcionalización no-covalente

La funcionalización no-covalente de los SWNTs se puede realizar mediante su recubrimiento con moléculas aromáticas pequeñas, biomoléculas, polímeros, y tensoactivos. Dado que la estructura química del sistema π se mantiene intacta (a excepción de un acortamiento de la longitud de los nanotubos durante el proceso de baño ultrasónico, necesario para dispersarlos y exponer sus paredes laterales a las moléculas de interés), las propiedades físicas de los SWNTs se preservan también. Es importante mencionar que una funcionalización no-covalente ideal de los SWNTs para aplicaciones biológicas incluye las siguientes características: las moléculas empleadas deben ser biocompatibles y de toxicidad nula o baja, y el recubrimiento debe ser suficientemente estable para resistir su separación de la superficie de los nanotubos en ambientes biológicos [60].

La superficie poliaromática de los SWNTs es accesible a moléculas aromáticas pequeñas como pueden ser el pireno, las porfirinas, y sus derivados, etc., mediante apilamiento π - π [48]. Che et al. [62] mostraron que las proteínas podían ser inmovilizadas en la superficie de SWNTs funcionalizados con derivados del pireno. El DNA monohebra también se ha utilizado ampliamente para solubilizar a los SWNTs mediante apilamiento π - π entre su superficie y las unidades aromáticas de las bases del DNA; sin embargo, esta aproximación resulta inconveniente en algunos casos, dado que el DNA puede ser destruido mediante la acción de nucleasas presentes en ambientes biológicos [48, y referencias ahí citadas]. Por otro

lado, Nakayama-Ratchford et al. [63] demostraron que cadenas de PEG con terminaciones de fluoresceína (FITC) eran capaces de solubilizar a los SWNTs a través del dominio aromático de FITC unido mediante apilamiento π - π en su superficie. Diversas moléculas anfifílicas también pueden ser utilizadas para la solubilización de SWNTs en medios acuosos: los dominios hidrofóbicos se adhieren a la superficie de los SWNTs mediante fuerzas de Van der Waals y efectos hidrofóbicos. Los tensoactivos, como el dodecil-sulfato de sodio (SDS) y Tritón X-100, también se han utilizado para suspender SWNTs en agua. Sin embargo, los tensoactivos deben estar presentes en cantidades muy altas sobre los SWNTs (con el fin de mantener estable su estado de dispersión), lo cual resulta inconveniente en ambientes biológicos dado que pueden causar lisis de membranas celulares y desnaturalizar a las proteínas [48, y referencias ahí citadas].

La funcionalización no-covalente de SWNTs también se ha podido realizar mediante diversos fosfolípidos PEGilados (PL-PEG), con el fin de aumentar su solubilidad y conferirles múltiples funcionalidades. Los fosfolípidos son el componente principal de las membranas celulares, por lo que su uso en sistemas biológicos no representa un peligro evidente. Al utilizar PL-PEG, las dos cadenas hidrocarbonadas de los lípidos se anclan fuertemente a la superficie de los SWNTs, mientras que la cadena hidrofílica del PEG les confiere hidrosolubilidad y biocompatibilidad. Los SWNTs PEGilados preparados por este método son altamente estables en varias disoluciones biológicas como el suero sin requerir grandes cantidades de PL-PEG. Las longitudes y estructuras de PL-PEG se pueden modular dependiendo del objetivo particular. Los SWNTs PEGilados pueden ser utilizados para la unión a moléculas biológicas empleando grupos funcionales como las aminas en el extremo del PEG [48, y referencias ahí citadas]. Mediante esta estrategia de funcionalización, se han obtenido SWNTs que han encontrado uso en aplicaciones biomédicas como biosensores, imagenología y transporte de fármacos *in vitro* e *in vivo* [60, y referencias ahí citadas].

Un tipo de funcionalización no-covalente de SWNTs de especial interés para el presente estudio consiste en el uso porfirinas y sus derivados. Las porfirinas (cuya estructura y propiedades se revisarán más a fondo más adelante) son moléculas pequeñas aromáticas con características ópticas, físicas, químicas y biológicas únicas. La funcionalización no-covalente de los SWNTs mediante porfirinas se basa en las interacciones π - π entre ambas especies moleculares. Los SWNTs poseen una estructura rica en electrones π altamente deslocalizados,

por lo que su superficie puede ser funcionalizada a través de interacciones π - π con compuestos que contienen estructuras ricas en π -electrones [64].

Las ventajas del uso de porfirinas para la funcionalización de SWNTs son múltiples. En primera instancia, se puede decir que el proceso de la funcionalización es relativamente sencillo; de modo que no se requiere de métodos de síntesis complicados, costosos y contaminantes. Además de esto, se pueden mencionar los siguientes atributos. Las porfirinas pueden ser naturales o sintéticas; las sintéticas son muy fáciles de preparar, como las *meso*-tetrafenilporfirinas (TPPs) y sus complejos metálicos [65], mientras que las naturales son relativamente fáciles de obtener; por lo que no se requiere un exceso de recursos para su disponibilidad. La diversidad de especies porfirínicas es muy vasta, resultando en una gran variedad de estructuras y tamaños moleculares, posibles metalaciones, así como grupos funcionales útiles para posibilitar la interacción de los SWNTs funcionalizados con diferentes moléculas y conferir un determinado comportamiento en condiciones específicas. Las porfirinas son altamente estables, contribuyendo a una mayor estabilidad de los complejos obtenidos al emplearlas para la funcionalización de SWNTs. Las porfirinas son capaces de formar autoensambles moleculares, lo cual es altamente conveniente para producir una cobertura extensa sobre la superficie de los SWNTs y una geometría de arreglo bien definida. Adicionalmente, los SWNTs son aceptores de electrones, mientras que las porfirinas actúan como donadores [66], lo cual resulta conveniente para la posibilidad de obtención de nanomateriales híbridos útiles para la construcción de dispositivos optoelectrónicos, sistemas colectores de energía y biosensores.

En algunos estudios previos se ha logrado la funcionalización de SWNTs mediante porfirinas de ligando libre y metaloporfirinas en medios orgánicos y acuosos [64, y referencias ahí citadas]. Por ejemplo, Chen y Collier [67] emplearon *meso*-(tetrakis-4-sulfonatofenil)porfina para funcionalizar SWNTs, obteniendo complejos estables y solubles en medios acuosos. La caracterización microscópica de los complejos se realizó mediante AFM, lamentablemente impidiendo ver los detalles del arreglo. En otro estudio, realizado por Hasobe et al. [68] se utilizó la 5,15-bis(3,5-di-*tert*-butilfenil)porfina para funcionalizar SWNTs, obteniendo nanomateriales híbridos estables en tetrahidrofurano acidificado. En este caso, la caracterización microscópica de los complejos se realizó mediante TEM, produciendo imágenes poco detalladas en cuanto a la geometría de arreglo de las porfirinas sobre los nanotubos. Rahman et al. [64] funcionalizaron SWNTs mediante *meso*-tetrafenilporfinas de

ligando libre (H_2TPP) y su complejo metálico con zinc ($ZnTPP$), produciendo híbridos, estables en disolución con DMF por varias semanas. La caracterización microscópica empleó las técnicas de TEM y AFM (Figuras 9a y b), que, nuevamente, generaron imágenes con resoluciones inadecuadas para analizar en detalle la interacción y la geometría de arreglo. De forma similar, Guldi et al. [66] llevaron a cabo la funcionalización de SWNTs mediante 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfina para producir híbridos estables, en que las porfirinas actúan como donadores y los SWNTs como aceptores de electrones. Las imágenes obtenidas del análisis de los complejos resultantes mediante TEM y AFM (Figuras 9c y d, respectivamente) sugirieron la adsorción exitosa de las porfirinas sobre los SWNTs, visualizadas mediante TEM como “objetos redondos oscuros”, mientras que el AFM indicó un efecto de dispersión de los SWNTs, sin permitir la observación de la cobertura porfirínica.

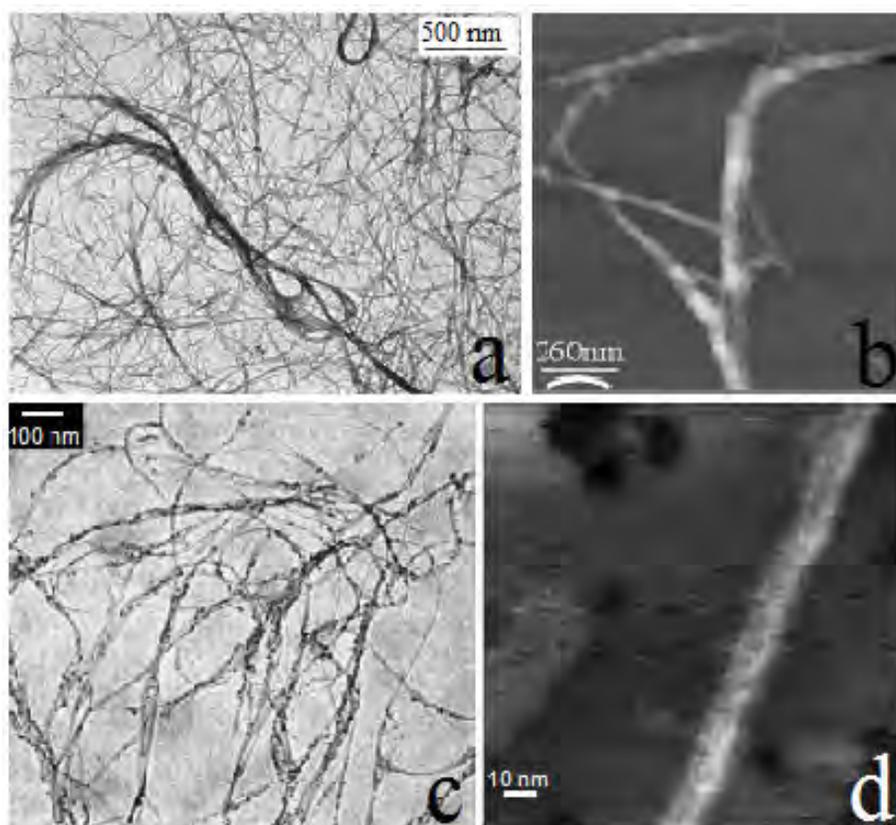


Figura 9. Imágenes de SWNTs funcionalizados mediante porfirinas. (a) y (b) son imágenes TEM y AFM (respectivamente) de híbridos de SWNTs con $ZnTPP$ (Tomado de: Rahman et al., 2006 [64]). (c) y (d) son imágenes de TEM y AFM (respectivamente) de híbridos de SWNTs con 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tris(4-sulfonatofenil)porfina (Tomado de: Guldi et al., 2005 [66]). En ninguna de las imágenes presentadas se visualiza en detalle la geometría de arreglo de porfirinas sobre los SWNTs.

De todo lo anterior es evidente que, a pesar de los avances sustanciales en la funcionalización de los SWNTs mediante porfirinas y la obtención de nanomateriales híbridos, hace falta una caracterización detallada de los sistemas producidos, especialmente mediante técnicas de microscopía, que permitan conocer los detalles de las interacciones entre ambas especies moleculares (un aspecto crucial para lograr un mayor control sobre el sistema de interés y sus efectos en la aplicación deseada). Las técnicas de microscopía disponibles a la fecha que producen una mejor resolución son la electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y la de barrido de efecto túnel (STM). En cuanto a la HR-TEM, la resolución que se puede lograr es altísima; sin embargo, la desventaja principal es que la intensidad del haz de electrones necesaria para alcanzar tal resolución es muy elevada, y, aunque los SWNTs permanecen intactos, ocurre la destrucción de las moléculas porfirínicas (dejando únicamente sus cenizas). Por otro lado, la transmisión del haz de electrones a través del material depositado causa que éste se visualice como “transparente”, de modo que la imagen obtenida ilustra una sobreposición del mismo (en lugar de su superficie). Con todo lo anterior, se vuelve evidente que HR-TEM puede indicar la presencia o ausencia de las porfirinas sobre los SWNTs, y proveer un panorama muy general sobre la densidad de la cobertura, pero difícilmente puede revelar detalles acerca de la geometría de arreglo. En cuanto a la técnica de STM (que se revisará en detalle más adelante), presenta las ventajas de no ser destructiva para las moléculas porfirínicas, permitir visualizar la superficie de la muestra en lugar de una sobreposición de varias de sus capas, y trabajar con un soporte homogéneo como el grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) (que, además, posee una estructura altamente afín a los SWNTs; permitiendo inmovilizar ligeramente a los SWNTs), u oro cristalino (Au(111)). Sin embargo, aunque en un caso ideal puede permitir la obtención de imágenes a resolución atómica, en el caso de complejos formados por porfirinas y SWNTs esta tarea se complica significativamente, puesto que ante la acción de la corriente de túnel (I_T) del microscopio ambas especies moleculares son altamente móviles con respecto al soporte, la punta y una con la otra [69].

1.2.2.6 Aplicaciones biológicas

1.2.2.6.1 Transporte de moléculas en sistemas biológicos

Dado que todos los átomos de los SWNTs se encuentran en su superficie, poseen un área superficial muy extensa ($1,300 \text{ m}^2/\text{g}$); permitiendo que sus paredes laterales sean capaces

de transportar grandes cantidades de moléculas [48]. Esto los hace interesantes y valiosos candidatos para aplicaciones como el transporte de biomoléculas y fármacos. Los SWNTs funcionalizados adecuadamente son capaces de penetrar en las células mediante endocitosis sin causar un evidente efecto citotóxico [70], permaneciendo químicamente estables en ambientes biológicos. Por ejemplo, Kam y Dai [71] prepararon híbridos mediante la adsorción de diversas proteínas, entre ellas la albúmina sérica humana (HSA), albúmina sérica bovina (BSA) y citocromo *c* (*citc*) (marcados con fluoresceína) sobre las paredes laterales de SWNTs oxidados mediante ácido nítrico. Se observó una entrada exitosa de los híbridos proteínas-SWNTs en varias líneas celulares de mamíferos. Como se ejemplifica en la Figura 10, los híbridos HSA-SWNTs se internalizaron exitosamente en células HeLa (Figura 10a), y los híbridos *citc*-SWNTs en células HL60 (Figura 10b). Dentro del citoplasma, los híbridos fueron capaces de realizar funciones biológicas, como la inducción de la apoptosis mediante el *citc* en híbridos *citc*-SWNTs; comprobando posibles aplicaciones en transporte de biomoléculas. Los SWNTs funcionalizados son capaces de salir del interior de las células mediante exocitosis [48,72].

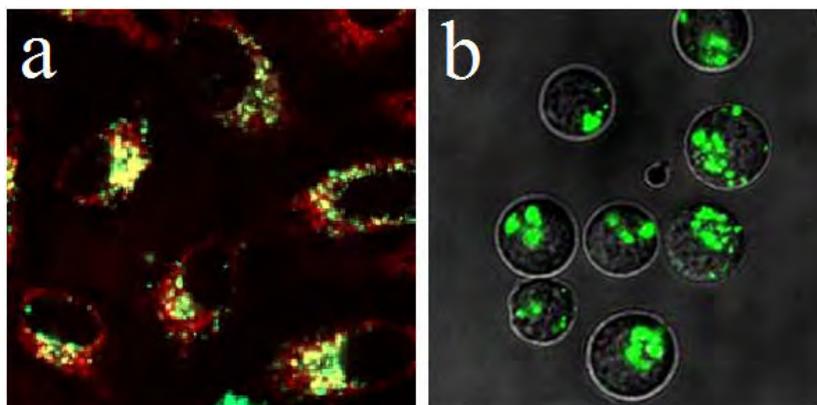


Figura 10. Imágenes de microscopía confocal de: (a) células HeLa incubadas con HSA-SWNTs, y (b) células HL60 incubadas con *citc*-SWNTs; mostrando una fluorescencia en el interior de las células y comprobando la endocitosis de los híbridos. Adicionalmente, las células HeLa se incubaron en presencia de FM 4-64, un marcador de endosomas, por lo que la fluorescencia de color amarillo en (a) indica colocalización de los híbridos y las vesículas endosomales (Tomado de: Kam et al., 2005 [71]).

El principal interés en el uso de SWNTs para transporte de moléculas en sistemas biológicos se debe a la posibilidad de aumentar la especificidad de la molécula transportada hacia su sitio blanco. Esto es de importancia fundamental en aplicaciones terapéuticas, donde los SWNTs podrían ser de gran utilidad en el transporte de fármacos para tratamiento de enfermedades infecciosas, cáncer, etc. Las moléculas de fármacos pueden unirse a los SWNTs

covalente o no-covalentemente para su transporte *in vitro* o *in vivo*. Por ejemplo, se ha demostrado que SWNTs modificados covalentemente con platino (IV) pueden entrar en células cancerosas, liberándose como platino (II) en un ambiente de pH reductor, destruyendo a las células malignas. Cuando el platino (IV) se encuentra unido a los SWNTs, su citotoxicidad aumenta cien veces [73]. También se ha demostrado que la doxorubicina (fármaco quimioterapéutico) puede unirse no-covalentemente en altas cantidades a la superficie de SWNTs PEGilados. La unión/descarga de fármaco es pH-dependiente, siendo favorecida en microambientes tumorales con pH ácido [60]. En otro estudio se demostró que SWNTs funcionalizados con estreptavidina (una molécula que se utiliza en terapias contra el cáncer) pudieron ser internalizados en células de leucemia promielocítica (HL60) y células T humanas por vía de endocitosis [75]. Liu et al. lograron unir el fármaco quimioterapéutico Paclitaxel (PTX) a SWNTs ramificados funcionalizados con PEG mediante un enlace éster [76], demostrando que el híbrido SWNT-PTX exhibe una eficacia mejorada en comparación con el fármaco Taxol® en un modelo de cáncer de mama. Otro ejemplo interesante es el estudio de Pantarotto et al. [77] en que los SWNTs funcionalizados covalentemente mediante una proteína viral VP1 de la fiebre aftosa (FMDV) causaron una intensa inmunogenicidad y respuesta de anticuerpos hacia la proteína, mientras que ninguna respuesta inmune se produjo en contra de los SWNTs en sí; sugiriendo complejos semejantes podrían ser de gran utilidad para la elaboración de vacunas. Adicionalmente, algunos trabajos han demostrado la posibilidad de utilizar a los SWNTs para transporte de genes en células de mamíferos, donde el material genético transportado probó conservar su capacidad de ser utilizado para la expresión proteica [78]. Además de fármacos, proteínas y genes, los SWNTs pueden transportar moléculas grandes. Por ejemplo, Zhang et al. [79] lograron conjugar SWNTs con RNA de transferencia pequeño (siRNA), causando la expresión de una transcriptasa reversa de la telomerasa (TERT), para finalmente producir un complejo TERT-siRNA:SWNT, que fue capaz de entrar en tres líneas celulares tumorales, silenciar la expresión del gen blanco, inhibir la proliferación celular, y promover la senescencia celular.

1.2.2.6.2 Biosensores

Partiendo de que todos los átomos de los SWNTs se encuentran en la superficie, sus propiedades eléctricas son extremadamente sensibles a transferencia de cargas superficiales y

cambios en el ambiente en que se encuentran. Por esta alta sensibilidad, las interacciones covalentes, no-covalentes y fuerzas de Van der Waals inducen cambios notables en sus propiedades electrónicas y estados de densidad local [80]. Lo anterior puede ser utilizado para detectar reacciones biológicas y servir en aplicaciones como diagnóstico clínico y monitoreo ambiental. Un ejemplo interesante en este ámbito es el estudio realizado por Chen et al. [81], en que se demostró la detección *in vitro* del anticuerpo monoclonal 10E3 para el autoantígeno humano U1A (una proteína de 33 kDa que constituye un blanco prototípico para la respuesta inmune en pacientes con lupus eritematoso y enfermedad mixta de tejido conjuntivo). La detección se logró mediante un biosensor basado en SWNTs funcionalizados no-covalentemente con un surfactante y un copolímero de óxido de propileno (usados para prevenir la unión inespecífica de proteínas como HSA, BSA, inmunoglobulina G (IgG), etc.), conjugados con U1A recombinante. 10E3 fue capaz de reconocer selectivamente a U1A, comprobando que los SWNTs pueden ser utilizados en la detección de interacciones importantes de antígenos con anticuerpos. Por otro lado, actualmente se trabaja intensamente en el uso de SWNTs para el desarrollo de biosensores electroquímicos. Esto incluye electrodos enzimáticos (como oxidasas y deshidrogenasas) basados en la oxidación acelerada de NADH o peróxido de hidrógeno y el uso de SWNTs para lograr una transferencia de electrones eficiente a los centros redox de las enzimas; y dispositivos de bioafinidad (especialmente biosensores para DNA, para su uso en la detección rápida, sencilla y económica en enfermedades genéticas e infecciosas) basados en una detección sensible del producto de un marcador enzimático empleando SWNTs como plataforma de soporte [82]. Por ejemplo, Xu et al. [83] reportaron un biosensor para peróxido de hidrógeno, construido por la inmovilización de peroxidasa de rábano (HRP) y azul de metileno (MB) sobre un electrodo recubierto con SWNTs, donde el MB actuó como acarreador de electrones entre la enzima y la superficie del electrodo y la detección del peróxido de hidrógeno fue altamente sensible.

1.2.2.6.3 Imagenología

Las propiedades ópticas intrínsecas de los SWNTs han generado un profundo interés en su uso como sondas ópticas. Gracias a su estructura unidimensional única, los SWNTs exhiben una dispersión Raman intensa, una absorción óptica alta, y una fotoluminiscencia en infrarrojo cercano (NIR) (por lo que no son bloqueados por tejidos biológicos y se pueden usar como

sensores que transmiten información desde el interior del cuerpo). Dichas propiedades les confieren la posibilidad de ser utilizados en la imagenología *in vivo* e *in vitro* de sistemas biológicos. En este ámbito, gracias a la fotoluminiscencia intrínseca de los SWNTs ante el NIR, se ha logrado documentar su endo- y exocitosis en células NIH-3T3 en tiempo real [72]. Su dispersión Raman de resonancia (que les permite ser distinguidos del fondo espectral) les ha permitido ser detectados en células de hígado y en cortes de tejido, aprovechando sus picos característicos prominentes en la zona del movimiento radial de los átomos (RBM) y la banda G. Recientemente, se han empleado SWNTs conjugados con Gd^{3+} en imagenología de resonancia magnética (MRI), aumentando el contraste de las imágenes obtenidas y sugiriendo un posible uso en aplicaciones clínicas [84].

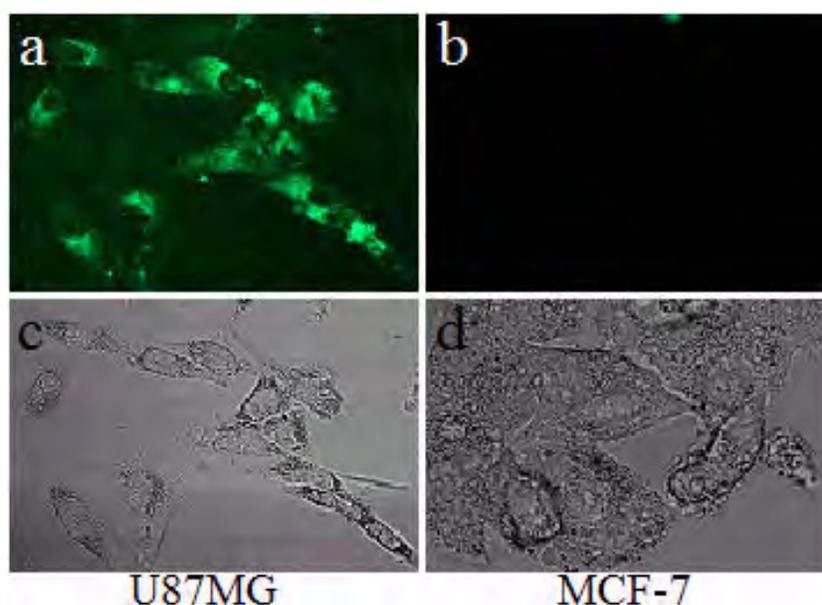


Figura 11. Imágenes de microscopía confocal de: células U87MG (a y b), MCF-7 (b y e). Se observa una fluorescencia intensa en las células U87MG por el reconocimiento específico de la integrina $\alpha_v\beta_3$ en la membrana celular de las células U87MG por su anticuerpo monoclonal presente en el híbrido SWNT-PEG-mAb (Tomado de: Ou et al., 2009 [85]).

Otro ejemplo interesante en el ámbito de la imagenología es el estudio realizado por Ou et al. [85] en que se preparó un híbrido basado en SWNTs funcionalizados con PL-PEG y anticuerpos monoclonales (mAb) para la integrina $\alpha_v\beta_3$ marcados mediante fluoresceína. Esta integrina juega un papel central en la angiogénesis y metástasis de células tumorales. La eficiencia de los híbridos obtenidos (SWNT-PEG-mAb) se probó en un estudio *in vitro*, incubándolo con células U87MG $\alpha_v\beta_3$ integrina-positivas y células MCF-7 $\alpha_v\beta_3$ integrina-

negativas. Los resultados de microscopía confocal (Figura 11) indicaron una fluorescencia muy intensa en células U87MG (Figura 11a), mientras que ninguna fluorescencia se observó para células MCF-7 (Figura 11b); indicando una alta especificidad del híbrido hacia las células U87MG mediante el reconocimiento específico de la integrina $\alpha_v\beta_3$ presente en la membrana celular por el anticuerpo monoclonal para esta molécula. Este estudio comprueba nuevamente la posibilidad de uso de SWNTs funcionalizados adecuadamente para aplicaciones, tanto de imagenología como también el transporte de fármacos (puesto que los híbridos obtenidos también podrían ser conjugados con fármacos para la destrucción de tumores).

1.2.2.6.4 Ingeniería de tejidos

El campo de ingeniería de tejidos y medicina regenerativa requieren del desarrollo de materiales con propiedades mecánicas y bioactivas superiores a las de los disponibles actualmente. Por ejemplo, aunque los implantes y dispositivos basados en partículas metálicas y cerámicas presentan la gran ventaja de ser capaces de sustentar grandes cargas funcionales, también exhiben limitantes como su potencial de corrosión y fatiga, así como una bioactividad baja, resultando en un gran interés en la incorporación de nanomateriales como agentes de refuerzo. En este ámbito, los SWNTs han demostrado ser capaces de mejorar las propiedades mecánicas y estructurales de tales materiales, sirviendo como soporte estructural, guiando el crecimiento celular, transportando nutrientes y productos de desecho, y otras funciones esenciales para la regeneración de tejidos. Por ejemplo, el uso de una pequeña cantidad de SWNTs en una matriz de polipropileno fumarato (PPF, un poliéster biodegradable y biocompatible) demostró aumentar significativamente las propiedades compresivas y flexurales de este material [86]. Otros estudios han demostrado que el uso de cantidades no tóxicas de SWNTs en andamios poliméricos promueve la adhesión y proliferación celulares, y puede inducir propiedades bioactivas de los andamios [48, y referencias ahí citadas]. También se han reportado varios casos en que los SWNTs podían servir como plataformas biocompatibles para crecimiento y diferenciación neuronal, y dirigir la formación de tejido óseo [51]. Por otro lado, la adición de SWNTs funcionalizados mediante aminoácidos o proteínas a implantes artificiales ha probado reducir su rechazo por el cuerpo. Asimismo, por su gran fuerza de tensión, los SWNTs rellenos de calcio y acomodados a manera de tejido óseo, se han propuesto como posibles candidatos como sustitutos de hueso [87, y referencias

ahí citadas]. Otras aplicaciones en el ámbito de ingeniería de tejidos incluyen el monitoreo y marcaje celular, así como la detección y dirección del comportamiento celular [51].

Todas las aplicaciones biológicas de los SWNTs antes revisadas constituyen sólo una pequeña fracción de los múltiples ejemplos existentes. Sin embargo, a pesar de los avances realizados, aún existe una gran brecha entre los estudios aislados y una aplicabilidad a nivel clínico o comercial. Antes de cruzar esta brecha, hace falta atender aspectos importantes como la permanencia y eliminación de los SWNTs del organismo, efectos a largo plazo, así como la reproducibilidad tanto del sistema de interés basado en SWNTs como de su papel en una aplicación en particular.

1.2.3 Fullerenos (0D)

1.2.3.1 Descubrimiento

En 1985, un grupo de científicos encabezado por Kroto intentaron simular las condiciones bajo las cuales el carbono se nuclea en una atmósfera de estrellas rojas gigantes [88]. En este experimento, la superficie de grafito sólido se vaporizó por irradiación con láser para formar un plasma con átomos e iones libres. Dicho plasma se enfrió mediante colisión con átomos de helio, resultando en la formación de cúmulos de varios átomos de carbono. Cuando los cúmulos se examinaron mediante un espectrómetro de masas, se encontró que estaban formados por partículas de 70 y 60 átomos de carbono, predominando los últimos. Estas moléculas se denominaron “fulerenos”, en honor al arquitecto Richard Buckminster Fuller, que en 1967 había creado un domo con la misma forma. Los fullerenos generaron tanto interés científico, que sus descubridores se hicieron acreedores al Premio Nobel en Química en 1996. Posteriormente, se encontró que los fullerenos también se encontraban en polvo interestelar así como en algunas formaciones geológicas en la Tierra, aunque solamente en un margen de ppm (partes por millón), en regiones como Rusia, Nueva Zelanda y Canadá [89, y referencias ahí citadas].

1.2.3.2 Estructura

Los fullerenos son moléculas en forma de una jaula cerrada de carbonos. El más pequeño y abundante es el fullereno Buckminster (C_{60}) con 60 átomos de carbono arreglados en

una estructura esférica de unos 7 Å en diámetro interno y 10 Å en diámetro externo. La forma de esta molécula se conoce como icosaedro truncado, similar a una pelota de fútbol, conteniendo 12 pentágonos y 20 hexágonos. Los fullerenos cumplen con el teorema de Euler, según el cual si se construye una estructura cerrada de hexágonos y pentágonos, debe contener exactamente 12 pentágonos. Según este teorema, el fullereno estable más pequeño es C_{60} , que carece de pentágonos vecinos. La molécula, además, es altamente simétrica. Los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , donde cada átomo se encuentra unido a otros tres adyacentes. Las longitudes de enlace en el fullereno son de 1.45 Å entre C_5-C_5 (semejantes a enlaces sencillos) en los pentágonos, y 1.40 Å entre C_5-C_6 (semejantes a enlaces dobles) en los hexágonos. Los ángulos de los enlaces son de 120° en el plano xy , por lo que al igual que en el grafeno, existe una nube de electrones π deslocalizados. Estos electrones estabilizan a la estructura resultante por resonancia [89, y referencias ahí citadas].

Además de C_{60} , existen fullerenos que pueden tener entre 20 y 980 átomos de carbono, produciendo diversas estructuras como por ejemplo C_{20} , C_{30} , C_{40} , C_{50} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{76} , C_{80} , C_{120} , C_{240} , C_{540} , C_{980} , etc. (Figura 12). Sin embargo, al añadir o remover hexágonos de la estructura básica de un C_{60} , las moléculas pierden su forma esférica. Por ejemplo el C_{70} , que contiene 25 hexágonos, es más semejante a una pelota de fútbol americano. Los fullerenos más grandes adoptan una estructura pentagonal. La pérdida de la esfericidad conlleva a la pérdida de estabilidad, de forma que el C_{60} (el más esférico) resulta el más estable [89, y referencias ahí citadas].

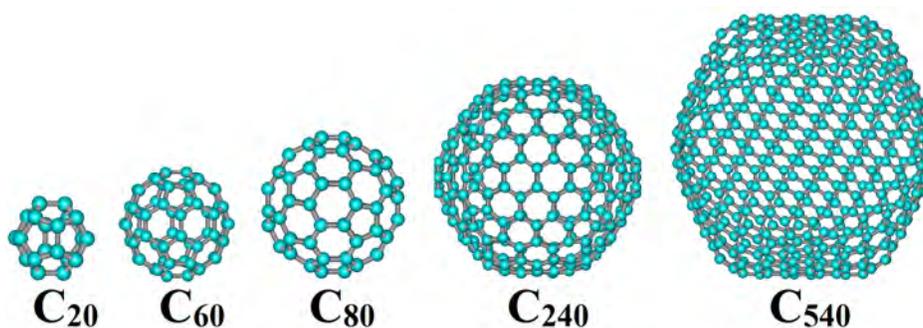


Figura 12. Modelos de distintos tipos de fullerenos: C_{20} , C_{60} , C_{80} , C_{240} , y C_{540} . La mayor esfericidad se presenta en la molécula de C_{60} .

En el presente estudio se trabajó con fullereno C_{60} . Esta nanopartícula se considera un material de carbono cerodimensional (0D) debido a que es un sistema cerrado, plegado sobre sí

mismo produciendo una gran curvatura, y muy confinado en su interior. Dado que el diámetro del C_{60} es menor a 1 nm, ninguna de las dimensiones x , y ó z es significativa.

1.2.3.4 Propiedades

En cuanto a las propiedades del C_{60} se puede mencionar lo siguiente. C_{60} es una molécula altamente estable, pudiendo mantenerse intacta a temperatura y presión elevadas. Su sublimación ocurre cerca de los 530 °C. Su interior hueco le confiere la posibilidad de transportar átomos o moléculas pequeñas. C_{60} es, además, altamente simétrico, de forma que se pueden encontrar 120 diferentes operaciones de simetría. Químicamente, la molécula de C_{60} es muy electronegativa y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. Además, C_{60} es fotosensible, cambiando sus propiedades al ser irradiado con luz. Aunque C_{60} es una molécula aromática, no exhibe superaromaticidad. Esto quiere decir que los electrones en los anillos hexagonales no se deslocalizan a lo largo de toda la molécula. Por esta razón, su reactividad química es relativamente baja, lo cual se puede resolver a través de su modificación mediante diversos grupos funcionales para formar derivados de C_{60} . A pesar de ser altamente estable, C_{60} no es totalmente inerte. A diferencia del grafeno, en C_{60} los enlaces con hibridación sp^2 deben sufrir una piramidalización con el fin de formar a la esfera, produciendo una tensión angular que incrementa la reactividad. En caso de que se necesite aumentar la estabilidad de C_{60} , una reacción frecuente consiste en la adición electrofílica a los dobles enlaces que resulta en el cambio de la hibridación sp^2 a sp^3 , reduciendo la tensión angular. La solubilidad de C_{60} es extremadamente baja en la mayoría de los disolventes, a excepción de disolventes orgánicos aromáticos como el tolueno y el benceno, con solubilidades respectivas de 3.2 mg/ml y 1.8 mg/ml [90,91, y referencias ahí citadas].

1.2.3.5 Métodos de obtención

La técnica más ampliamente utilizada para la producción de fulerenos es el método Krätschmer-Huffman. Este método consiste en evaporar varillas de grafito en un proceso de descarga de arco en una cámara de cristal. Brevemente, en una cámara de vacío, dos varillas de grafito de alta pureza se conectan a fuentes de corriente de alta intensidad mediante electrodos de cobre. La cámara se vacía hasta los 10^{-3} Torr, y enseguida se vuelve a llenar con helio puro hasta llegar a una presión de aproximadamente 150-250 Torr. Las varillas se colocan de tal

forma que casi se tocan, y se inicia la vaporización al pasar corrientes altas a través de ellas. Por ejemplo, para una producción eficiente de fulerenos, para varillas de 6.25 mm de diámetro se utilizan corrientes de 100 a 200 nA, que se van consumiendo a aproximadamente 10 mm/min. La vaporización produce un humo en la zona entre las varillas de grafito, y se transporta por convección hacia una superficie interna de la cámara (enfriada mediante flujo de agua), donde se colecta el hollín. El hollín se recolecta mediante una brocha rígida. El material recolectado contiene principalmente al fulereno C_{60} , y otras especies de fulerenos más grandes en menor abundancia [92,93, y referencias ahí citadas]. Este método no es escalable, por lo que difícilmente se puede emplear en la producción comercial de fulerenos.

Otro método de obtención de fulerenos es la ablación de láser. El método consiste en la vaporización por láser pulsado de CO_2 de varillas de grafito en un reactor, en una atmósfera inerte (por lo general el argón). Los fulerenos se forman cuando el carbón vaporizado se deposita y condensa en forma de aglomerados sobre un ánodo de cobre. La ablación de láser fue el método original de obtención de fulerenos, desarrollado por el grupo de Kroto [88]. Sin embargo, el rendimiento inicial fue muy bajo con este método, dado que se realizaba a temperatura ambiente que no permitía la formación de estructuras cerradas para formar los fulerenos. El uso de temperaturas más elevadas (aproximadamente 1200 °C) resultó en una producción más eficiente de C_{60} y otras especies más grandes de fulerenos, al permitir tiempo suficiente para el rearrreglo de los cúmulos de carbono para formar estructuras cerradas y estables [93, y referencias ahí citadas].

Un método menos utilizado para la producción de fulerenos es la combustión (pirólisis) de hidrocarburos, como benceno o acetileno, en flamas de flujo laminar. Este método produce menores cantidades de fulerenos que la descarga de arco y la ablación de láser; sin embargo, ofrece las ventajas de la posibilidad de realizar el proceso de forma continua (conveniente para la producción comercial de fulerenos), y la capacidad de controlar el tamaño de los fulerenos modulando las propiedades de flama [93, y referencias ahí citadas].

Finalmente, el fulereno C_{60} se aísla del hollín y se purifica mediante métodos como la extracción mediante benceno o tolueno (seguida de baño ultrasónico por 30 a 60 min) para remover productos carbonados insolubles. Después de este paso, aún quedan pequeñas cantidades de C_{70} , fulerenos más grandes e hidrocarburos de bajo peso molecular. Estos se remueven al evaporar la mezcla tolueno-fulerenos, y lavar el sólido resultante con dietiléter para remover los hidrocarburos (los fulerenos son insolubles en este disolvente). Así, el

producto únicamente contiene fulerenos de diferentes tamaños, que se separan mediante cromatografía en columna con alúmina neutral (Al_2O_3) como fase estacionaria y una mezcla de hexano:tolueno como eluyente. La banda más móvil de color violeta corresponde a C_{60} , y se distingue claramente en la columna; esta banda se eluye con tolueno. La banda roja corresponde a C_{70} , y una banda poco móvil corresponde a una mezcla de fulerenos más grandes como C_{76} , C_{84} , C_{90} y C_{94} [93].

Los fulerenos obtenidos se caracterizan mediante técnicas como la resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía de masas, espectroscopía óptica, etc. [93, y referencias ahí citadas].

1.2.3.6 Funcionalización

Por sus propiedades químicas y físicas únicas, desde su descubrimiento por el grupo de Kroto et al. en 1985, los fulerenos se han convertido en objetos de gran interés científico para diversas aplicaciones tecnológicas y biológicas. Sin embargo, la afinidad baja entre C_{60} prístinos (puros) y disolventes polares causa su agregación en medios acuosos, causando daño a membranas celulares aún a concentraciones muy bajas complicando su uso en sistemas biológicos [94]. Para resolver este problema, se han desarrollado diversas metodologías para aumentar la solubilidad de C_{60} en medios acuosos, dentro de las cuales destacan su encapsulamiento dentro de cargadores como las ciclodextrinas, calixarenos, polivinilpirrolidina, micelas y liposomas, así como su combinación con membranas lipídicas, y su funcionalización química. La modificación química se ha realizado mediante aminoácidos, grupos carboxilo y polihidroxilo, polímeros amfifílicos, etc. Los derivados resultantes demuestran una alta actividad química y una gran versatilidad de reacciones químicas, llevando a múltiples aplicaciones en la elaboración de materiales novedosos para uso biomédico [95, y referencias ahí citadas]. Por otro lado, se ha comprobado que, aunque los derivados hidrosolubles de los fulerenos no exhiben toxicidad aguda, se retienen por tiempos prolongados en el organismo, por lo que existe la preocupación acerca de sus efectos de toxicidad crónica [95]. Por estas razones, antes de desarrollar varias de las aplicaciones de los fulerenos, es de crucial importancia atender el problema de su biocompatibilidad, mediante modificación/funcionalización que, por un lado, impida su agregación en medios acuosos, pero por el otro admita tiempos de eliminación menos prolongados que en el caso de los derivados

hidrosolubles, con el fin de evitar efectos de toxicidad crónica. Además, se ha visto que la presencia de grupos funcionales grandes y en cantidades elevadas sobre la superficie esférica de C_{60} , influye en las propiedades de la molécula y puede disminuir su capacidad de interactuar con moléculas biológicas [94], por lo que el método de funcionalización, además, debe considerar el factor del tamaño y cantidad de las moléculas empleadas para este propósito.

1.2.3.7 Aplicaciones biológicas

Los fulerenos son estructuras estables, relativamente inertes, huecas y modificables de múltiples maneras. Estas propiedades ofrecen diversas posibilidades del empleo de fulerenos en aplicaciones biológicas y biomédicas como por ejemplo en diagnóstico, como agentes farmacológicos antivirales, antibacterianos y anticáncer, esponjas de radicales libres, sistemas colectores de energía, plataformas para inmovilización de enzimas y otras biomoléculas, etc. Cabe mencionar que algunas aplicaciones biológicas de los fulerenos requieren de modificación de su estructura nativa, por ejemplo mediante la funcionalización biológica o bien mediante la síntesis de derivados de fulerenos [89, y referencias ahí citadas]. A continuación se revisan algunos ejemplos de aplicaciones biológicas de los fulerenos.

1.2.3.7.1 Diagnóstico médico

La naturaleza de “jaula” de los fulerenos sugiere la posibilidad de transportar en su interior un átomo inestable, como por ejemplo un metal, formándose derivados como los endofulerenos o metalofulerenos. Tales derivados tienen la capacidad de aislar átomos o moléculas del ambiente, protegiéndolos contra la actividad química o enzimática dentro del cuerpo, y confiriéndoles una vida media más prolongada. Además, estos derivados son altamente estables, por lo que no ocurre liberación del metal que encierran [91,95] Por estas razones, los fulerenos y sus derivados tienen múltiples aplicaciones potenciales en el diagnóstico médico, por ejemplo como agentes de contraste en la MRI, agentes para imagenología por rayos X, así como agentes radiofarmacéuticos (tratamiento de distintas enfermedades por radiación) [95, y referencias ahí citadas]. En este contexto, los derivados de fulerenos conteniendo iones de gadolinio (Gd^{3+}) en su interior se han propuesto como agentes de contraste para mejorar la calidad de MRI. Esta aproximación fue utilizada por primera vez por Bolskar et al. [96] que emplearon metalofulerenos hidrosolubles (mediante la adición de

grupos carboxilo) conteniendo iones Gd^{3+} en su interior $\{\text{Gd}@C_{60}[\text{C}(\text{COOH})_2]_{10}\}$ como agentes de contraste para MRI altamente eficientes. Posteriormente, Sitharaman et al. [96] demostraron que el mismo derivado $\{\text{Gd}@C_{60}[\text{C}(\text{COOH})_2]_{10}\}$ podía ser utilizado para marcaje *ex vivo* y monitoreo no invasivo *in vivo* de casi cualquier célula de mamíferos mediante MRI.

1.2.3.7.2 Fotosensibilizadores

Otra aplicación médica potencial de C_{60} está relacionada con su propiedad de fotoexcitación. C_{60} puede ser excitado por fotoirradiación (mediante luz visible o ultravioleta) desde su estado basal hasta el estado $^1C_{60}$ (singulete), una especie de vida corta que rápidamente se convierte al estado $^3C_{60}$ (triplete). En presencia de oxígeno molecular, el estado $^3C_{60}$ decae nuevamente al estado basal transfiriendo su energía al O_2 y generando el $^1\text{O}_2$ oxígeno singulete, altamente citotóxico. Además, las especies $^1C_{60}$ y $^3C_{60}$ son excelentes aceptores de electrones y, en presencia de un donador en el medio (por ejemplo $\text{NADH} \rightarrow \text{NAD}^+, \text{H}^+$), pueden ser reducidos hasta $C_{60}^{\cdot-}$ por transferencia de electrones. Nuevamente, en presencia del oxígeno, este anión radical puede transferir un electrón al oxígeno molecular, produciendo el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) [98]. $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, que junto con el H_2O_2 se conocen como especies reactivas de oxígeno (ROS). El fulereno excitado puede ser reducido en condiciones biológicas. Además, el oxígeno singulete y el superóxido se conocen ser reactivos hacia el DNA [94]. Esta propiedad les confiere la potencial aplicación como fotosensibilizadores en terapia fotodinámica (PDT). Por otro lado, diversos derivados de los fulerenos, conjugados con diferentes grupos funcionales con afinidad biológica hacia proteínas y ácidos nucleicos, se están investigando para su actividad anticáncer. Por ejemplo, se han sintetizado C_{60} conjugados con acridina u oligonucleótidos complementarios, que interactúan con ácidos nucleicos con el objetivo de incrementar su citotoxicidad en células malignas y su selectividad hacia secuencias particulares [89,95, y referencias ahí citadas]. Liu et al. [99] demostraron el uso de C_{60} , conjugado con PEG y conteniendo iones Gd^{3+} , para PDT en combinación con MRI. Se encontró un efecto terapéutico significativo de la PDT sobre el tumor por la generación del ión superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ a partir del C_{60} tras irradiación por luz visible. La funcionalización mediante PEG ayudó a guiar al conjugado al sitio del tumor y acumularse ahí; efecto que se observó en las imágenes de MRI. Mroz et al. [100] investigaron la actividad fotodinámica de fulerenos modificados con grupos hidrofílicos

y catiónicos en contra de diversas líneas celulares cancerosas. Utilizaron sondas intracelulares para determinar si se producían ROS (en particular el peróxido de hidrógeno) en células incubadas con fulerenos e iluminadas con luz visible. En las células incubadas únicamente con las sondas se observó sólo una traza de fluorescencia, mientras que en las células incubadas con sondas en presencia de fulerenos modificados se produjo una fluorescencia intensa, distribuida uniformemente a través de las células. Esta fluorescencia indicó la producción de peróxido de hidrógeno durante la iluminación. Se concluyó que los derivados monocatiónicos de los fulerenos pueden ser fotosensibilizadores efectivos para la destrucción de células malignas por la rápida inducción de apoptosis después de la irradiación [100]. Este tipo de aproximaciones se han utilizado en varios estudios, empleando otros tipos de derivados de fulerenos funcionalizados, comprobando la posibilidad de utilizarlos para la destrucción de células malignas [91, y referencias ahí citadas]. Cabe mencionar que el uso de fulerenos y sus derivados como fotosensibilizadores puede ayudar no sólo a la destrucción de células cancerosas sino también de células microorganismos patógenos [91].

1.2.3.7.3 Antioxidantes

Mientras que al ser irradiados con luz visible o rayos ultravioleta (UV) en presencia de oxígeno molecular los fulerenos exhiben fotoexcitación, produciéndose diversos ROS, los fulerenos también pueden producir un efecto antioxidante. La propiedad antioxidante de los fulerenos se basa en el hecho de que contienen una gran cantidad de enlaces dobles y un bajo LUMO (orbital molecular no ocupado más bajo) que fácilmente puede capturar electrones, haciendo posible el ataque hacia especies de radicales libres. Por ejemplo, se ha reportado que hasta 34 radicales de metilo pueden ser capturados por una sola molécula de C_{60} . Así, los fulerenos actúan como “esponjas de radicales libres”. Otra gran ventaja de los fulerenos como antioxidantes es su capacidad de localizarse en compartimentos celulares donde ocurre la generación de radicales libres [95, y referencias ahí citadas]. Un ejemplo interesante es el estudio realizado por Gharbi et al. [101], en que se demostró que los radicales $CCl_3OO\cdot$, especies altamente reactivas que causan daño severo en el hígado a través de la peroxidación de lípidos de membranas celulares, se pueden unir en grandes cantidades a una sola molécula de C_{60} . Dicha unión de $CCl_3OO\cdot$ a C_{60} contrarrestan su efecto nocivo de forma dosis-dependiente. Además, algunos derivados hidrosolubles de C_{60} como el fulerenol, son capaces

de penetrar la membrana celular y localizarse preferencialmente en la mitocondria, protegiendo así a células como las neuronales y epiteliales, entre otras, de varias toxinas que causan daño apoptótico. Otro ejemplo es el estudio realizado por Monti et al. [102], en el cual se indujo la apoptosis en células mononucleares de sangre periférica (PBMCs) por acción de agentes que interfieren con el estado redox celular y el potencial de la membrana mitocondrial. Se encontró que los carboxifulerenos (otro tipo de derivados de C_{60}) tenían la capacidad de proteger a los PBMCs contra apoptosis preservando la integridad del potencial de la membrana mitocondrial. Los fulerenos también se pueden utilizar para proteger a las células contra daño por radiación ultravioleta de onda larga (UVA). Este tipo de radiación (320-400 nm) genera ROS que causan daño oxidativo y muerte celular en células epiteliales. Los derivados de fulerenos con polivinilpirrolidona [95,103] tienen la capacidad de contrarrestar tal efecto mediante la dismutación del superóxido, ofreciendo la posibilidad de integrarlos en diversos cosméticos para proteger la piel contra el estrés oxidativo por UVA. Adicionalmente, algunos derivados hidrosolubles de los fulerenos han probado tener antioxidante a través de la unión a radicales libres como el $O_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} y H_2O_2 , y la consecuente inhibición de la peroxidación de lípidos. Este efecto es de gran importancia para contrarrestar el daño oxidativo de los radicales libres sobre, por ejemplo, células neuronales, ofreciendo posibles tratamientos en enfermedades como el Parkinson [104].

1.2.3.7.4 Agentes antivirales

Gracias al tamaño de los fulerenos y su arquitectura molecular, otra posibilidad de aplicaciones biomédicas de los fulerenos y sus derivados es su uso como agentes antivirales. El virus de la inmunodeficiencia humana (HIV) es un ejemplo de virus contra el que los fulerenos tienen una potencial actividad. La proteasa específica del virus HIV-1 (HIV-P) representa un blanco importante para la terapia antiviral. Esta enzima es un homodímero, cuyo sitio activo consiste en una cavidad cilíndrica hidrofóbica de aproximadamente 1 nm, que contiene dos residuos de aspartato. Sijbesma et al. [105] supusieron que dado que la molécula de C_{60} tiene un diámetro similar al del sitio activo de la HIV-P (Figura 13a), existía la posibilidad de una interacción hidrofóbica intensa entre éste y derivados de C_{60} . Según análisis tanto teóricos como experimentales se encontró que, efectivamente, ocurría una inhibición de la HIV-P en presencia de C_{60} , confirmándose la actividad antiviral de derivados de fulerenos contra HIV-1

y HIV-2 [89]. Por ejemplo, se propuso que un derivado hidrosoluble de C_{60} unido a dos grupos de amonio (Figura 13b) podría ser una molécula ideal para inhibir a HIV-P mediante la unión en el sitio activo de HIV-P, y la consecuente interacción electrostática y de puentes de hidrógeno entre las cadenas laterales de este derivado con los grupos carboxilo de los residuos de aspartato (Figura 13c) [106].

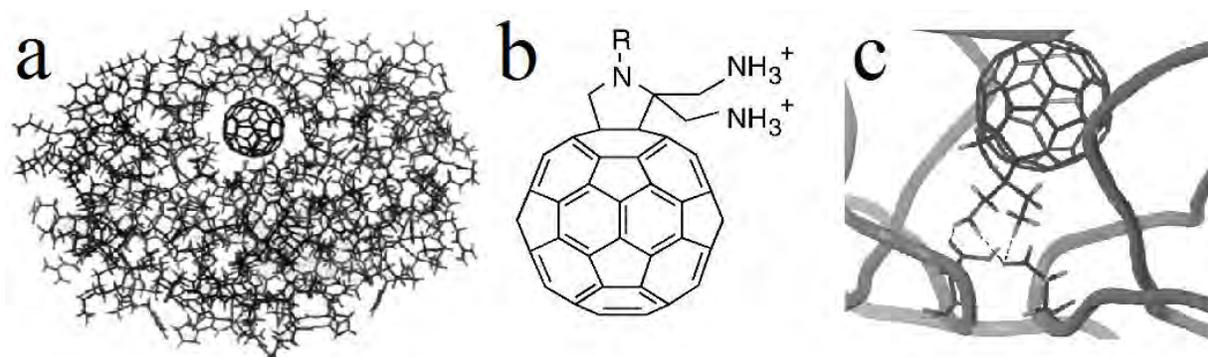


Figura 13. Modelos de: (a) acomodo de una molécula de C_{60} dentro del sitio activo de la HIV-proteasa (Tomado de Da Ros et al., 2001 [94]); (b) modificación de C_{60} mediante la adición de grupos de amonio, y (c) el mecanismo de inactivación de la proteasa de HIV mediante la interacción de C_{60} con los residuos de aspartato (Tomado de: Marcorin et al., 2000 [106]).

Por otro lado, se ha probado que los derivados no hidrosolubles de C_{60} tienen una actividad contra virus envueltos. Por ejemplo, la irradiación con luz visible durante 5 hrs de especies como el virus de bosque de Semliki (SFV) y el virus de la estomatitis vesicular (VSV) en presencia de C_{60} ha resultado en la inactivación de su capacidad infecciosa. Tal efecto se ha atribuido a la generación de oxígeno singulete [95, y referencias ahí citadas]. Adicionalmente, se ha encontrado que los derivados catiónicos, aniónicos y aminoacídicos de los fullerenos tienen la capacidad de inhibir la actividad de la transcriptasa reversa de HIV y la replicación del virus de la hepatitis C [107].

1.2.3.7.5 Transporte de fármacos

Uno de los objetivos más importantes de la bionanotecnología es el desarrollo de nanodispositivos para transporte de fármacos y genes. Los fullerenos constituyen nanopartículas ventajosas para tal aplicación debido a sus propiedades intrínsecas, y a la posibilidad de su modificación química. La adición de especies hidrofílicas puede permitir volverlos hidrosolubles y capaces de transportar fármacos y genes hacia el interior de las células [108].

En este contexto, se han desarrollado compuestos denominados “anfifulerenos”, basados en un núcleo de C_{60} con grupos funcionales hidrofóbicos e hidrofílicos que pueden autoensamblarse para formar estructuras supramoleculares referidas como “buckysomas”. Por ejemplo, el fullereno anfifílico AF-1 tiene la capacidad de formar una vesícula hidrofílica con un interior hueco, o una estructura sólida esférica con interior hidrofóbico denso; dependiendo de la temperatura durante el proceso del autoensamble. La formación de la vesícula puede ser de gran utilidad para encapsular moléculas hidrofóbicas y transportarlas a sitios específicos en el cuerpo [91, y referencias ahí citadas]. Tal aproximación se ha utilizado exitosamente para transportar el fármaco quimioterapéutico PTX, embebido en AF-1 (formando una nanoestructura llamada PEB; PTX embebido en buckysomas), evitando así el uso de disolventes no acuosos que con frecuencia producen efectos secundarios en el paciente. La capacidad de transporte del PTX empleando PEBs ha probado ser más elevada que la de Abraxane[®] (otro fármaco quimioterapéutico ampliamente utilizado), por lo que su eficiencia en el tratamiento del cáncer es aún mayor [91, y referencias ahí citadas]. En el contexto de transporte de genes, por ejemplo, se demostró que derivados hidrosolubles de fulerenos, funcionalizados con DNA, son capaces de entrar en células COS-1. Dentro de estas células, los fulerenos forman una especie de escudo que protege al DNA transportado de la degradación endosomal, ayudando a que éste llegue y se incorpore a los cromosomas, promoviendo la expresión génica [109].

1.2.3.7.6 Aplicaciones de C_{60} sobre soportes sólidos

La posibilidad de fijar fulerenos sobre superficie sólidas es un aspecto importante en el desarrollo de algunas aplicaciones biológicas de estas moléculas. Los fulerenos se pueden fijar sobre sustratos sólidos mediante adsorción o mediante enlaces covalentes. La superficie sólida puede consistir de óxidos inorgánicos (como cerámica, vidrio o cuarzo), polímeros orgánicos (como poliestireno, polipropileno, polihidroxietil metilacrilato, tetraftalato de polietileno, politetrafuloroetileno o nylon), ó una matriz carbonada (como el grafito). La primera superficie cubierta con fulerenos se obtuvo en 1994 por evaporación de una disolución de C_{60} en benceno, con el objetivo de inmovilizar materiales biológicos como células, biomoléculas, fármacos, moléculas aromáticas, sustancias alifáticas, etc. [110, y referencias ahí citadas].

Las superficies sólidas cubiertas con fulerenos se pueden utilizar como sustratos para cultivos celulares con el fin de facilitar su adhesión y crecimiento. Para este propósito, se aprovecha la estructura rica en electrones π de los fulerenos, para su modificación mediante adsorción de distintas moléculas (como pueden ser la poli-L-lisina, vibronectina, fibronectina o colágena) que favorezcan la adhesión de tipos celulares específicos como por ejemplo células epiteliales, fibroblastos, de células T, etc. Las células se cultivan sobre la superficie cubierta con fulerenos en un medio apropiado que contiene los factores necesarios para la proliferación y viabilidad celular, incluyendo nutrientes, hormonas, factores de crecimiento, antibióticos, componentes de matriz extracelular, etc., y se mantiene en las condiciones de temperatura y atmósfera adecuadas [110]. Un ejemplo interesante, es el estudio realizado por Grausova et al. [111], en que se depositó C_{60} sobre soportes de vidrio y se utilizó para cultivar células tipo osteoblastos MG63 en medio mínimo esencial. Se observó un crecimiento semejante (en cuanto a números y morfología celular) al que se obtiene en cultivos en sustratos estándar, sin causar efectos citotóxicos o genotóxicos [112, y referencias ahí citadas]. De forma similar, se han obtenido resultados exitosos de cultivo de células sobre sustratos de fulerenos inmovilizados sobre soportes poliméricos, metálicos o carbonados, en que, gracias a la estructura de los fulerenos se ha generado una arquitectura semejante a la matriz extracelular natural (sustrato fisiológico para la adhesión celular). Tal arquitectura, en presencia de oxígeno, promueve la adhesión celular mediante la adsorción de moléculas mediadoras de la adhesión contenidas en el medio de crecimiento o sintetizadas por las células cultivadas. Asimismo, en otro estudio [113] se generaron compósitos conteniendo C_{60} con átomos de titanio (un metal biocompatible, con frecuencia usado para la construcción de implantes de hueso) sobre un soporte sólido, en que se pudieron cultivar exitosamente células MG63, sin observarse efectos citotóxicos ni genotóxicos; por lo que se concluyó que este tipo de materiales se podían utilizar como sustratos para recubrimientos de implantes de hueso.

Como se describió, la iluminación de fulerenos mediante luz visible o ultravioleta en presencia de oxígeno resulta en la generación de ROS. Al adherir células o macromoléculas a una superficie cubierta con fulerenos, las especies reactivas generadas presentan probabilidad muy baja de atravesar la membrana celular y causar daño oxidativo en el interior de las células; sin embargo, ocurre una serie de reacciones oxidativas como peroxidaciones y cicloadiciones de oxígeno singulete (1O_2) a enlaces dobles C-C que resultan en un incremento de la permeabilidad de la membrana celular. La longitud de onda y la intensidad de la iluminación

pueden manipularse cuantitativamente con el fin de controlar los cambios en la permeabilidad. Tal control puede ser útil para analizar la composición de la membrana, contenido de colesterol, interacciones entre lipoproteínas de alta y baja densidad, y el efecto del daño oxidativo. El cultivo de células sobre superficies sólidas cubiertas con fulerenos fue útil para analizar el efecto fotodinámico de ROS sobre diversas líneas celulares. En este caso, se observó que tras una iluminación de C_{60} por 30 min, las células sanas como los fibroblastos embrionarios de pulmón humano se destruyeron más lentamente que las células malignas A-549 (de carcinoma de pulmón humano) y HeLa (derivadas de carcinoma cérvico-uterino) [110, y referencias ahí citadas]. Por otro lado, los cambios controlados en la permeabilidad celular pueden permitir la introducción de sustancias o vectores al interior de las células. Las células inmovilizadas sobre una superficie cubierta con fulerenos pueden cultivarse en presencia de las sustancias de interés, y posteriormente ser iluminadas en una atmósfera con oxígeno con el fin de inducir daño oxidativo e introducirlas al interior de las células. Por ejemplo, la porosidad de la membrana se puede manipular para acomodar la entrada de vectores, DNA para transfección, anticuerpos, proteínas, fármacos, etc. [110]. La inducción de daño oxidativo a membranas celulares también se puede utilizar para estudiar la interacción y efectos de diversas sustancias sobre el crecimiento y viabilidad celular. Tales sustancias se pueden incluir en el cultivo celular sobre la superficie cubierta con fulerenos, y al iluminar el cultivo en presencia de oxígeno y ocurrir el daño oxidativo causando la alteración de la membrana, analizar el efecto de la sustancia introducida sobre la viabilidad y crecimiento celular [110]. Una gran ventaja de las superficies sólidas cubiertas de fulerenos es la posibilidad de su reutilización. En este sentido, el sustrato puede ser limpiado de un cultivo celular previo empleando disolventes que no alteren la integridad de la arquitectura de los fulerenos inmovilizados [110].

Además del uso de fulerenos inmovilizados para cultivos celulares, estos sistemas se pueden emplear para otras aplicaciones como la elaboración de biosensores para moléculas como puede ser la glucosa. Por ejemplo, Lin y Shij [114] desarrollaron un biosensor electroquímico para la glucosa a partir de un complejo C_{60} con GOX inmovilizado sobre un electrodo de carbono vítreo con hexacianoferrato de cobalto(II). Este biosensor exhibió una actividad electrocatalítica eficiente hacia el peróxido de hidrógeno liberado, permitiendo la detección catódica de la glucosa. La corriente producida por la reducción de H_2O_2 por el hexacianoferrato de cobalto(II) fue proporcional a la concentración de glucosa en soluciones

acuosas. La detección fue altamente selectiva, de modo que otras especies moleculares fácilmente oxidables como el ácido úrico, ácido ascórbico, cisteína, tirosina, acetaminofen y galactosa, no interfirieron con el análisis. Este biosensor resultó altamente sensible y reproducible [114]. Aproximaciones similares se han realizado en la inmovilización de otras enzimas, anticuerpos y proteínas para la detección de diversas especies moleculares biológicas. Algunos ejemplos incluyen C₆₀-catalasa, C₆₀-ureasa, C₆₀-lipasa, C₆₀-anti-IgG, C₆₀-heparina, C₆₀-Hb, C₆₀-mioglobina (Mb) y C₆₀-anti-Hb (Figura 14). C₆₀-catalasa, C₆₀-ureasa, C₆₀-anti-IgG y C₆₀-anti-Hb se inmovilizaron sobre cristales de cuarzo para la detección de H₂O₂, urea, IgG y Hb, respectivamente. C₆₀-catalasa se utilizó para detectar oxígeno producido por la hidrólisis de H₂O₂ por la catalasa. C₆₀-lipasa inmovilizada sobre placas de silicio se utilizó para catalizar la hidrólisis de algunos isómeros ópticos como la L- y D-fenilalanina metil éster para la detección de ésteres de L-aminoácidos. El C₆₀-heparina se utilizó para la inhibición de coagulación sanguínea. C₆₀-anti-IgG y C₆₀-anti-Hb se utilizaron para la detección de IgG y Hb, respectivamente, mostrando una alta sensibilidad, selectividad y reproducibilidad. C₆₀-Hb y C₆₀-Mb se utilizaron para preparar inmunosensores para detectar anticuerpos anti-Hb y anti-Mb [115, y referencias ahí citadas].

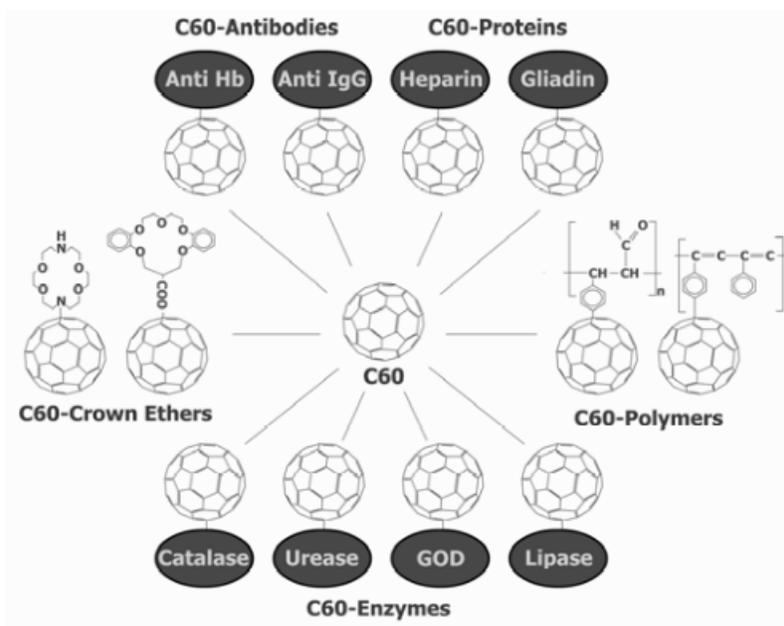


Figura 14. Diversas especies biológicas y químicas inmovilizadas sobre la superficie de moléculas de C₆₀ fijadas sobre soportes sólidos (Tomado de: Chou et al., 2008 [115]).

Otra aplicación interesante de C_{60} inmovilizado en superficies sólidas es la extracción y purificación de moléculas biológicas. En este ámbito, se han preparado compósitos de C_{60} sobre placas de silicio para la adsorción de diversos péptidos y proteínas, y la posterior desorción con el fin de su purificación y cuantificación [116].

Finalmente, como se revisó, existe la posibilidad de utilizar C_{60} y sus derivados en sistemas biológicos como potenciales agentes destructivos en aplicaciones como PDT. Con el fin de promover la acumulación y retención de las preparaciones aplicadas en PDT en el tejido tumoral, se puede incrementar el tamaño molecular mediante la conjugación utilizando un cargador inerte. Tomando en cuenta esta posibilidad, Prylutska et al. [117] obtuvieron compósitos por inmovilización de C_{60} sobre nanopartículas de óxido de silicio-aerosil (un material altamente disperso y químicamente inerte con una superficie hidrofílica) para optimizar la introducción de fulerenos en medios acuosos, prevenir su agregación, elevar su área de contacto, y proveer una ubicación ecuánime y una interacción específica de C_{60} con el material biológico. El objetivo del estudio fue evaluar la capacidad de los compósitos obtenidos para generar ROS al ser irradiados, y comparar su efecto en células normales (timocitos) y células malignas (células de carcinoma de las ascitis de Ehrlich (EAC) y de leucosis (L1210)). Se encontró que después de la irradiación de los compósitos de C_{60} en medios celulares, aumentaba la producción de ROS. Se observó una especificidad de efecto citotóxico hacia las células malignas (EAC y L1210), mientras que en células normales (timocitos) no se detectó ningún daño; comprobando la posibilidad del uso de compósitos de C_{60} inmovilizados sobre nanopartículas de óxido de silicio como fotosensibilizadores para PDT. La generación de estos compósitos, además, ofrece la posibilidad enriquecerlos mediante diversos componentes como porfirinas y antracenos para potenciar las propiedades de fotosensibilización de C_{60} [117].

1.3 Porfirinas

1.3.1 Estructura básica

Las porfirinas constituyen una clase de moléculas muy interesantes por sus propiedades únicas y versatilidad de estructuras moleculares. La palabra “porfirina” proviene del griego πορφυρος, que significa “púrpura”. Las porfirinas son sistemas tetrapirrólicos, es decir, constan de cuatro anillos pirrol ligados por puentes de metina, resultando en una estructura

denominada *porfina* [118] (Figura 15). La porfina es la porfirina más sencilla que existe, y tiene una fórmula química de $C_{20}H_{14}N_4$ y una masa de 310.35 g/mol. Las porfirinas son moléculas aromáticas, puesto que poseen 18 electrones π ; obedeciendo la regla de Hückel que establece que una molécula es aromática si contiene $4n+2$ electrones π .

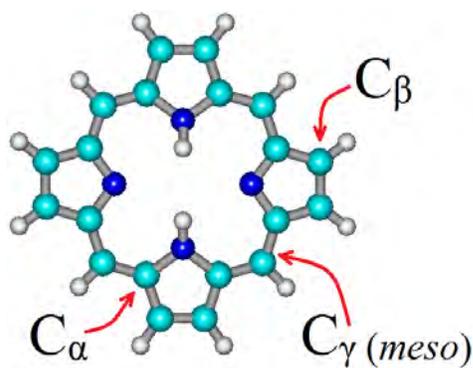


Figura 15. Modelo de una molécula de porfina.

Las porfirinas y sus derivados pueden encontrarse en los sistemas biológicos, o también se pueden sintetizar en el laboratorio.

1.3.2 Porfirinas naturales

Ejemplos de porfirinas naturales mejor conocidas incluyen a las clorofilas, la vitamina B12, las uroporfirinas, las coproporfirinas y al grupo hemo. El grupo hemo es un complejo de ferroprotoporfirina, y existe en formas A, B, C y O. El grupo hemo B (o protoporfirina IX de hierro) es el más común en los sistemas vivos [119], y se basa en un esqueleto porfirínico, formado por cuatro pirroles unidos por puentes de metina, y con un átomo de hierro(II) en el centro. Los sustituyentes incluyen cuatro grupos metilo, dos grupos vinilo, y dos cadenas de ácido propanoico [118]. El grupo hemo B se encuentra formando parte de diversas hemoproteínas, que incluyen a la Hb, la Mb, los citocromos (como los de la cadena respiratoria y el citocromo P450), y varias enzimas (como las catalasas, peroxidasas, sintasas de óxido nítrico, y las ciclooxigenasas como COX-1 y COX-2) [120]. Así, las funciones que cumple el hemo B en los sistemas biológicos incluyen el transporte y almacenamiento de oxígeno, transporte de electrones, muerte celular, metabolismo de fármacos, detoxificación, utilización y destrucción de peróxido de hidrógeno, síntesis de prostaglandinas, transducción de señales,

entre otras [119,120]. Aunque el grupo hemo B se sintetiza en múltiples tejidos, los sitios principales de la síntesis son los eritrocitos y hepatocitos. En los hepatocitos, el hemo B se incorpora en los citocromos, especialmente al P450; mientras que en los eritrocitos, éste se incorpora en la Hb. El proceso de biosíntesis del hemo B ocurre parcialmente en la mitocondria y en el citoplasma, como se ilustra en la Figura 16.

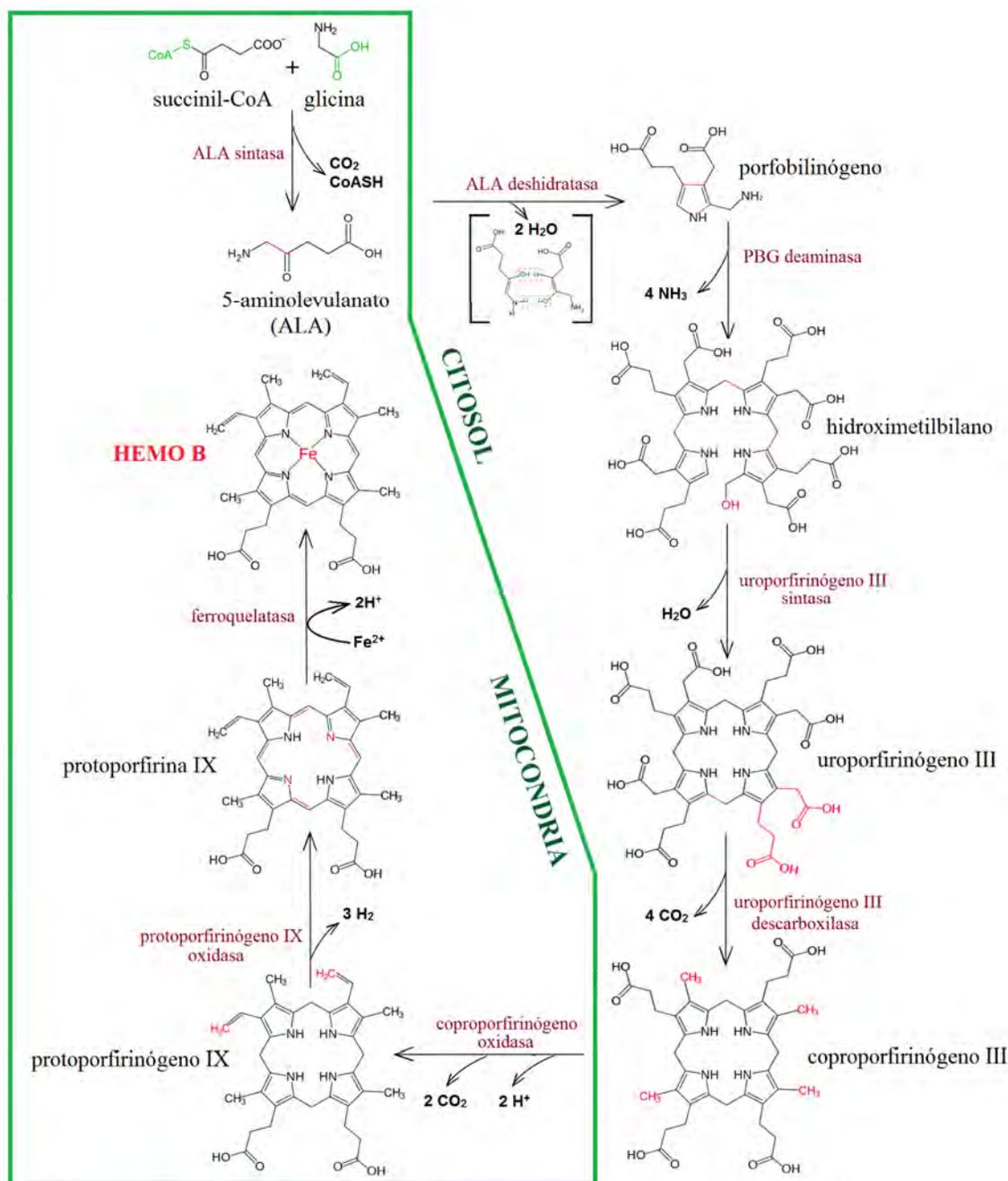


Figura 16. Diagrama esquemático de la ruta de biosíntesis del grupo hemo B (Modificado de: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Heme-Synthesis-Chemical-Details-NEW.svg> [121]).

Tras la muerte, alteración o recambio de células, las diferentes hemoproteínas son degradadas, liberando el grupo hemo B. El hemo B es convertido en bilirrubina, que se une a la albúmina para ser transportado a través de la sangre al hígado. En el hígado, la bilirrubina se une a la ligandina para transportarse al retículo endoplásmico de los hepatocitos, donde se conjuga con UDP glucuronina, se secreta en la bilis, y finalmente se metaboliza por la flora intestinal hasta urobilinógeno, urobilina y estercobilina [120].

El grupo hemo B libre en el medio celular es citotóxico por su potencial de generar especies reactivas de oxígeno (que pueden dañar DNA, proteínas y lípidos), por lo que su homeostasis es uno de los procesos mejor regulados en los mamíferos. El paso limitante principal en la biosíntesis del hemo B es la reacción catalítica de la ALA sintasa. Esta enzima es inhibida por la *hemina* (Figura 17), que se forma cuando el hierro(II) del hemo B es oxidado hasta hierro(III) por la unión de un átomo de cloro. Por lo tanto, la hemina tiene la misma estructura que el hemo B, con la diferencia de que contiene un átomo de cloro unido al hierro. La hemina es un retroinhibidor de ALA sintasa, y también inhibe su transporte del citosol (su sitio de síntesis) a la mitocondria (su sitio de acción), así como su síntesis [119,120].

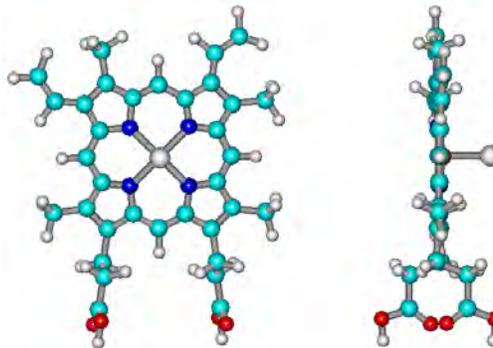


Figura 17. Modelo de una molécula de hemina.

La hemina fue la porfirina de origen natural con que se trabajó en el presente estudio.

1.3.3 Porfirinas sintéticas

Las porfirinas también pueden ser sintéticas, que consisten en una porfina con sustituyentes en posición *meso*. A la fecha, se han sintetizado múltiples porfirinas sustituidas en posición *meso* para lograr una similitud con las porfirinas naturales y así poder servir para modelos biomiméticos y otras aplicaciones [122]. El esqueleto porfirínico básico se puede

sintetizar por varias rutas, basadas en reacciones de condensación entre aldehídos, pirroles, dipirrimetanos o precursores similares, bajo condiciones ácidas y seguidas de la una reacción de oxidación. Dependiendo del método de la síntesis, los sustituyentes en la posición *meso* pueden ser iguales o diferentes, por lo que las porfirinas pueden ser asimétricas o simétricas. Las porfirinas asimétricas contienen sustituyentes distintos entre sí, y se obtienen mediante el acoplamiento de dos intermediarios dipirrólicos, denominado “síntesis 2+2”. En las porfirinas simétricas, los cuatro sustituyentes son iguales [118]. Rothemund en 1935 [123] fue el primero en reportar la síntesis de porfirinas simétricas con sustituyentes en posición *meso*: las *meso*-terafenilporfinas (TPP), mediante una reacción de condensación entre benzaldehído y pirrol en metanol a distintas temperaturas en un recipiente sellado. El rendimiento de este método fue relativamente bajo, y en los años posteriores, hubo una serie de intentos para desarrollar métodos más productivos. En 1986, Lindsey et al. [124,125] reportaron un método de síntesis de diversas porfirinas sustituidas en posición *meso*. El método de Lindsey (que se ilustra en la Figura 18) consiste en una reacción de condensación entre aldehído y pirrol en disolución con diclorometano o cloroformo, catalizada por un ácido (como ácido trifluoroacético (TFA) o eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)), para producir un macrociclo terapirrólico o porfirinógeno. El porfirinógeno se oxida con 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ) u otra benzoquinona para formar a la porfirina. El método de Lindsey, desde entonces, se utiliza en la síntesis de una gran variedad de porfirinas sustituidas en posición *meso* [122].

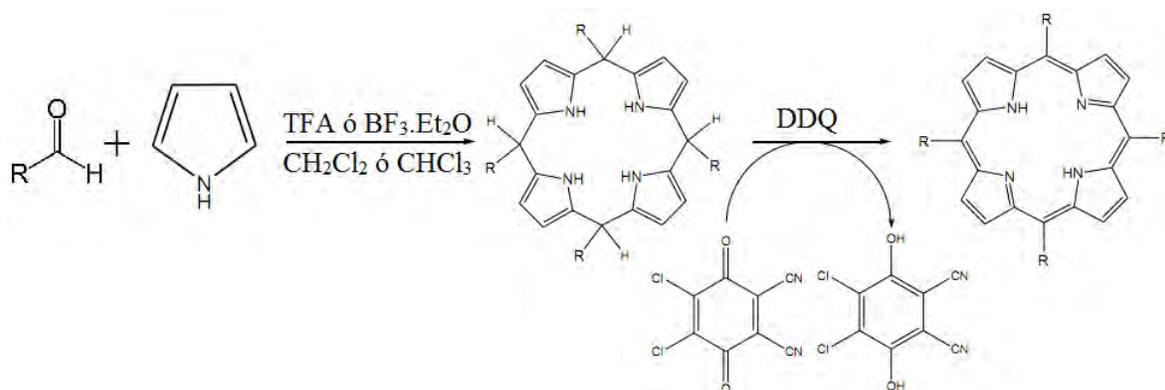


Figura 18. Método de Lindsey para la síntesis de porfirinas simétricas, sustituidas en posición *meso* (Adaptado de: Altamimi, 2010 [122]).

Un grupo interesante de porfirinas simétricas son las *meso*-terafenilporfinas (TPP); las primeras porfirinas sintéticas obtenidas por Rothemund. En TPP, los cuatro sustituyentes en

posición *meso* son grupos fenilo (C_6H_5). Las TPP pueden encontrarse como ligando libre (H_2TPP) o en complejos con metales de transición en el centro, incluyendo magnesio, zinc, cobalto, cobre, níquel (MgTPP, ZnTPP, CoTPP, CuTPP, NiTPP, respectivamente), entre otras. En el presente estudio, se analizaron el ligando libre (H_2TPP) (Figura 19a) y sus complejos con cobalto(II) (CoTPP) y níquel(II) (NiTPP) (Figura 19b).

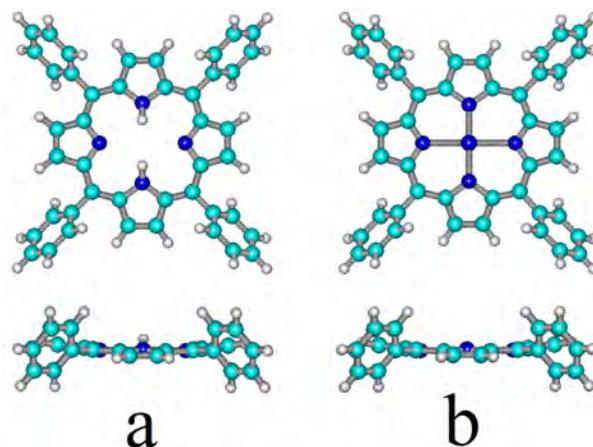


Figura 19. Modelos de *meso*-tetrafenilporfirinas: (a) H_2TPP ; (b) CoTPP o NiTPP.

Las porfirinas sintéticas también se pueden obtener por modificación de las porfirinas naturales. Esto es conveniente por su costo relativamente bajo y la disponibilidad de diversas reacciones químicas sencillas para transformar al material original. Por otro lado, este método es limitado a producir variaciones sutiles en la estructura de la porfirina natural, por lo que no cualquier molécula deseada se puede obtener [126].

1.3.4 Propiedades y autoensamble molecular

Las porfirinas como grupo presentan diversas propiedades únicas, incluyendo su alta estabilidad, geometría planar, intensas adsorción y emisión electrónicas, y la facilidad de modificar sus propiedades ópticas y redox por una metalación apropiada [127, y referencias ahí citadas]. Las porfirinas poseen una estructura que les confiere la capacidad de formar autoensambles moleculares de distintas arquitecturas, como las SAMs, varillas, anillos, hojas, alambres y tubos [128, y referencias ahí citadas]. En estos autoensambles, las moléculas se mantienen unidas por interacciones no-covalentes como las hidrofóbicas, de Van der Waals, puentes de hidrógeno, apilamiento π - π , etc., resultando en sistemas termodinámicamente

estables y capaces de autoreparación [129]. Las SAMs de porfirinas tienen aplicaciones en la fabricación de sensores y catalizadores, sustratos para reacciones químicas, sistemas colectores de energía, entre muchas otras.

1.3.5 Aplicaciones biológicas

Las porfirinas tienen una amplia gama de aplicaciones en varias ramas de la ciencia, pero posiblemente las de mayor interés e investigación rigurosa residen en las ciencias biológicas. En las áreas de diagnóstico no invasivo e imagenología, las porfirinas pueden servir como medios de contraste para MRI y sondas que fluorescen en la región de NIR (longitud de onda que no es bloqueada por los tejidos biológicos). En aplicaciones terapéuticas (como el tratamiento del cáncer o enfermedades infecciosas), pueden actuar como fotosensibilizadores (por ejemplo en la terapia fotodinámica), servir como base o ayudar en el transporte de fármacos quimioterapéuticos, así como en la fabricación de fármacos contra el dolor. En aplicaciones analíticas, pueden utilizarse en la construcción de biosensores, catalizadores, reactivos espectrofotométricos y soportes para reacciones químicas. Por otro lado, las porfirinas han sido moléculas de gran interés para la fabricación de materiales biomiméticos, por ejemplo en la construcción de sistemas colectores de energía, tomando como inspiración a los sistemas fotosintéticos naturales [130, y referencias ahí citadas]. A continuación, se revisarán brevemente algunos ejemplos de aplicaciones biológicas de las porfirinas.

1.3.5.1 Terapia fotodinámica

La PDT consiste en combinar un fotosensibilizador, oxígeno molecular y luz para destruir células malignas de mamíferos y microorganismos mediante estrés oxidativo. La PDT se basa en la capacidad de los fotosensibilizadores de acumularse selectivamente en las células tumorales, y al ser excitados mediante una longitud de onda particular, destruirlas por la generación de ROS como el oxígeno singulete ($^1\text{O}_2$) (que interactúa con las proteínas, ácidos nucleicos y lípidos) [130, y referencias ahí citadas]. Como lo demostraron Manda et al. [131], las células cancerosas exhiben un fenotipo oxidativo intrínseco, que las hace sensibles ante la acción deletérea de estrés oxidativo adicional generado por la PDT. Se han probado múltiples moléculas como fotosensibilizadores, pero las porfirinas y sus derivados reúnen características que las vuelven candidatos muy relevantes para esta función. Exhiben una toxicidad intrínseca

muy baja, una capacidad de acumulación en tumores y generar ROS únicamente al ser excitadas a longitudes de onda particulares (como NIR), adecuadas para penetración profunda en los tejidos. Además, dado que las porfirinas pueden contener iones metálicos, la naturaleza y propiedades del metal pueden ser fundamentales para modular su efecto fotosensibilizador, y mejorar su solubilidad y estabilidad. Actualmente existe una gran diversidad de porfirinas empleadas como fotosensibilizadores, incluyendo a hematoporfirina, temoporfina, verteporfina, fotofrina, entre otros ejemplos. Dependiendo de la estructura molecular, los fotosensibilizadores porfirínicos tienen distintos destinos celulares, como el aparato de Golgi, membrana, mitocondria, retículo endoplásmico, etc.; por lo que pueden ejercer efectos altamente específicos, adecuados para tratar una amplia gama de condiciones médicas, incluyendo el cáncer, displasias, neoangiogénesis, degeneración macular, así como infecciones por bacterias, levaduras, virus y protozoarios [130, y referencias ahí citadas].

1.3.5.2 Imagenología

La MRI es ventajosa para monitorear parámetros fisiológicos con alta resolución espacial y temporal; sin embargo, los agentes de contraste actualmente disponibles carecen de una especificidad hacia un tejido, órgano o enfermedad en particular, y la mayoría presenta una gran dificultad en atravesar las membranas celulares. Las porfirinas son capaces de atravesar las membranas, exhiben una excelente actividad óptica, una toxicidad intrínseca baja en tejidos sanos, y selectividad hacia algunos tejidos (como los tumorales y necróticos); que las hace excepcionalmente funcionales para imagenología *in vivo* [130,132]. Así, diversas porfirinas (especialmente metaloporfirinas como las tetrafenilporfinas de manganeso(III) (MnTPP) y bis-Gd-DTPA-mesoporfirinas (Gd-MP)), han probado ser agentes de contraste altamente sensibles y específicos para el diagnóstico por MRI. Los complejos basados en porfirinas se han aplicado exitosamente para la identificación no invasiva por MRI de infarto agudo del miocardio, monitoreo de la viabilidad de tejidos y órganos, imagenología de placa aterosclerótica y evaluación terapéutica después de intervenciones quirúrgicas [132, y referencias ahí citadas].

1.3.5.3 Transporte de fármacos anticáncer

La selectividad de las porfirinas por los tejidos tumorales se ha explotado para el diseño de conjugados entre porfirinas y fármacos anticáncer. Brunner y Gruber [133] crearon una

serie de conjugados entre porfirinas con complejos de platino citotóxico. En 2008, Lin et al. [134] reportaron un nuevo fármaco anticáncer, que consta de una porfirina, un compuesto fotolábil (éster de o-nitrobencilo), y el fármaco anticáncer Tegafur; el fármaco probó ser mucho menos tóxico puesto que su liberación es activada por luz. Así, combinando la técnica de fibra óptica de uso médico, los fármacos anticáncer conjugados con porfirinas pueden ser útiles en aplicaciones quimioterapéuticas para minimizar los efectos secundarios y controlar la liberación de fármacos mediante la luz [135]. Che et al. [136] describieron una serie de complejos basados en *meso*-tetraarilporfinas de Au(111) con fuertes efectos antiproliferativos sobre líneas celulares CNE1 de cáncer humano, comprobando que pueden ser aún más citotóxicos que el cisplatino. Por lo tanto, las porfirinas podrían utilizarse no sólo para el transporte de fármacos sino también servir por sí mismas como fármacos altamente efectivos.

1.3.5.4 Tratamiento de dolor

La reducción del dolor severo que sufren los pacientes con enfermedades inflamatorias y neoplásicas actualmente se realiza mediante terapia con opioides que causa escalamiento de dosis y diversos efectos secundarios. El peroxinitrito (ONOO^-) y su precursor anión radical superóxido (O_2^-) son de importancia crítica en el desarrollo del dolor. Las metaloporfirinas presentan constantes muy elevadas para neutralizar ONOO^- y O_2^- , y han probado ser capaces de aliviar diversas condiciones originadas por estrés oxidativo como la diabetes, el cáncer, daños por radiación y lesiones del sistema nervioso. De hecho, los neutralizadores más potentes de ONOO^- así como los “imitadores” de la superóxido dismutasa conocidos a la fecha son las porfirinas catiónicas Mn(III) N-alkilpiridilporfirinas [130, y referencias ahí citadas].

1.3.5.5 Biosensores

Los biosensores se utilizan para el análisis de procesos biológicos y monitoreo ambiental. Existen diversos tipos de biosensores, incluyendo a los electroquímicos, termométricos, ópticos e inmunosensores. Por su relativa sencillez y sensibilidad, destacan los electroquímicos, en particular los amperométricos, que monitorean corrientes eléctricas resultantes de intercambios electrónicos entre el sistema biológico y un electrodo mantenido a un potencial constante apropiado (aprovechando que las corrientes producidas son proporcionales a la concentración de la sustancia detectada). Las metaloporfirinas, por ser

excelentes mediadores en la transferencia de electrones con una buena actividad catalítica hacia la reducción u oxidación de diversas moléculas pequeñas relacionadas a procesos biológicos, se han convertido en excelentes candidatos para la construcción de biosensores electroquímicos (aunque también se pueden utilizar en otros tipos de biosensores como los ópticos e inmunosensores) [137,138]. Uno de los primeros biosensores basados en porfirinas fue uno amperométrico tipo “aguja” para glucosa, basado en la porfirina CoTMOPP pirolizada [139]. Otro ejemplo es el biosensor amperométrico altamente sensible para la detección de organofosfatos (pesticidas), desarrollado por Li et al. [140]; basado en acetilcolinesterasa inmovilizada sobre un electrodo de carbono vítreo recubierto con MnTPP; con una alta eficiencia en la detección de triclorfón (un organofosfato común). Los biosensores electroquímicos pueden basarse no sólo porfirinas “libres”, sino también sus complejos con proteínas, especialmente las hemoproteínas como el citc, la Mb, la Hb, la peroxidasa de rábano, la citocromo oxidasa, la óxido nítrico sintasa, entre otras. La aplicabilidad de las hemoproteínas en este ámbito se debe a su alta selectividad, sensibilidad, fácil obtención, y diversas propiedades fisicoquímicas. Los biosensores basados en hemoproteínas se han se han aplicado para detectar sustancias como óxido nítrico, anión radical superóxido, ácido ascórbico, oxígeno, peróxido de hidrógeno, sulfitos, compuestos fenólicos, diversas proteínas, toxinas, hormonas, DNA, etc. [141, y referencias ahí citadas]. Además, las metaloporfirinas pueden combinarse con nanomateriales como los SWNTs para construir biosensores electroquímicos para la detección de biomoléculas. En los compósitos resultantes, los nanomateriales pueden servir como soporte para las porfirinas, una fase conductora, catalizador, o ejercer una acción sinérgica con éstas. Además, la combinación con nanomateriales se puede aprovechar para mimetizar a las metaloproteínas (donde el sitio activo por lo general es una metaloporfirina) y así realizar funciones similares. En este punto, la capacidad de autoensamble de las porfirinas constituye una gran ventaja puesto puede resultar en una cobertura uniforme con periodicidad regular sobre el nanomaterial; algo muy útil para procesos como la transferencia de electrones. Los compósitos de porfirinas autoensambladas sobre SWNTs se ha utilizado para la reducción electrocatalítica de óxido nítrico, oxígeno, ácido tricloroacético (contaminante del agua), sulfitos (aditivos de alimentos), y cloramfenicol, entre otros ejemplos [138, y referencias ahí citadas].

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El interés en analizar las interacciones de las porfirinas con los MCBBD es motivado por varias consideraciones. Dado que diversas aplicaciones de las porfirinas se basan en la capacidad de estas moléculas para formar autoensambles (por ejemplo, en campos como la inmovilización de enzimas, construcción de biosensores y sistemas colectores de energía), se requiere de la elección de soportes apropiados para que este fenómeno ocurra exitosamente, así como para la posibilidad del transporte y manipulación de la arquitectura obtenida. Un soporte adecuado para este propósito es aquél, al que las porfirinas exhiben una alta afinidad, pero que a la vez les permite la movilidad superficial suficiente para desplazarse y encontrar la arquitectura termodinámicamente más estable. El HOPG (2D) cumple con estos requerimientos puesto que establece interacciones no-covalentes con las porfirinas; y es, además un material estable, inerte, atómicamente plano y buen conductor eléctrico (útil para análisis por STM). El HOPG ha probado ser un soporte adecuado para la formación de autoensambles de diversas especies porfirínicas; sin embargo, como se revisó, pocos estudios se han enfocado en conocer a profundidad el mecanismo del autoensamble de las porfirinas sobre el HOPG, incluyendo la secuencia de eventos, detalles de la interacción entre ambas especies moleculares, y los factores que dirigen al proceso. Atender tales aspectos es de crucial importancia para contar con toda la información necesaria para controlar las condiciones experimentales hacia un resultado en particular.

Otra motivación para analizar las interacciones de las porfirinas con los MCBBD es la funcionalización no-covalente de los SWNTs (1D). Como ya se discutió, para hacer realidad las diversas aplicaciones biológicas potenciales de los SWNTs, se requiere de su funcionalización con fines de mejorar su solubilidad, biocompatibilidad y especificidad hacia un blanco en particular; al mismo tiempo sin alterar sus propiedades electrónicas intrínsecas. En este ámbito, la funcionalización no-covalente mediante porfirinas se ha propuesto como una opción altamente conveniente (gracias a su tamaño, morfología, estructura rica en electrones π , y otras propiedades útiles). A pesar del interés en tal aproximación, a la fecha no existe información detallada acerca de la intensidad de la interacción de SWNTs con diversas especies de porfirinas, ni en cuanto a sus arquitecturas de ensamble sobre la superficie de los SWNTs. Esta situación, por supuesto, es atribuible a la complejidad de los sistemas producidos, y la gama reducida de técnicas que permita su caracterización (especialmente por

microscopía). Es importante atender la obtención de complejos porfirinas-SWNTs explorando diversas posibilidades de especies de porfirinas y su caracterización mediante diferentes técnicas, tanto analíticas, como de simulación; cada una de ellas podría proveer información relevante. El interés en analizar las interacciones de porfirinas con SWNTs también se debe a que estas nanopartículas, similar al HOPG, podrían servir como soportes sólidos adicionales para su manejo y autoensamble.

Al igual que los SWNTs, el fullereno C_{60} (0D) probado ser insoluble, y por lo tanto, poco compatible con sistemas biológicos en su estado puro; por lo que esta nanopartícula requiere de una funcionalización adecuada. Por otro lado, los fullerenos funcionalizados covalentemente, o no-covalentemente mediante moléculas voluminosas o en cantidades muy elevadas, con frecuencia resultan en la pérdida de las propiedades intrínsecas de estas moléculas. La funcionalización no-covalente empleando moléculas orgánicas pequeñas como las porfirinas podría resultar ser una opción valiosa. La complejidad de los sistemas resultantes al combinar porfirinas con fullereno C_{60} ha ocasionado que la mayoría de la información en este ámbito se encuentre reducida a simulaciones por modelado molecular [34, y referencias ahí citadas], que además se han realizado predominantemente con moléculas individuales de C_{60} (mientras que en la realidad con frecuencia se trabaja con moléculas en grupo). Además de la funcionalización del fullereno C_{60} , algunas aplicaciones biológicas se podrían beneficiar de las propiedades de fullerenos inmovilizados sobre soporte sólidos. Al combinar porfirinas con fullerenos inmovilizados sobre soporte sólidos se podría obtener otro tipo de soporte para los autoensambles de porfirinas, ayudando en su manipulación para diversas aplicaciones. Mediante tal aproximación, se podrían obtener sistemas útiles para la inmovilización o purificación de biomoléculas, plataformas para reacciones químicas, catalizadores, sistemas colectores de energía, biosensores, elaboración de fármacos, sistemas para el transporte de los mismos, agentes de contraste en imagenología y fotosensibilizadores para PDT, entre otras aplicaciones. Por todo lo anterior, se vuelve evidente la utilidad de recurrir a técnicas experimentales o teóricas (o preferentemente a la combinación de ambas), para analizar detalladamente las interacciones de las porfirinas con el fullereno C_{60} .

La combinación exitosa de SWNTs y C_{60} con porfirinas podría servir no sólo para la funcionalización de estas nanopartículas, sino también permitiría obtener nanomateriales híbridos con propiedades únicas y novedosas. Tales nanomateriales híbridos podrían servir en aplicaciones biológicas y analíticas, basadas en las propiedades ventajosas tanto de las

porfirinas como de los nanomateriales; ya sea utilizando cada componente para una función distinta o para lograr efectos sinérgicos.

Finalmente, mientras que el HOPG, los SWNTs y los fullerenos C_{60} exhiben cierta similitud estructural al estar basados en hexágonos de carbono y poseer una superficie rica en electrones π ; las diferencias en sus propiedades se atribuyen principalmente a su curvatura. En este sentido, podría resultar valioso comparar las arquitecturas de los arreglos porfirínicos sobre la superficie de cada material con el fin de analizar el efecto de la curvatura sobre el resultado del autoensamble.

Todos los aspectos anteriores acentúan el gran interés en analizar la interacción de porfirinas con los tres tipos de materiales de carbono de baja dimensionalidad; fundamentando la motivación del presente estudio.

3. HIPÓTESIS

Debido a que en los tres tipos de MCBD (HOPG, SWNTs y películas de fulereno C_{60}) los hexágonos de carbono son el elemento estructural fundamental, y poseen una estructura rica en electrones π que les confiere una afinidad hacia las porfirinas; se podría esperar que el autoensamble de éstas pudiera ocurrir en la superficie de los tres materiales. Sin embargo, los MCBD difieren en su curvatura y tamaño: el HOPG es atómicamente plano con un área cuasi infinita, los SWNTs son cilindros de menos de 2.0 nm con longitud limitada a unos cientos de nanómetros, y los fulerenos C_{60} son esferas de 1.0 nm de diámetro. Tomando en cuenta lo anterior, se podría esperar que los parámetros como geometría, periodicidad y extensión de autoensambles de porfirinas sobre cada material podrían variar sustancialmente.

Considerando que las *meso*-tetrafenilporfirinas presentan una geometría similar, se podría esperar que la geometría de sus autoensambles en la superficie de los MCBD sería equiparable también. Así, por ejemplo, las tres especies de *meso*-tetrafenilporfirinas podrían adsorberse sobre las paredes laterales de los SWNTs, ejercer un efecto de dispersión, y formar nanomateriales híbridos con geometrías de arreglo semejantes. Por otro lado, por la asimetría de la molécula de hemina, la geometría de sus autoensambles sobre la superficie de los MCBD sería distinta a la de las *meso*-tetrafenilporfirinas.

El depósito de las porfirinas sobre HOPG y películas de C_{60} podría permitir la formación de autoensambles extensos, en que la geometría de arreglo podría ser similar pero la periodicidad podría diferir considerablemente, al igual que la extensión.

La combinación de técnicas experimentales y de simulación podría revelar información importante que contribuiría a caracterizar las interacciones entre las porfirinas con la superficie de los MCBD, especialmente en cuanto la geometría de los arreglos formados y, en algunos casos (indirectamente) de la fuerza de interacción.

4. OBJETIVOS

4.1 General:

Analizar mediante métodos experimentales y teóricos de las interacciones de porfirinas sintéticas y naturales con la superficie de materiales de carbono de baja dimensionalidad (MCBD).

4.2 Particulares:

- Obtención y análisis de imágenes de microscopía de barrido de efecto túnel (STM) de:
 - o interacciones de *meso*-tetrafenilporfinas y hemina con la superficie del HOPG;
 - o interacciones de *meso*-tetrafenilporfinas y hemina con la superficie de SWNTs;
 - o interacciones de *meso*-tetrafenilporfinas y hemina con la superficie de películas de fullereno C₆₀ sobre HOPG.
- Análisis del proceso del autoensamble de *meso*-tetrafenilporfinas sobre el HOPG con especial atención en los pasos iniciales.
- Análisis del efecto de defectos estructurales del HOPG sobre la adsorción de las *meso*-tetrafenilporfinas y la hemina.
- Obtención de complejos porfirinas-SWNTs como nuevos nanomateriales híbridos.
- Aplicación de técnicas complementarias: microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HR-TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), análisis termogravimétrico (TGA), y espectroscopías Raman e infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) para el análisis de interacciones de porfirinas con SWNTs.
- Simulaciones por mecánica molecular como estudio paralelo, y comparación con los resultados experimentales.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Técnicas analíticas

5.1.1 Descripción de las técnicas analíticas

5.1.1.1 Microscopía de barrido de efecto túnel

La microscopía de barrido de efecto túnel (STM) es una variante de la microscopía de barrido por sonda (SPM). Esta técnica permite el análisis microscópico de superficies, y es capaz de producir imágenes con resolución atómica del material analizado, aportando información detallada acerca de su estructura química. Puesto que las imágenes se obtienen en tiempo real, es posible estudiar procesos moleculares que se llevan a cabo *in situ* en la superficie de la muestra, registrando las diferentes etapas del proceso. Naturalmente, esta posibilidad depende de la velocidad con que ocurra el proceso, así como del equipo de STM disponible [37, y referencias ahí citadas]. Por otro lado, la técnica de STM puede permitir la manipulación de moléculas y átomos individuales con precisión nanométrica, gracias a las interacciones de la punta con la muestra. Todas estas posibilidades hacen de la STM una herramienta de gran utilidad e importancia para la bionanociencia y bionanotecnología, así como otras áreas científicas. El STM fue desarrollado por Binnig y Rohrer en 1981 [142] en el laboratorio de IBM Zürich en Rüschlikon, Suiza. Por esta invención, ambos investigadores recibieron el Premio Nobel en Física en 1986.

Los componentes esenciales de un equipo de STM incluyen una punta muy aguda, un portapuntas, un sustrato conductor, un portamuestras, un escáner controlado por un piezoeléctrico, un sistema de aislamiento antivibratorio, una computadora con el software necesario para controlar distintos parámetros del barrido y registrar, integrar y traducir la información obtenida, así como un conjunto de componentes electrónicos para la comunicación entre el software y el mecanismo que realiza el barrido. La punta puede ser de materiales como tungsteno (W) o platino/iridio (Pt/Ir), entre otros, y, para lograr la mejor resolución posible, debe terminar en un solo átomo. Las puntas de Pt/Ir se usan principalmente para la operación en aire por su resistencia a la oxidación. Elafilamiento de la punta se puede realizar por métodos físicos o químicos, dependiendo del material y de la resolución buscada. El material a analizar se debe depositar sobre un sustrato conductor, limpio y de superficie

plana, que pueden ser por ejemplo el oro Au(111) ó HOPG, este último es el utilizado con mayor frecuencia gracias a sus propiedades ventajosas (antes revisadas). El mecanismo de funcionamiento básico del STM se ilustra en la Figura 20a; consiste en que una punta metálica muy aguda se aproxima a una muestra eléctricamente conductora a una distancia tan cercana como 1 nm y se aplica un pequeño voltaje de aproximadamente 0.1 V entre ambas. Esta proximidad y diferencia de potencial hacen que los electrones fluyan de la punta a la muestra (o viceversa, dependiendo de la polaridad del voltaje), logrando atravesar la barrera que representa el espacio entre ambas, y produciéndose el fenómeno conocido como *corriente de túnel* (I_T). La corriente de túnel depende exponencialmente de la distancia entre la punta y la muestra; entonces, para una corriente de túnel de alrededor de 1 nA un cambio de 0.1 nm en esta distancia cambiaría la corriente por un factor de 10. Esta dependencia le confiere al STM sensibilidad en escala atómica [143]. Para este propósito, una buena resolución en el STM se considera de 0.1 nm (1 Å) lateral y 0.01 nm (0.1 Å) de profundidad. Una vez que comienza el flujo de la corriente de túnel, la punta barre la superficie de la muestra con la ayuda de un escáner fabricado de cerámica piezoeléctrica que se comprime y expande con precisión nanométrica, con base en el voltaje aplicado. Esta cerámica puede controlar los movimientos ya sea de la punta o de la muestra, dependiendo de la estructura de cada equipo de STM en particular. El movimiento ocurre en direcciones X, Y y Z, controlado por diferentes señales de voltaje; X y Y son movimientos sobre la superficie de la muestra, y Z es el movimiento de la distancia punta-muestra. Una red de retroalimentación coordina la corriente de túnel y la posición de la punta, de forma que la punta sigue la superficie de la muestra, mientras se registran las variaciones en Z necesarias para mantener la corriente de túnel constante como función de la posición en el plano X-Y. Estas variaciones en Z dependen de la densidad de estados en la superficie de la muestra, y de su relieve. Como resultado, se obtiene un conjunto de perfiles, ensamblados en una imagen que representa la estructura electrónica de la superficie, traducida en su topografía. La topografía se representa mediante una escala de color, cuya intensidad indica la altura del relieve [144]. Esta modalidad del STM se denomina *corriente constante*, es la más común y se utiliza para muestras con relieve marcado; y es la que se utilizó en el presente estudio. Otra posible modalidad del STM es la de *altura constante*, en que se registran los cambios en la corriente de túnel necesarios para mantener constante la distancia punta-muestra; sin embargo, se utiliza con poca frecuencia ya que requiere que la muestra sea atómicamente plana.

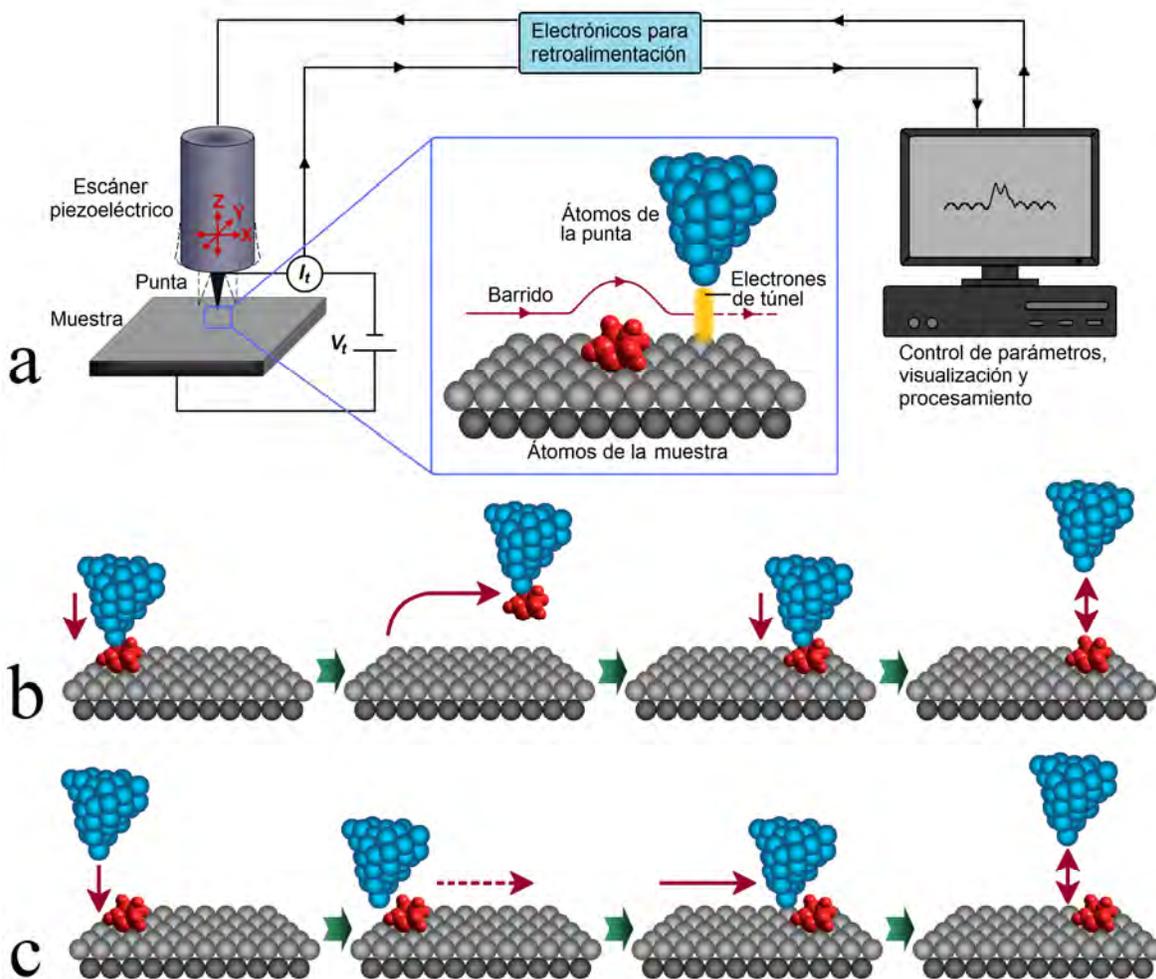


Figura 20. Mecanismo general del STM en modo de corriente constante (a); y nanomanipulación vertical (b) y lateral (c) mediante la punta del STM.

Aunque la aplicación más frecuente del STM es la caracterización a nanoescala de las propiedades estructurales, químicas y electrónicas de diversos átomos y moléculas, recientemente se ha comenzado a utilizar para la manipulación en escala nanométrica o *nanomanipulación* de átomos y moléculas pequeñas sobre superficies sólidas. La nanomanipulación aprovecha la interacción de la punta con la muestra para realizar el rearrreglo inducido y controlado de los materiales depositados sobre el sustrato. La estrecha dependencia entre la distancia punta-muestra y la intensidad de la corriente de túnel permite ya sea incrementar o disminuir la interacción entre ambas, posibilitando realizar la manipulación y después observar el resultado. La nanomanipulación por STM puede ser vertical o lateral. En la nanomanipulación vertical (Figura 20b) se utilizan cambios controlados en el voltaje para transferir el átomo/molécula manipulada de la muestra a la punta o viceversa. Así, es posible

primero acercar la punta al material de interés, levantarlo, transferirlo hacia otro sitio, y volver a colocarlo sobre el sustrato. En la nanomanipulación lateral se utiliza la interacción punta-muestra para desplazar al átomo o molécula adsorbida en la superficie de la muestra, aprovechando los efectos de repulsión y de atracción entre ambos. El efecto de repulsión se puede emplear para producir un “salto” del átomo/molécula a un sitio vecino para alejarse de la punta. El efecto de atracción se puede emplear también para producir un “salto” del átomo/molécula pero en este caso desde un sitio vecino hacia la punta, o también para arrastrar o empujar lentamente al átomo/molécula siguiendo la trayectoria de la punta (ejemplo ilustrado en la Figura 20c). La elección del tipo de nanomanipulación entre la vertical o algún modo de la lateral depende de la naturaleza química del átomo/molécula de interés, sustrato, punta, así como de la distancia buscada para el desplazamiento [145, y referencias ahí citadas].

Además de la precisión nanométrica, el STM presenta varias ventajas adicionales. Existe la posibilidad de operación en distintos ambientes como aire, vacío, diversos gases y en disolución, así como temperaturas bajas o altas; esto permite adaptar las condiciones de análisis de acuerdo con la naturaleza del material de interés, y demás criterios importantes en cada estudio particular. Una gran ventaja adicional es que el STM no es destructivo para moléculas orgánicas, permitiendo conservar sus valiosas propiedades intrínsecas durante el análisis.

Actualmente se fabrican diversos equipos de STM comerciales de distintos alcances, niveles de sofisticación y costos. También es posible fabricar equipos “caseros” improvisados que pueden resultar más económicos, pero que requieren contar con todos los componentes esenciales y un nivel de conocimiento que permita acoplarlos adecuadamente en un equipo de STM funcional. En el presente estudio se empleó el equipo comercial de modelo JEOL JSPM-5200 (Figura 21). Este equipo es estacionario, demanda un espacio de trabajo bastante amplio, tiene un costo mediano, y su manejo requiere de condiciones de operación específicas. JEOL JSPM-5200, además de STM, también opera con otras variantes de microscopía de barrido como la de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía de barrido de efecto túnel (STS), entre otras, por lo que algunos componentes, como el amplificador de AFM y el láser son parte del equipo pero no se usan para STM. Los componentes principales del equipo (Figura 21a) incluyen un cabezal y una base (Figura 21b), una mesa antivibratoria, una bomba de vacío, un controlador, una computadora con el software correspondiente, un compresor de aire para aislamiento antivibratorio, una cámara de video CCD, además de una serie de conectores y

puertos. El cabezal (Figura 21c) contiene al portapuntas con la punta, conectores a la base, además de algunos componentes necesarios para el modo AFM. La base contiene al escáner en que se monta el portamuestras con el sustrato y material a analizar (de modo que la muestra se mueve con respecto a la punta), tornillos para aproximación manual y cambios de posición, diversos conectores, puertos para gases, etc. El cabezal y parte de la base se cubren por una tapa de vidrio que sirve para proteger los componentes expuestos y posibilita la creación de un sistema cerrado y controlado para la operación en diversas condiciones de presión, gas y temperatura. El equipo trabaja en condiciones de presión desde 1 atm hasta alto vacío, mientras que la temperatura de operación abarca entre los -143 y 500 °C [146]. El escáner es cilíndrico, y se puede encontrar en diversas longitudes, dependiendo del área de barrido que se quiere abarcar y resolución que se pretende alcanzar. El software del equipo permite modificar diversos parámetros del barrido, que se pueden adaptar conforme a las propiedades de la muestra, condiciones, y los objetivos del análisis. Una desventaja del JEOL JSPM-5200 es que, al operar en condiciones de alto vacío o baja temperatura, la tapa de vidrio que protege la cabeza no puede ser separada de la base, imposibilitando el intercambio de la muestra o la punta. Por otro lado, no hay forma de marcar la superficie de la muestra con el fin de volver a analizar determinado sitio de interés.

Las imágenes obtenidas en una sesión de STM se obtienen “en crudo”, y con frecuencia deben pasar por un proceso de manipulación para mejorar su calidad así como para analizarlas y obtener información más profunda de lo registrado en la imagen. Existen diversos programas computacionales para este propósito, que con el fin de mejorar la calidad de las imágenes, permiten mejorar el contraste, aumentar o disminuir el brillo, remover líneas de ruido, cambiar el modelo de iluminación, homogenizar la imagen, etc. Para el análisis de las imágenes, tales programas permiten medir el tamaño de las estructuras de interés capturadas, construir perfiles topográficos, recortar la imagen para únicamente mostrar el área de interés, hacer un “zoom” hacia alguna estructura en particular, rotar la imagen, modificar la paleta de colores con fines ilustrativos, mostrar la imagen en 3D, etc. Estas posibilidades son de suma importancia para obtener la mayor cantidad de información admisible a partir de una imagen de STM. El equipo JEOL-JSPM5200 cuenta con un programa de procesamiento de las imágenes integrado; sin embargo, este programa presenta algunas limitantes, como el hecho de que únicamente se puede utilizar en la computadora asociada al equipo. Por lo tanto, en el presente estudio se utilizó el programa gratuito WSxM [147]. Este programa es relativamente sencillo en su

operación, se puede instalar en prácticamente cualquier computadora, y cuenta con todas las herramientas importantes para procesar una imagen.



Figura 21. Equipo JEOL JSPM-5200: (a) vista general del equipo completo; (b) vista externa del cabezal y (c) el interior del cabezal en que se encuentra la punta y la muestra. Los números ilustran los componentes principales del equipo: (1) cabezal, (2) base, (3) amplificador para AFM, (4) cámara CCD, (5) mesa, (6) computadora, (7) bomba de vacío, (8) controlador del SPM, (9) tapa de vidrio, (10) portapuntas, (11) punta, (12) portamuestras, (13) escáner, (14) láser para AFM, (15) espejo para AFM, (16) fotodiodo para AFM. (Las imágenes (b) y (c) se adaptaron del manual de operaciones de JEOL JSPM-5200 Scanning Probe Microscope, Japan [146]).

5.1.1.2 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es otra variante de SPM. De forma similar a STM, permite la obtención de imágenes con una resolución muy alta. Fue inventada por Binnig

et al. [148] unos cuatro años después de la STM, a través de la modificación de uno de los equipos de ésta. El mecanismo de AFM se basa en la detección de fuerzas atractivas y repulsivas en la superficie de la muestra. Como se ilustra en la Figura 22, en el AFM, un rayo láser se enfoca sobre un “cantiléver” (una micropalanca flexible) en que se encuentra una punta muy afilada. La punta barre la superficie de la muestra, mientras que las fuerzas de atracción o repulsión entre ambas causan que el cantiléver se doble y se tuerza de manera proporcional a la fuerza de la interacción. El cantiléver refleja el rayo láser a través de un espejo hacia un detector llamado “fotodiodo”. La interacción de la muestra con la punta se mide mediante la variación en el punto de incidencia del reflejo del láser sobre el fotodiodo. La deflexión del cantiléver por la interacción con el relieve de la muestra se registra durante el barrido y se traduce en una imagen topográfica de la superficie [149].

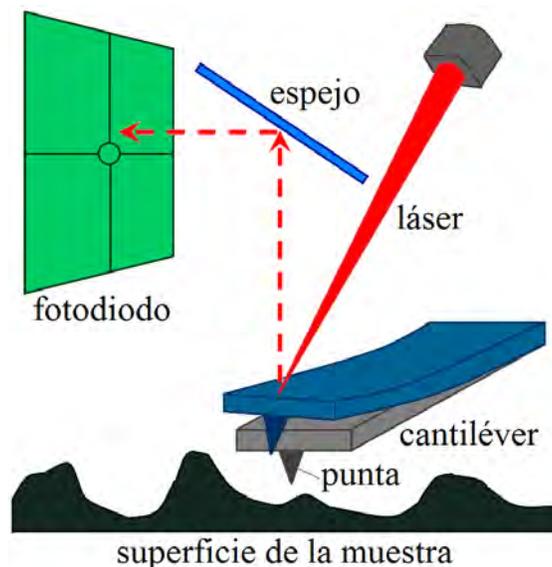


Figura 22. Mecanismo básico de funcionamiento del AFM.

En el AFM, existen tres distintos modos de operación, dependiendo de la naturaleza del contacto entre la punta y la muestra. En el modo de *contacto*, la punta establece contacto físico con la muestra, y mientras ocurre el barrido, las fuerzas de interacción repulsivas hacen que el cantiléver se adapte a los cambios en la topografía. En el modo de *no contacto*, la punta se encuentra entre 1 y 10 nm alejada de la muestra, y durante el barrido se registran las fuerzas de atracción entre la punta y la muestra. El modo de contacto produce alta resolución pero puede dañar la superficie de la muestra, mientras que el modo de no contacto no es destructivo pero

produce una resolución lateral baja. Finalmente, en el modo de *contacto intermitente*, la punta se encuentra oscilando a una altura de hasta 2 nm de la muestra, dando ligeros “toques” a la misma [149]. En el presente estudio se empleó el modo de contacto intermitente, debido a produce una buena resolución sin ser destructivo.

En el presente trabajo, el análisis por AFM se realizó mediante el mismo equipo empleado para STM: JEOL-JSPM5200. Los componentes de este equipo involucrados en el análisis por AFM son en su mayoría los mismos, pero adicionalmente se utilizan el amplificador de AFM (Figura 21a), así como el láser, espejo y fotodiodo (Figura 21c). Por supuesto, la punta en el caso de AFM se encuentra sobre un cantiléver que se monta sobre un portapuntas muy semejante a aquél para la punta del STM.

5.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM), de forma similar al TEM utiliza un haz de electrones, acelerados gracias a una alta diferencia de potencial (voltaje) en vacío. El haz de electrones se enfoca mediante una serie de lentes y barre la superficie de una muestra. Al incidir sobre la muestra, se produce una serie de interacciones de los electrones con los átomos de la muestra. La interacción puede resultar en la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, Auger, rayos X, etc. El fenómeno más común es la emisión de electrones secundarios, que ocurre cuando un electrón incidente (primario) desplaza a un electrón de la superficie de la muestra. La emisión de estos electrones está muy relacionada con la topografía de la muestra. Los electrones secundarios son colectados, acelerados, y atraídos hacia un detector especial, donde ocasionan la emisión de fotones desde un centellador. Los fotones emitidos viajan hasta un fotomultiplicador que los convierte en pulsos de electrones y amplifica la señal original, la cual se transmite en forma digital hacia dispositivos que generan a la imagen final en que se visualiza la superficie de la muestra [150].

Un equipo de SEM con frecuencia presenta algún dispositivo acoplado de análisis elemental, que, por lo general, es un espectrómetro de energía dispersiva por rayos X (EDS) que sirve para la detección cualitativa y hasta cuantitativa de elementos químicos. El EDS aprovecha la producción de rayos X resultantes de procesos de ionización de las capas más internas de los átomos, resultantes en la producción de radiación electromagnética con longitud de onda característica del átomo del que provienen [150].

5.1.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) opera esencialmente bajo un mecanismo similar que un microscopio óptico, con la diferencia de que en lugar de luz emplea un haz de electrones. El TEM se inventó por Ruska y Knoll en 1931 [151], y el primer equipo comercial se construyó hasta 1939 por el mismo grupo. Los componentes básicos de un equipo TEM incluyen una fuente de emisión de electrones, un sistema de vacío por el que viajan, y una serie de lentes electromagnéticas y placas electrostáticas para manipular el haz de electrones, además de dispositivos para manejo de las muestras y un sistema para visualización y registro de imágenes. El TEM en general se basa en que los electrones se aceleran a un voltaje alto (100-1000 kV) en vacío, enfocados en un haz que se hace incidir en la muestra (depositada sobre una rejilla que permite el paso de electrones). El haz interactúa con la muestra, de modo que los electrones se transmiten o difractan en un ángulo dependiente del arreglo de los átomos presentes. En el TEM convencional, la imagen se produce registrando la transmisión de electrones a través de la muestra. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) es un modo de TEM que permite visualizar la estructura cristalográfica de una muestra en escala atómica, y donde la formación de la imagen se basa en el contraste de fases. En el HR-TEM, la muestra se ilumina con un haz de electrones amplio (paralelo al eje óptico del microscopio). Al incidir en la muestra, los electrones, comportándose como ondas, difractan en forma de haces parciales en distintos ángulos, pasando por un cambio de fase. Los haces parciales difractados son enfocados a través de una lente objetivo (que introduce cambios de fase adicionales gracias a la aberración esférica) sobre un plano focal posterior, donde se forma un patrón de difracción. Cada punto de difracción refleja un haz parcial con un vector determinado. La imagen final se produce por la interferencia de varios haces parciales, debido a la diferencia de fase entre los electrones transmitidos y los difractados. La diferencia de fase se convierte en diferencia de intensidades en la imagen [152].

5.1.1.5 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que mide con un alto grado de precisión los cambios en el peso de un material como función de la temperatura en una atmósfera controlada. El TGA utiliza el calor para inducir reacciones y transformaciones físicas en los materiales, y mide los cambios de masa (pérdida o aumento) asociados a

transiciones de estado (características para cada componente de un material) y la degradación térmica de los materiales. Los cambios en el peso pueden atribuirse a fenómenos de deshidratación, descomposición, oxidación, etc. Un equipo básico de TGA incluye un recipiente que contiene a la muestra, colocado sobre una termobalanza (vertical u horizontal) de alta precisión en un horno eléctrico que se calienta. La temperatura aumenta gradualmente, y es controlada con exactitud mediante termopares. Un purgador de gases controla el ambiente de la muestra, que puede ser una atmósfera de aire, nitrógeno u otros gases inertes como helio o argón, o una mezcla. Una computadora controla el proceso, monitorea las variables y registra los datos generados. El gráfico resultante, en su forma más simple, es una curva de temperatura contra cambios en el peso. Las curvas pueden requerir de transformación o procesamiento adicionales. Las principales aplicaciones del TGA engloban el análisis de la estabilidad térmica, pureza y composición de un material. Otros usos incluyen el estudio de la estabilidad térmica y oxidativa de los materiales, durabilidad, contenido de humedad y componentes volátiles, efectos de distintas atmósferas sobre un material, caracterización de materiales desconocidos, etc. [153,154].

5.1.1.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía de Raman es una técnica analítica de alta resolución y no destructiva que proporciona información química y estructural de un material, permitiendo su caracterización e identificación. Esta técnica se basa en la dispersión Raman (efecto Raman) descrito por Raman en 1928 [155]. El análisis por Raman se basa en hacer incidir luz monocromática sobre el material de interés. La mayor parte de los fotones incidentes atraviesan al material, pero una fracción es dispersada (aproximadamente 1 fotón por cada millón de incidentes). El fotón incidente interactúa con las nubes electrónicas de la molécula, induciendo un momento dipolar transitorio que actúa a su vez como fuente de radiación; la molécula cambia momentáneamente a un nivel de energía (vibracional o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a los niveles permitidos emitiendo un fotón (cuya frecuencia depende del salto energético realizado). La dispersión puede ocurrir de varias formas. Si el fotón es dispersado con la misma frecuencia que el fotón incidente, el choque es “elástico” puesto que ni el fotón ni la molécula sufren cambios en su estado energético; esto se llama dispersión de Rayleigh. Si el fotón es dispersado a una frecuencia

distinta de la incidente, el choque es “inelástico” puesto que existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón; esto se llama dispersión Raman. En la dispersión Raman, si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente (por haber transferido energía a la molécula) se produce la dispersión de Stokes; pero si el fotón dispersado tiene frecuencia mayor a la del incidente (en caso de que la molécula se encontraba en un nivel de energía mayor, por lo que al regresar al nivel basal transfirió energía al fotón) se produce la dispersión anti-Stokes [156].

Los componentes esenciales de un equipo de Raman incluyen una fuente de luz (típicamente un láser o infrarrojo cercano), un conjunto de ópticos para la iluminación de la muestra, un monocromador, y un sistema de procesamiento de señales que consiste de un detector, amplificador y dispositivo de salida. La muestra se ilumina con la luz monocromática, y la luz dispersada se colecta mediante una lente y se enfoca en el monocromador. Al salir del monocromador, la luz llega al detector, donde la señal óptica se convierte en señal eléctrica que se manipula por una serie de electrónicos [157]. El espectro Raman representa la intensidad óptica (eje de las ordenadas) dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce (eje de las abscisas). Dicho número de onda es proporcional a la frecuencia (la diferencia de la frecuencia Raman y la incidente), y es inversamente proporcional a la longitud de onda, y se expresa en cm^{-1} . La dispersión Rayleigh se toma como origen del eje. Por otro lado, se sabe que a temperatura ambiente, la gran mayoría de las moléculas se encuentran en un estado vibracional de menor energía, por lo que es mucho mayor la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que produzcan la dispersión Stokes que anti-Stokes (por lo que la intensidad de las anti-Stokes será mucho menor en el espectro); por lo mismo, se suele medir la dispersión Stokes y se grafica en la porción positiva de eje de las abscisas [156].

5.1.1.7 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en el análisis de las vibraciones de los átomos en una molécula. La radiación infrarroja se encuentra en el espectro electromagnético entre la zona de la luz visible y la de las microondas; es decir, entre los 200 y 12500 cm^{-1} . En la espectroscopía infrarroja se hace incidir radiación infrarroja sobre la muestra de interés; una parte de esta radiación es absorbida por la muestra, mientras que otra parte se transmite a través de la misma. Los enlaces químicos tienen distintos modos vibracionales a distintas frecuencias,

incluyendo los estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (*scissoring* y *rocking*, respectivamente), y fuera del plano (*wagging* y *twisting*, respectivamente). La absorción se produce cuando la frecuencia de excitación de un enlace (para lo cual debe ocurrir un cambio en el momento dipolar) coincide con alguna de las frecuencias de la radiación infrarroja. El espectrofotómetro detecta qué fracción de la radiación incidente es absorbida a una energía particular, generándose un espectro con picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre átomos que componen a una muestra. Dado que cada especie molecular se compone de una combinación única de átomos, se produce un espectro único o “huella digital”, que permite identificar materiales desconocidos, determinar la calidad (pureza) y consistencia de la muestra, así como la cantidad de cada material presente (a partir del tamaño de los picos). La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) es la variante más utilizada de la espectroscopía infrarroja. La FT-IR utiliza un interferómetro que emite todas las longitudes de onda a la vez (en lugar de un monocromador que hace incidir un rayo monocromático que cambia de longitud de onda a través del tiempo). Tras un análisis por FT-IR se obtiene un interferograma que posteriormente es convertido a un espectro infrarrojo convencional [158].

5.1.2 Caracterización de interacciones porfirinas-HOPG

5.1.2.1 Depósito de porfirinas sobre HOPG

Las *meso*-tetrafenilporfinas (H_2TPP) y sus complejos con metales(II) (NiTPP y CoTPP) se adquirieron de Strem Chemicals, Inc. La hemina se obtuvo de Fluka (pureza 98% por HPLC). El HOPG se obtuvo de Nanoscience Instruments, con grado ZYB (apropiado para quince a veinte eventos de deshoje, con un despliegue de mosaico de $0.8^\circ \pm 0.2^\circ$), área de 5×5 mm y grosor de 2 mm. Para disolver los polvos cristalinos de las porfirinas se emplearon diclorometano (CH_2Cl_2) para H_2TPP y CoTPP, cloroformo ($CHCl_3$) para NiTPP, y acetona ($(CH_3)_2CO$) para la hemina. Las soluciones se prepararon a concentraciones de aproximadamente 100 μM . En el caso de la hemina, la disolución se llevó a punto de ebullición ($\sim 57^\circ C$) para mejorar la solubilidad. El depósito de las porfirinas se realizó principalmente mediante el goteo de las soluciones sobre HOPG recién deshojado con un trozo de cinta adhesiva. En algunos casos se ensayaron otros métodos de depósito, como por ejemplo *Langmuir-Blodgett* para NiTPP; sin embargo, la técnica de goteo produjo los mejores

resultados en cuanto a la formación de autoensambles de porfirinas. Brevemente, la técnica de *Langmuir-Blodgett* se aplicó depositando 650 μL de una disolución 200 μM de NiTPP en CHCl_3 sobre la superficie del agua, formando una capa delgada cuya área se redujo por compresión, y los soportes de HOPG se hicieron contactar con la superficie de ésta. Después del depósito por cualquier técnica, las muestras se dejaron secar al aire unos minutos antes de su análisis por STM.

5.1.2.2 Análisis por microscopía de barrido de efecto túnel

El HOPG puro (libre de porfirinas) recién deshojado, así como las muestras obtenidas por depósito de H_2TPP , NiTPP, CoTPP y hemina, se analizaron por la técnica de STM empleando el equipo JEOL JSPM-5200, equipado con un escáner de 5 μm , y utilizando puntas de Pt/Ir de 0.25 mm (adquiridas de Nanosurf AG) cortadas mecánicamente. El análisis se realizó en modo de corriente constante, con parámetros iniciales de 1.1 nA de corriente de túnel y 0.5 V de voltaje (que se fueron modificando dependiendo de las necesidades), en condiciones atmosféricas, y a temperatura ambiente (cerca de los 17 $^\circ\text{C}$). Se registraron imágenes topográficas y de corriente mediante el software WinSPM TM-57553FST4, incluido con el equipo JEOL JSPM-5200.

5.1.3 Caracterización de interacciones porfirinas-SWNTs

5.1.3.1 Obtención de complejos porfirinas-SWNTs

Los SWNTs se adquirieron de ILJIN Nanotech Co., Inc., Korea, obtenidos por descarga de arco, con 95% de pureza, 1 a 1.2 nm de diámetro y unos cuantos cientos de nanómetros de longitud. Los complejos de SWNTs con porfirinas se prepararon utilizando soluciones de H_2TPP en diclorometano, NiTPP en cloroformo, CoTPP en diclorometano y hemina en acetona, a una concentración de 15 mg en 100 ml. La molaridad de las soluciones fue de 244.01 μM , 223.41 μM , 223.33 μM y 230.08 μM para H_2TPP , NiTPP, CoTPP y hemina, respectivamente. En caso de la hemina en acetona, la disolución se llevó hasta punto de ebullición (aproximadamente 57 $^\circ\text{C}$) para mejorar la solubilidad. Las soluciones resultantes se sometieron a baño ultrasónico durante 10 min. Posteriormente, en cada una de las soluciones se añadieron 5 mg de SWNTs, y se sometieron a baño ultrasónico por otros 10 min. Las

soluciones se dejaron reposar por unas cinco horas. Finalmente, los sobrenadantes se removieron con una pipeta Pasteur, hasta dejar únicamente el sedimento. Tal sedimento, en caso de que la interacción de las porfirinas con los SWNTs fuera favorable, contendría nanomateriales híbridos entre ambas especies moleculares; o en caso de que no lo fuera, contendría únicamente SWNTs sedimentados con algunos residuos mínimos de porfirinas. Los sedimentos obtenidos se almacenaron en forma de polvos para su análisis.

La proporción de porfirinas:SWNTs utilizada para preparar nanomateriales híbridos fue de 3:1, que, según cálculos de mecánica molecular (que se revisarán más adelante) y en caso de una interacción favorable, aseguraría una cobertura completa de las paredes laterales de los SWNTs con las moléculas porfirínicas.

5.1.3.2 Análisis termogravimétrico

Una parte de los polvos obtenidos de los complejos de SWNTs con H₂TPP, NiTPP, CoTPP y hemina, así como polvos cristalinos de las cuatro especies porfirínicas puras y SWNTs prístinos, se sometieron a análisis por TGA. Se empleó un equipo simultáneo de flujo de calor (DSC) y cambio de peso (TGA), modelo SDT-Q600 (TA instruments), con balanza horizontal. El sistema se calibró para masa de acuerdo con la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), certificado como 315.1620 ± 0.0048 mg. La escala de temperatura se calibró con materiales de referencia, analizando la temperatura de fusión de metales de alta pureza: indio, zinc y plata, con valores certificados de temperatura de fusión consistentes con la base de datos del NIST de 156.5985 °C, 419.5270 °C y 961.7800 °C, respectivamente. El flujo de calor se calibró con base en la capacidad calorífica de una muestra certificada de zafiro y determinando el calor de fusión del indio con valor certificado de $\Delta_{\text{fus}}H = (28.51 \pm 0.19)$ J·g⁻¹. El análisis de todas las muestras se realizó en flujo de calor, en una atmósfera de aire a 100 ml/min, y una rampa lineal de temperatura de 10 °C/min.

5.1.3.3 Análisis por espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se utilizó para analizar los polvos de SWNTs prístinos, y los complejos obtenidos de SWNTs con H₂TPP, NiTPP, CoTPP y hemina. Los espectros se obtuvieron mediante el espectrómetro Nicolet Almega XR de Raman Dispersivo, con láser de cristal de ortovanadato e itrio dopado con neodimio (Nd:YVO₄), y acoplado a un microscopio

óptico Olympus BX52. El análisis se realizó con excitación a 532 nm. Los espectros se registraron entre 100 y 4500 cm^{-1} de desplazamiento Raman.

5.1.3.4 Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Para el análisis por FT-IR se prepararon pastillas con bromuro de potasio (KBr), que no presenta modos vibracionales activos ante la irradiación infrarroja. Para preparar las pastillas, se molieron aproximadamente 100 mg de KBr en un mortero hasta obtener un polvo muy fino. Posteriormente, se añadieron 0.5 mg de polvo de cada muestra de interés, y se mezclaron hasta obtener la distribución más homogénea posible. Las mezclas se comprimieron mediante una prensa a 3000 psi (libras por pulgada cuadrada) para producir pastillas de aproximadamente 1 cm de diámetro y 1 mm de grosor. Este procedimiento se repitió para obtener pastillas de SWNTs prístinos, los complejos obtenidos de SWNTs con H₂TPP, NiTPP, CoTPP y hemina, y cada una de las especies porfirínicas puras. El análisis por FT-IR se realizó en un equipo Nicolet Nexus 670 FT-IR, con un láser de longitud de onda de 532 nm. Los espectros se registraron entre 400 y 4000 cm^{-1} de número de onda.

5.1.3.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido

Para el análisis por SEM se utilizaron polvos de SWNTs prístinos y una pequeña fracción de los polvos de complejos de SWNTs con H₂TPP, NiTPP, CoTPP y hemina. El análisis se realizó mediante el equipo JEOL JSM-5900LV de bajo vacío, con voltaje de aceleración de 20 kV. Paralelamente, se obtuvieron espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) mediante el espectrómetro de modelo Oxford, acoplado al microscopio para análisis elemental.

5.1.3.6 Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Para el análisis por TEM, una pequeña parte de los polvos de los complejos obtenidos de SWNTs con H₂TPP, NiTPP, CoTPP y hemina, así como el polvo de SWNTs prístinos, se resuspendieron en isopropanol, y se sometieron a 1 min de baño ultrasónico. Posteriormente, las suspensiones se tomaron con un capilar de vidrio y se depositaron por goteo sobre rejillas de cobre revestidas con Formvar/Carbón (adquiridas de Ted Pella, Inc.). Las rejillas se dejaron secar al aire, y se analizaron mediante el equipo de HR-TEM JEOL JEM-2010, a un voltaje de

aceleración de 200 kV. Se registraron imágenes de diversas áreas de las muestras y a diferentes acercamientos.

5.1.3.7 Análisis por microscopía de barrido de efecto túnel

Las muestras para análisis por STM se prepararon resuspendiendo en isopropanol los polvos de los complejos obtenidos de SWNTs con H₂TPP, NiTPP, CoTPP y hemina, así como el polvo cristalino de SWNTs prístinos. Las suspensiones se sometieron a baño ultrasónico durante 1 min. Posteriormente, se tomó una gota de cada suspensión y se depositó sobre un soporte de HOPG recién deshojado. Las muestras se dejaron secar por unos minutos, y se procedió a su análisis por STM mediante el equipo JEOL JSPM-5200, con las mismas condiciones y parámetros descritos para el análisis de porfirinas depositadas sobre HOPG, y empleando el software WinSPM TM-57553FST4 para la adquisición de las imágenes.

5.1.4 Caracterización de interacciones porfirinas-C₆₀

5.1.4.1 Preparación de películas de C₆₀ sobre HOPG

El fullereno C₆₀ se obtuvo de M.E.R. Corporation, con pureza de 99 %, sintetizado por el método de descarga de arco. El C₆₀ se utilizó para la construcción de películas sobre HOPG por deposición física de vapor (PVD) empleando el equipo CVD12S de Intercovamex, adaptado para PVD. El depósito se realizó sobre HOPG previamente deshojado, a una presión de aproximadamente 2×10^{-6} Torr (condiciones de alto vacío). Inicialmente se ensayaron depósitos cortos (menores a los 2 min de evaporación) para producir capas delgadas y uniformes de C₆₀ (idealmente en monocapa); sin embargo, estos ensayos resultaron en la formación de cúmulos aislados, separados por áreas extensas de HOPG puro (inconveniente para el presente estudio). Por lo tanto, se procedió a realizar depósitos de 20 min de evaporación para producir películas de aproximadamente 70 nm de grosor.

5.1.4.2 Depósito de porfirinas sobre las películas de C₆₀ sobre HOPG

En un inicio, se probaron depósitos por goteo de H₂TPP, NiTPP, CoTPP y hemina en distintos disolventes sobre las películas de C₆₀ sobre HOPG. Sin embargo, en todos los casos, estos depósitos causaron la pérdida de integridad estructural de las películas obtenidas. Por lo

tanto, se recurrió a la técnica de PVD para depositar a las porfirinas sintéticas (TPP) sobre las películas de C_{60} de 70 nm sobre HOPG, por 2 min de evaporación, a aproximadamente 2×10^{-6} Torr. El método de PVD no se aplicó para el depósito de la hemina, dado que se destruiría a temperatura elevada, aún en condiciones de vacío.

5.1.4.3 Análisis por microscopía de barrido por sonda

Las películas de C_{60} de 70 nm sobre HOPG, tanto antes como después del depósito de porfirinas, se analizaron mediante microscopía de barrido por sonda en sus variantes STM y AFM. El análisis por STM se realizó empleando el equipo JEOL JSPM-5200, con los mismos parámetros de barrido y en las mismas condiciones que en los casos de porfirinas sobre HOPG puro y nanomateriales híbridos de porfirinas-SWNTs. El análisis del AFM se realizó empleando el mismo equipo en modalidad AFM, operado en modo de contacto intermitente, empleando puntas de silicón revestidas con aluminio (adquiridas de Ted Pella, Inc.); en condiciones atmosféricas y temperatura ambiente (aproximadamente 17 °C). Se registraron imágenes topográficas y de fase, empleando el software WinSPM TM-57553FST4.

5.1.5 Procesamiento de imágenes de microscopía de barrido por sonda

Las imágenes obtenidas por microscopía de barrido por sonda en sus variantes STM y AFM se sometieron a procesamiento mediante el programa WSxM [147], con fines de mejorar la calidad de los gráficos y analizar lo registrado en la imagen. El procesamiento incluyó la remoción de líneas de ruido y suavización de imágenes con exceso del mismo, aumento o disminución de brillo y contraste, obtención de perfiles topográficos, medición de las estructuras registradas, rotaciones y acercamientos a áreas pequeñas.

5.2 Técnicas de modelado molecular

El modelado molecular es un conjunto de métodos teóricos y técnicas computacionales, que se utiliza para representar sistemas moleculares y simular su comportamiento dentro de un sistema. Por lo tanto, el modelado molecular puede servir para predecir o interpretar resultados experimentales; o descubrir fenómenos novedosos [159]. Existen dos distintas aproximaciones para estudiar la energía de una molécula: la mecánica molecular y la mecánica cuántica.

5.2.1 Mecánica molecular

5.2.1.1 Principios de mecánica molecular

La mecánica molecular se emplea cuando no es necesaria la simulación de reacciones químicas, por lo que los principios de mecánica clásica (newtoniana) son suficientes para describir el comportamiento de un sistema. Esta técnica es apropiada para simular sistemas con un gran número de átomos o moléculas, puesto que su costo computacional es relativamente bajo (a diferencia de la mecánica cuántica). La mecánica molecular no analiza directamente las nubes electrónicas de los átomos, sino que considera a la molécula como una colección de masas puntuales (átomos) interactuando mediante fuerzas elásticas (enlaces). Las fuerzas se describen como funciones de energía potencial en términos de interacciones entre átomos enlazados y no enlazados; el componente electrónico del sistema se toma en cuenta de forma implícita, haciendo uso de los campos de fuerza. Un campo de fuerza es una ecuación parametrizada que describe la energía potencial de un sistema como función de su conformación. La parametrización del campo de fuerza se refiere a los parámetros de los átomos en cuanto a sus radios de Van der Waals, masa atómica, carga parcial, valores de equilibrio para longitud y ángulos de enlaces, ángulos dihedrales, etc.; que se obtienen experimentalmente (por ejemplo a partir de datos cristalográficos) o a partir de cálculos por mecánica cuántica. Estos parámetros se utilizan en la función de energía potencial definida en el campo de fuerza. Durante un cálculo de mecánica molecular, la energía total del sistema se minimiza con respecto a las coordenadas atómicas, y consiste de la suma de distintas contribuciones que calculan las desviaciones del equilibrio en la longitud, ángulos y torsiones de los enlaces, además de interacciones no-enlazadas como las electrostáticas y Van der Waals (Fórmula 1) (las electrostáticas se describen mediante la Ley de Coulomb, y las Van der Waals mediante el potencial de Lennard-Jones). En consecuencia, la energía total minimizada corresponde a una estructura molecular en equilibrio. Por sí misma, la energía total no tiene un sentido físico estricto, pero sirve para comparar la energía entre dos distintas conformaciones analizadas [160,161].

Fórmula 1.

$$E_{total} = E_{enlaces} + E_{ángulos} + E_{dihedros} + E_{electrostáticas} + E_{VanderWaals}$$

La minimización de energía se puede realizar mediante distintos algoritmos, dentro de los cuales destacan el de descenso de la máxima pendiente y el gradiente conjugado. El de descenso de máxima pendiente mueve repetidamente a los átomos hacia un mínimo local en la dirección de sus fuerzas. En el presente estudio se utilizó el algoritmo de gradiente conjugado, que acumula la información sobre la función de una iteración y la utiliza para computar el siguiente vector de dirección en la minimización; cada paso refina la dirección hacia el mínimo. Este algoritmo es computacionalmente costoso a diferencia del de máxima pendiente; sin embargo, la convergencia hacia el mínimo energético es más eficiente. En cuanto a la convergencia, los criterios para alcanzarla pueden consistir del número de iteraciones o “pasos” deseados en la minimización, o el valor medio cuadrático (RMS) de la energía (cambios en la energía del sistema de un paso al otro). Con base en el RMS, se considera que la energía ha llegado a un mínimo final cuando éste se encuentra alrededor de $0.001 \text{ kcal mol}^{-1}$; aunque, dependiendo de la precisión deseada, puede ser menor [160,161].

5.2.1.2 Construcción de modelos de MCBD

Para simular la interacción de las porfirinas con la superficie del HOPG se construyó un modelo para una hoja de grafeno plana, con medidas de $9.64 \times 5.94 \text{ nm}$ (después de la optimización de geometría). Esta hoja de grafeno representa la capa superficial del HOPG, que es donde ocurre la interacción con las porfirinas en condiciones experimentales. Adicionalmente, para investigar el efecto de defectos estructurales del HOPG sobre la adsorción de las porfirinas, se construyeron dos hojas de grafeno con corrugaciones en su parte media (manifestadas en un sutil cambio en la curvatura); simbolizando defectos que en condiciones experimentales se podrían formar a causa de escalones subsuperficiales. Para la adsorción de H_2TPP se empleó una hoja de $6.1 \times 2.4 \text{ nm}$, y para la hemina una hoja de $9.6 \times 4.3 \text{ nm}$ (después de la optimización de la geometría).

Para simular las interacciones de las porfirinas con SWNTs, se construyó un modelo de SWNT de tipo zigzag y puntas cerradas. Las medidas del modelo fueron de 1.2 nm de diámetro y 8.2 nm de longitud (después de la optimización de la geometría).

Para simular las interacciones de las porfirinas con C_{60} en forma de películas sobre grafito, se utilizó la hoja de grafeno de aproximadamente $9.64 \times 5.94 \text{ nm}$ (misma utilizada para simular grafeno puro), completamente cubierta con cincuenta y ocho moléculas de C_{60}

organizadas en monocapa. La estructura de una molécula de C_{60} se obtuvo de la base de datos del programa HyperChem 7.01, utilizado para la simulación por mecánica molecular. La geometría de todos los modelos de MCBd se optimizó como se describirá más adelante.

Los modelos de MCBd utilizados se muestran más adelante.

5.2.1.3 Obtención de modelos de porfirinas

Las estructuras de H_2TPP y hemina se obtuvieron de la base de datos de HyperChem 7.01. Debido a que en el análisis por mecánica molecular no se consideran las nubes electrónicas, H_2TPP se utilizó como modelo para representar a las tres especies de TPP de interés que presentan esencialmente la misma geometría. La geometría de ambas especies porfirínicas se optimizó como se describirá más adelante en las secciones correspondientes.

5.2.1.4 Construcción de complejos de adsorción de porfirinas sobre MCBd

Los complejos de adsorción de H_2TPP y hemina sobre los modelos de cada MCBd se construyeron partiendo de los arreglos más sencillos de una o dos moléculas porfirínicas (dependiendo del sistema). Con base en las geometrías más estables en los arreglos sencillos, se construyeron sistemas con un mayor número de moléculas (hasta dieciséis, en algunos casos). El método preciso de la construcción de complejos de adsorción de porfirinas sobre los MCBd se detallará en la sección 4 para cada caso particular. La optimización de la geometría de los complejos construidos se realizó como se describe a continuación.

5.2.1.5 Optimización de geometría de los complejos

Las geometrías optimizadas tanto de los modelos de MCBd y porfirinas por separado, así como de sus complejos de adsorción, se obtuvieron por minimización de energía. Las minimizaciones de energía se realizaron mediante el software HyperChem 7.01 (de Hypercube, Inc.), empleando el campo de fuerza MM+ con algoritmo de gradiente conjugado Polak-Ribiere. La condición para la terminación del cálculo (convergencia energética del sistema) fue un RMS de $0.001 \text{ kcal } \text{Å}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. El cálculo de la energía de formación (energía relativa o energía de adsorción), $\Delta E_{\text{complejo}}$, se realizó con base en la Fórmula 2, que explica que la energía de formación es resultado de la diferencia entre la energía absoluta del complejo y de la suma de las energías absolutas de las especies moleculares que lo componen:

Fórmula 2.

$$\Delta E_{\text{complejo}} = E_{\text{complejo}} - (E_C + nE_{\text{porf}})$$

donde:

$\Delta E_{\text{complejo}}$ es la energía relativa;

E_{complejo} es la energía absoluta del complejo de adsorción;

C es la hoja de grafeno, el SWNT, o la película de C_{60} ;

n es el número de moléculas de porfirinas que participan en el complejo; y

E_{porf} es la energía absoluta de la porfirina analizada: H_2TPP o hemina.

Se compararon las energías de formación ($\Delta E_{\text{complejo}}$) obtenidas para las distintas geometrías de arreglo para un número variable de moléculas porfirínicas en cada sistema analizado, y se utilizaron para identificar los complejos más energéticamente favorables.

5.2.1.6 Comparación con los resultados de microscopía

Las geometrías y periodicidades de los arreglos más energéticamente favorables de cada sistema se compararon con las imágenes obtenidas por STM; en algunos casos posibilitando realizar traslapes entre el modelo y la imagen. La comparación se realizó con el fin de relacionar, apoyar o explicar los resultados experimentales.

5.2.1.7 Construcción de modelos adicionales

En los casos de los complejos de H_2TPP , $NiTPP$ y hemina con SWNTs, la adsorción de las porfirinas ocurrió en la superficie de cúmulos de SWNTs en lugar de SWNTs individuales (como se discutirá más adelante); situación no contemplada en la simulación. Por esta razón, se construyeron algunos complejos adicionales para la simular la adsorción de estas porfirinas sobre dos SWNTs (lo más computacionalmente accesible para representar un cúmulo de nanotubos), y así procurar explicar los arreglos observados en las imágenes de STM. La geometría de estos complejos se optimizó de la manera descrita anteriormente.

5.2.2 Mecánica cuántica y teoría del funcional de la densidad

5.2.2.1 Principios de mecánica cuántica y teoría del funcional de la densidad

La mecánica cuántica es el conjunto de técnicas de modelado molecular que permite analizar detalladamente las nubes electrónicas de una molécula, describir reacciones químicas

(formación y ruptura de enlaces), y se puede emplear para parametrizar campos de fuerza. Sin embargo, su costo computacional es muy elevado y es capaz de analizar sistemas con un número bajo de átomos (menor a 1000). El movimiento de las partículas (electrones o núcleos) se explica por una función matemática (función de onda, que describe a los electrones como ondas) que asigna la probabilidad de que se encuentren en un punto del espacio en un instante determinado; representando el estado físico de un sistema. La ecuación de Schrödinger proporciona una manera de explicar la evolución temporal de la función de onda, y se puede realizar mediante aproximaciones como la Born-Oppenheimer (para biomoléculas), Hartree-Fock, y la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Los métodos de mecánica cuántica pueden realizar cálculos ya sea con inclusión de algunos datos experimentales para facilitar el proceso (llamados semi-empíricos), o enteramente a partir de principios teóricos (llamados *ab initio*) [160,161].

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un método de mecánica cuántica de alta precisión y un costo computacional relativamente bajo, que se basa en determinar la energía de una molécula a partir de su densidad electrónica (en lugar de su función de onda). La densidad electrónica es una función; por lo que el funcional es la función de una función. La DFT se encuentra en la frontera entre métodos *ab initio* y semi-empíricos, puesto que los funcionales pueden provenir de mecánica cuántica o utilizar datos empíricos parametrizados. La aproximación más sencilla a la DFT es la de densidad local (LDA), y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto (es decir, que la densidad electrónica es homogénea; mientras que algunas otras aproximaciones pueden también utilizar su gradiente, pero son más computacionalmente costosas). Este funcional local reproduce las propiedades de densidad de un gas uniforme de electrones libres [160].

5.2.2.2 Construcción de complejos y optimización de geometría

Para evaluar más a fondo el efecto de los defectos del grafito sobre la adsorción de porfirinas, se construyó una pequeña hoja de grafeno con una vacante múltiple en el centro, obtenida por remoción de ocho átomos de carbono (cuyas valencias fueron satisfechas mediante grupos funcionales oxidados). Se generaron tres modelos de grafito: la hoja con la vacante múltiple apilada ya sea encima o debajo de una hoja intacta, así como dos hojas

intactas apiladas entre sí. Se optimizó la geometría de cada modelo de grafito empleando el funcional desarrollado por Perdew-Wang (PWC) dentro de la aproximación LDA con el conjunto base DN (PWC/DN), disponible en el módulo DMol³ implementado en el paquete Materials Studio 3.2 de Accelrys Inc. [162]. Posteriormente, se colocó una molécula de H₂TPP en la superficie de cada modelo; procediendo nuevamente a la optimización de la geometría. Se calculó la energía de formación de cada complejo (de acuerdo con la Fórmula 2), y se utilizó para identificar la opción más energéticamente favorable.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 INTERACCIONES DE LAS PORFIRINAS CON LA SUPERFICIE DE GRAFITO PIROLÍTICO ALTAMENTE ORDENADO (2D)

6.1.1 Resultados experimentales

6.1.1.1 Caracterización del HOPG puro

Antecediendo su uso como soporte para el depósito de porfirinas, el HOPG (previamente deshojado) se caracterizó mediante la técnica de STM. Como se describió, el HOPG se compone de hojas de grafeno apiladas a unos 0.34 nm entre sí, y en cada hoja de grafeno los átomos de carbono se encuentran a una distancia de aproximadamente 0.14 nm y ángulos de 120° entre sí, formando una red hexagonal. El apilamiento entre las hojas de grafeno ocurre de forma que en cada hexágono de la hoja superficial tres átomos de carbono presentan un átomo de carbono vecino en la capa inmediata inferior; mientras que los otros tres átomos de carbono carecen de tales vecinos (Figura 23a). Dicha relación posicional de las hojas de grafeno responde por el “alto ordenamiento” del HOPG (de ahí su nombre). Al analizar el HOPG mediante la técnica de STM, como se muestra en la Figura 23b, la estructura atómica se manifiesta como un patrón de distintas tonalidades que representan el relieve de la superficie del grafito. Los puntos más claros, que sobresalen en la superficie, se denominan *sitios β* y representan a átomos de carbono que carecen de un átomo vecino en la hoja de grafeno inmediata inferior. Los puntos más oscuros se ubican más abajo y se denominan *sitios α* , representando a átomos de carbono que sí poseen a un átomo de carbono vecino en la capa inmediata inferior; lo cual causa una reducción en su densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi. Por lo tanto, la superficie del grafito se compone de dos subredes: α y β , donde la distancia entre dos sitios α o β contiguos es de aproximadamente 0.25 nm.

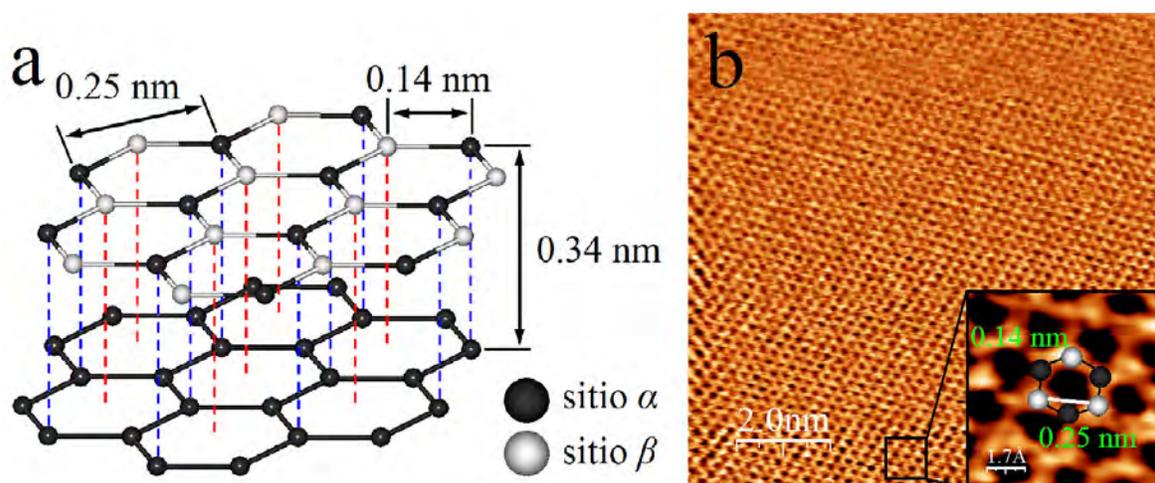


Figura 23. Estructura atómica de la superficie del HOPG: diagrama explicativo (a), e imagen topográfica obtenida por STM (b) ($I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V). Los puntos más claros (sitios β) sobresalen en la superficie, mientras que los puntos más oscuros (sitios α) se ubican más abajo; representando a átomos de carbono sin y con un átomo de carbono en la capa inmediata inferior, respectivamente. La distancia entre dos átomos de carbono vecinos en cada hoja de grafeno es de aprox. 0.14 nm, y la distancia entre dos sitios α o β contiguos es de aprox. 0.25 nm.

No obstante que en un caso ideal el HOPG es un material atómicamente plano, la presencia de diversos defectos estructurales es un fenómeno frecuente. Algunos defectos estructurales pueden producirse por perturbaciones intrínsecas de la arquitectura del cristal de HOPG, incluyendo a los defectos puntuales (Stone-Wales, vacantes sencillas y múltiples, adátomos, etc.), dislocaciones, corrugaciones, límites de grano, inclusiones y huecos, etc. [163-165]. Algunos otros defectos del HOPG pueden originarse durante el deshoje, incluyendo escalones, crestas, tiras de grafito, hojuelas plegadas, trozos de grafito roto, etc. [166]. La Figura 24a muestra la superficie del HOPG puro libre de defectos, mientras que las Figuras 24b-f ilustran algunos casos representativos de defectos estructurales. Por ejemplo, las Figuras 24b y c ejemplifican a defectos generados por el deshoje: la Figura 24b ilustra una hojuela plegada y la Figura 24c el borde de un escalón (donde, según el perfil topográfico correspondiente, la diferencia de alturas entre la capa más elevada y la más baja es de aproximadamente 0.35 nm, equivalente a la distancia entre las hojas de grafeno en el HOPG; por lo que se trata de un escalón monoatómico). Las Figuras 24d-f ilustran ejemplos de defectos producidos durante el crecimiento del cristal; en particular, la Figura 24d muestra varias corrugaciones paralelas, la Figura 24e a una corrugación aislada, y la Figura 24f a un límite de grano. Los defectos producidos durante el crecimiento del cristal, por lo general,

producen cambios más sutiles en el relieve del HOPG en comparación con los originados por su deshoje.

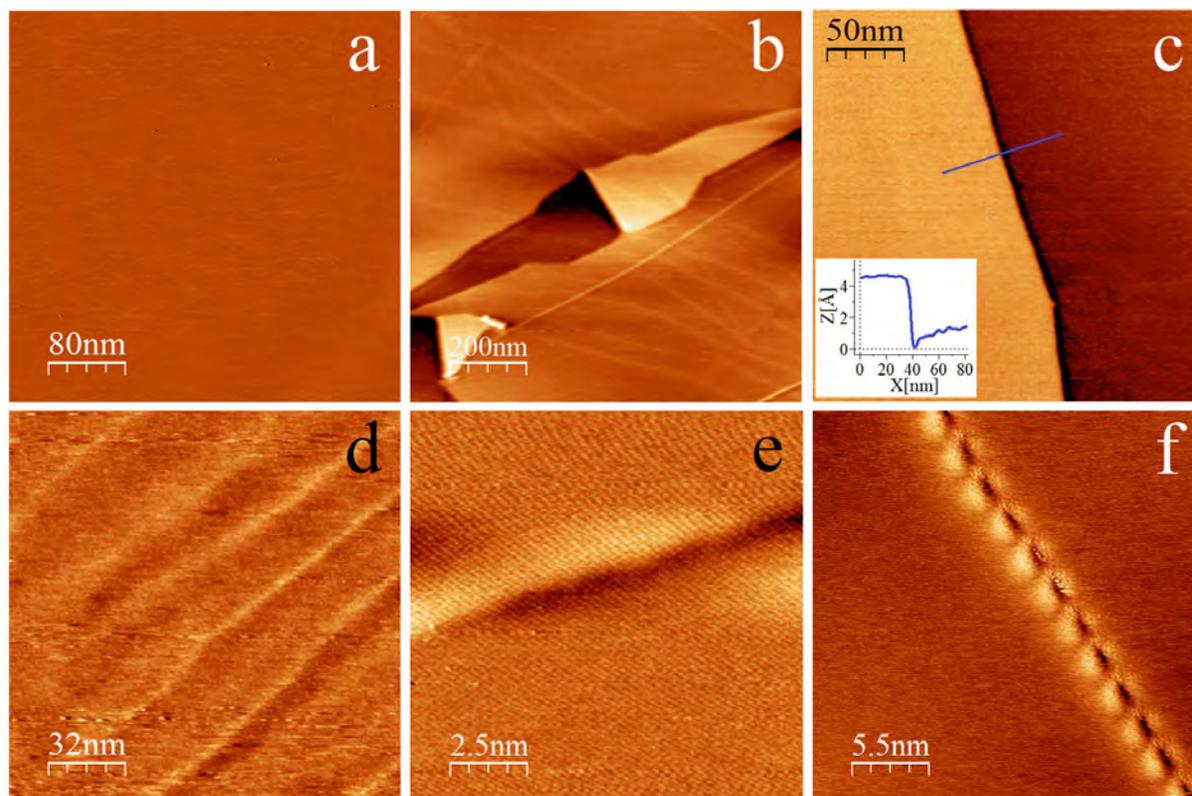


Figura 24. Imágenes topográficas obtenidas por STM de una superficie intacta del HOPG puro (a); y algunos ejemplos de defectos estructurales que se pueden encontrar en la superficie del HOPG puro (b-f), como hojuelas plegadas de grafito (b); el borde de un escalón (c); una zona con varias corrugaciones paralelas (d); una corrugación aislada (e); y un límite de grano (f). Parámetros de barrido: (a) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V; (b) $I_T = 0.5$ nA, $V = -1.0$ V; (c) $I_T = 0.5$ nA, $V = -1.0$ V; (d) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V; (e) $I_T = 1.7$ nA, $V = -0.5$ V; (f) $I_T = 0.5$ nA, $V = -0.7$ V.

Además de los defectos estructurales mencionados anteriormente, al explorar el HOPG en su estado puro, en ocasiones se puede hallar el fenómeno de *súperredes*. Tal fenómeno ocurre a raíz de la rotación de una o más hojas de grafeno superficiales con respecto a las capas inferiores, y, al igual que los defectos del grafito, se puede atribuir a imperfecciones intrínsecas del cristal o a un daño físico durante su manejo. En la Figura 25a se ejemplifica la topografía generada por STM de una súperred, que se observa como un sistema de estructuras hexagonales superperiódicas. Dicha topografía se produce debido a que, al ocurrir la rotación, se altera la correspondencia entre los átomos de carbono de la(s) capa(s) superficial(es) del HOPG con los de la capa inmediata inferior. Consecuentemente, los átomos de carbono de la

capa superficial pueden ahora encontrarse por encima de cualquier sitio de la capa inmediata inferior, como puede ser un sitio α , β o algún punto entre ambos; resultando en el cambio de periodicidad observada en la imagen de STM. La periodicidad de la súperred puede variar, y depende del ángulo de rotación. En el caso de la Figura 25b (que es un acercamiento a un área de la Figura 25a), se puede ver que la distancia entre dos puntos claros u oscuros contiguos es de unos 10 nm; significativamente mayor a la distancia entre dos sitios α o β contiguos en el HOPG normal (0.25 nm). Conocer la posibilidad de existencia de las súperredes es importante puesto que, en algunos casos, podrían confundirse, por ejemplo, con arquitecturas periódicas producidas por el autoensamble de moléculas depositadas, complicando el análisis de las imágenes de STM [165]. Por otro lado, las súperredes presentan propiedades electrónicas peculiares, por lo que se ha planteado [167] que podrían servir como una especie de moldes para la adsorción ordenada con periodicidad regular de algunos materiales.

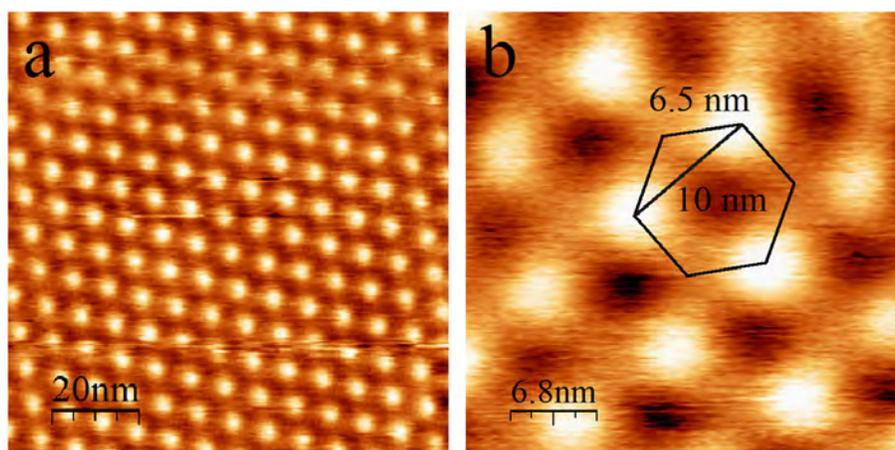


Figura 25. Imágenes topográficas obtenidas por STM de una súperred formada en la superficie de HOPG. En (a) se observa una red hexagonal superperiódica, causada por la alteración en la correspondencia entre los átomos de carbono de la(s) capa(s) superficial(es) y la inmediata inferior del HOPG. En un acercamiento a la súperred (b) se puede distinguir que la distancia entre dos puntos claros u oscuros contiguos es de unos 10 nm; significativamente mayor a la periodicidad del HOPG normal. Parámetros de barrido: (a) $I_T = 1.2$ nA, $V = -0.5$ V; (b) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V.

La caracterización del HOPG en su estado puro es crucial para el presente estudio desde tres puntos de vista principales. Primero, como se revisó, el HOPG puede presentar defectos estructurales, que en algunos casos pueden complicar la interpretación de las imágenes de STM. Segundo, debido a que dichos defectos alteran la estructura electrónica original del HOPG, podrían servir como sitios preferenciales de adsorción para algunas moléculas [168, y

referencias ahí citadas] (como se revisará más adelante). Y tercero, la calibración de los parámetros de barrido del STM para observar la estructura atómica del HOPG suele facilitar la posterior visualización de moléculas depositadas (especialmente si se trata de moléculas de tamaño pequeño y relieve poco pronunciado). Con base en lo anterior, se puede concluir que la caracterización detallada por STM del HOPG usado como soporte es crítico para conocer la superficie en que se van a depositar los materiales a analizar, tomando en cuenta la posible presencia de defectos estructurales y otros fenómenos como las súperredes.

6.1.1.2 Cintas autoensambladas de porfirinas sobre HOPG

La interacción de las moléculas de TPP con la superficie de HOPG se analizó mediante la técnica de STM. Cabe mencionar que por las propiedades del sistema, STM resulta la única técnica analítica adecuada.

El HOPG, previamente caracterizado mediante STM en su estado puro, se utilizó para depositar tres tipos de porfirinas sintéticas: *meso*-tetrafenilporfinas (TPP) en forma de ligando libre (H_2TPP) y sus dos complejos con metales de transición centrales cobalto(II) y níquel(II) (CoTPP y NiTPP, respectivamente); así como una porfirina de origen biológico: la hemina. Los depósitos se realizaron mediante diversos métodos, entre ellos el goteo, la inmersión del soporte en soluciones con porfirinas en distintos disolventes, así como la técnica de *Langmuir-Blodgett*. Todos los métodos generaron resultados positivos en cuanto a la formación de autoensambles de porfirinas; sin embargo, la mayor frecuencia de autoensambles se observó como resultado del goteo de porfirinas en disolución: H_2TPP y CoTPP en diclorometano, NiTPP en cloroformo, y hemina en acetona. El análisis por STM de las porfirinas depositadas mostró repetidamente la formación de cintas autoensambladas en monocapa, formadas por varias hileras individuales alineadas de forma paralela e interactuando entre sí, sobre la superficie del HOPG. Algunos ejemplos ilustrativos se muestran en la Figura 26 para H_2TPP (Figuras 26a-c), NiTPP (Figuras 26d y e), CoTPP (Figuras 26f y g), y hemina (Figuras 26h e i). Todas las imágenes de la Figura 26 ejemplifican cintas obtenidas por goteo de las porfirinas en los disolventes mencionados; a excepción de la Figura 26e, que ilustra una cinta de NiTPP obtenida por la técnica de *Langmuir-Blodgett*. Estos resultados sugieren que la formación de cintas autoensambladas es un fenómeno común para diversas especies de porfirinas, tanto sintéticas como naturales. Lamentablemente, la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre el

soporte (por acción de la punta del STM y vibración térmica) impide observar la estructura molecular exacta de las porfirinas, de modo que las moléculas se visualizan como manchas redondeadas de aproximadamente 1.8 nm de diámetro sin una morfología bien definida.

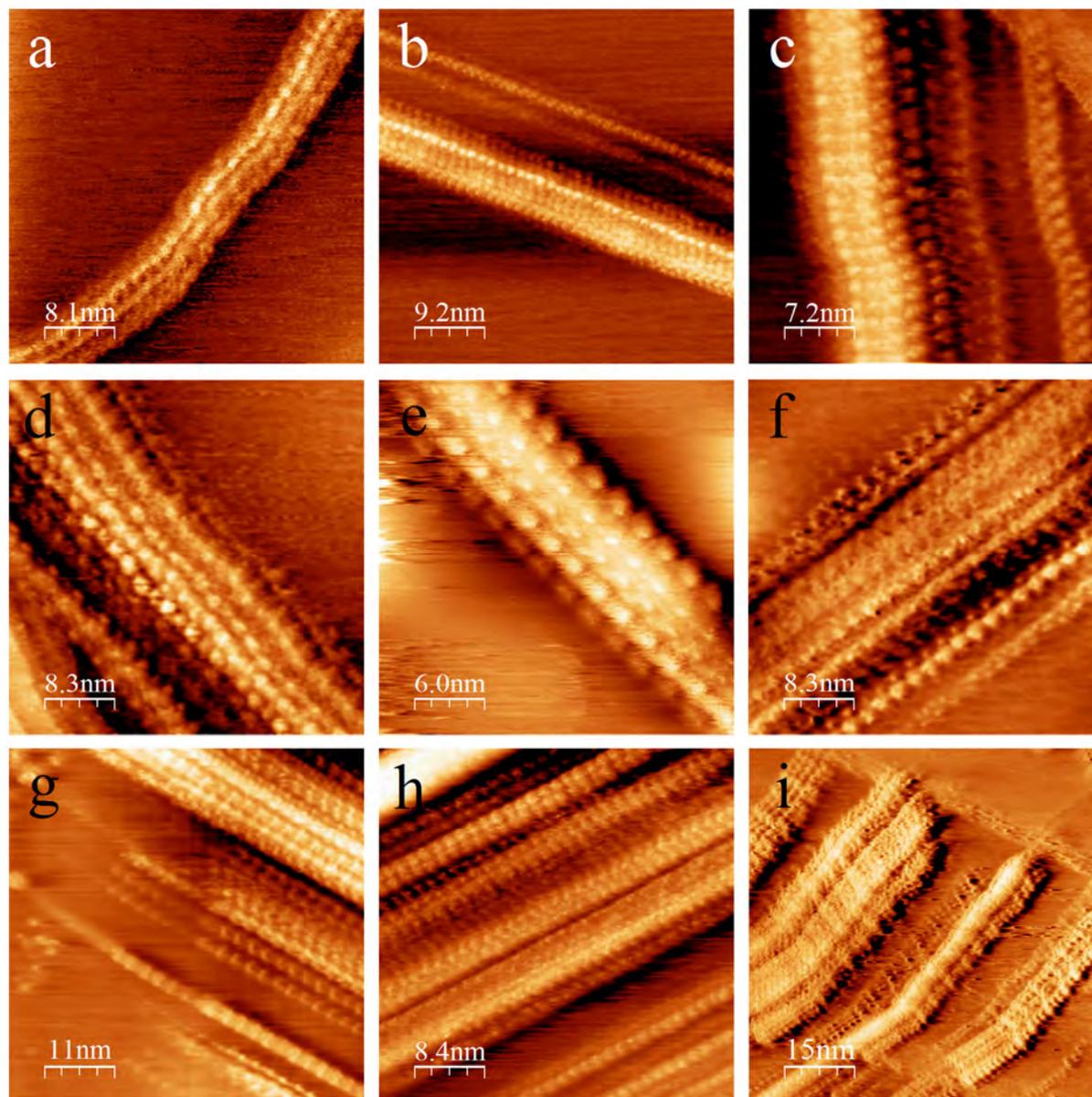


Figura 26. Imágenes topográficas obtenidas por STM de cintas autoensambladas de: H_2TPP (a-c), $NiTPP$ (d,e), $CoTPP$ (f,g), y hemina (h,i), sobre la superficie de HOPG. Se observa que las cintas de las cuatro especies de porfirinas se forman por la asociación de hileras individuales paralelas. Parámetros de barrido: (a) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V; (b) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V, (c) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.5$ V; (d) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.3$ V; (e) $I_T = 0.7$ nA, $V = -0.7$ V; (f) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V; (g) $I_T = 0.6$ nA, $V = -0.5$ V; (h) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.5$ V; (i) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V.

Las cintas autoensambladas resultaron complejos altamente estables dado que su longitud, con frecuencia, excedió los 5 μm sobre el HOPG, permaneciendo estructuralmente íntegras aún al cruzar por encima de algunos defectos estructurales del grafito (siempre y cuando no hayan tenido un relieve excesivamente pronunciado). Un ejemplo ilustrativo de lo anterior se muestra en la Figura 27a, donde una cinta autoensamblada de H_2TPP sobre HOPG, midiendo más de 3 μm , cruza por encima de múltiples defectos estructurales (como fibras y escalones) conservando su continuidad. La Figura 27b es un acercamiento a un sitio en que se observa claramente cómo la cinta cruza por encima de una fibra de grafito, sin sufrir interrupción. Al encontrarse justo por encima de la fibra de grafito, la cinta se observa ligeramente más brillante; atribuible al hecho de que en este sitio el relieve es más pronunciado, aunque no se puede descartar que podría haber un sutil cambio en la geometría ó periodicidad en este sitio (la resolución de la imagen de STM no permite analizar dichos aspectos), que se restablece después del cruce.

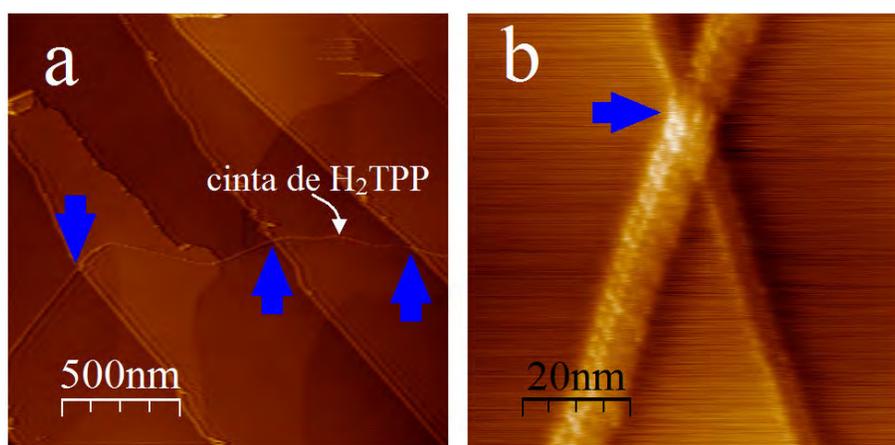


Figura 27. Imágenes topográficas obtenidas por STM de una cinta autoensamblada de H_2TPP que cruza por encima de defectos del HOPG permaneciendo estructuralmente íntegra. En (a) se observan varios sitios de cruce (indicados mediante flechas azules). En (b) se muestra en detalle cómo la cinta conserva su integridad cruzando por encima de uno de tales defectos (flecha azul). Parámetros de barrido: (a) $I_T = 0.8 \text{ nA}$, $V = -0.5 \text{ V}$; (b) $I_T = 0.6 \text{ nA}$, $V = -0.5 \text{ V}$.

Es importante mencionar que la frecuencia precisa con que se observaron cintas autoensambladas a lo largo del estudio no fue posible de cuantificar. Esto se debe a varios motivos. Por un lado, tomando en cuenta que el área de barrido con el escáner empleado es de un máximo de $4 \times 4 \mu\text{m}$, mientras que el soporte de HOPG mide aproximadamente $5 \times 5 \text{ mm}$; por lo que analizar mediante el STM el área completa y calcular la frecuencia de formación y

extensión de los autoensambles resulta muy difícil (además de que el equipo JEOL JSPM-5200 no cuenta con la posibilidad de registrar qué áreas ya fueron analizadas). Por otro lado, al inicio del estudio no se proyectó el cálculo de la frecuencia de las cintas puesto que no se conocía que éste sería un fenómeno predominante; por lo que en muchas ocasiones aunque éstas se observaron durante el barrido, no se registraron en imágenes de STM. Asimismo, otro problema significativo con el cálculo de la frecuencia de las cintas autoensambladas de porfirinas sobre el HOPG (y, por lo tanto, la reproducibilidad de la preparación de las muestras para obtener el mismo resultado) es que la distribución de las porfirinas después de su depósito sobre el soporte, especialmente mediante el goteo, no es uniforme. Esto se debe a que, al colocar una gota de la disolución con porfirinas sobre el HOPG, la evaporación del disolvente es tal que gran parte de las porfirinas disueltas se acumulan en las orillas de la gota (y por lo tanto en las orillas del soporte); dejando una mancha de secado en el perímetro de la gota. Esta distribución heterogénea de las porfirinas complica de gran manera una cuantificación en términos de qué frecuencia y extensión de las cintas autoensambladas se puede obtener a partir de qué concentración de la disolución depositada.

6.1.1.3 Monocapas autoensambladas de porfirinas sobre HOPG

Mientras que las cintas resultaron la arquitectura autoensamblada de porfirinas más frecuente en la superficie del HOPG, en casos aislados se pudo observar la formación de arquitecturas con un nivel de organización más complejo, que es el caso de las monocapas autoensambladas (SAMs). Las SAMs se visualizan mediante el STM como “tapetes” que cubren áreas extensas de la superficie del soporte. Un ejemplo se muestra en la Figura 28, donde la superficie del HOPG se observa completamente cubierta por moléculas de CoTPP formando una SAM extensa. El perfil topográfico muestra picos de 2.0 nm de ancho y 0.6 nm de altura, coincidiendo con las dimensiones de las moléculas de CoTPP. Las distancias entre moléculas de CoTPP vecinas es de unos 1.5 nm entre moléculas alineadas y 2.0 nm entre moléculas en diagonal (periodicidad que, como se revisará más adelante, coincide con los resultados de modelado por mecánica molecular).

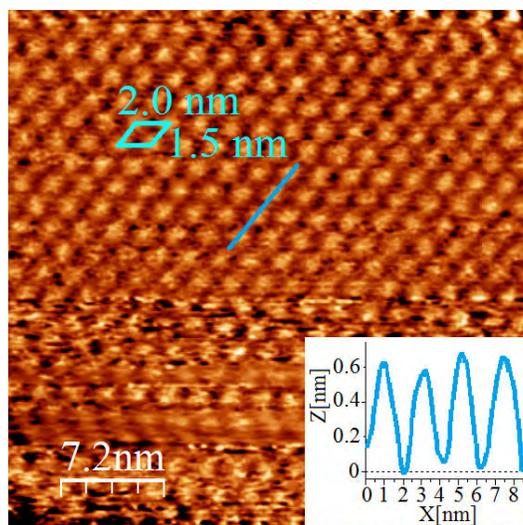


Figura 28. Imagen topográfica obtenida por STM de una monocapa autoensamblada de CoTPP sobre la superficie del HOPG. El perfil topográfico a lo largo de la línea azul muestra picos de aprox. 2.0 nm de ancho y 0.6 nm de altura; correspondiendo con las dimensiones de moléculas de CoTPP. La periodicidad del arreglo es de aprox. 1.5 nm entre moléculas alineadas y 2.0 nm entre moléculas en diagonal. Parámetros de barrido: $I_T = 1.4$ nA, $V = -0.7$ V.

La formación de SAMs resultó un fenómeno mucho menos frecuente que el de las cintas autoensambladas: se observó únicamente en dos ocasiones a lo largo de todo el estudio. Esto se debe a que, para que ocurra la formación de un arreglo tan complejo, se requiere de la confluencia de múltiples condiciones de depósito que lo favorezcan. Tales condiciones incluyen una concentración de porfirinas muy específica, una distribución altamente homogénea sobre el soporte, una evaporación del disolvente relativamente lenta como para proveer un medio en que las moléculas se puedan desplazar con mayor facilidad, así como una temperatura adecuada para otorgar la energía necesaria para que grandes cantidades de moléculas porfirínicas se encuentren en el espacio y formen tapetes extensos. Así, para lograr la obtención de SAMs, se requiere de un método de depósito desarrollado y calibrado especialmente con la finalidad de obtener este tipo de arreglos a partir de moléculas específicas sobre un soporte determinado [38, y referencias ahí citadas]. Por otro lado, además de la baja frecuencia con que se forman las SAMs de porfirinas en condiciones de depósito no calibradas para esta finalidad, estas arquitecturas son más difíciles de visualizar mediante el STM que las cintas. Esto se debe primordialmente a que las SAMs de porfirinas presentan un relieve relativamente homogéneo a lo largo de un área extensa del HOPG, por lo que el STM las registra como objetos planos, de forma que para su visualización se requiere aumentar significativamente la sensibilidad del barrido. Esto último, por lo general, resulta

contraproducente dado que el equipo de STM simultáneamente se torna más sensible hacia defectos de barrido (como la vibración térmica); aumentando la distorsión de las imágenes.

6.1.1.4 Proceso del autoensamble de meso-tetrafenilporfinas

Una vez conocidas las posibles arquitecturas de autoensamble de porfirinas sobre el HOPG, surge la pregunta natural de ¿cuál es el mecanismo de su formación? Es decir ¿cómo es que una multitud de moléculas de porfirinas desorganizadas se llegan a acomodar en estructuras supramoleculares complejas y ordenadas sin guía ni molde externos? En este ámbito, a pesar de que una de las grandes ventajas de la técnica de STM es que puede permitir observar algunos procesos en tiempo real, es importante aclarar que esta posibilidad depende de la velocidad con que ocurre cada proceso en particular y del nivel de sofisticación del equipo de STM disponible [37, y referencias ahí citadas]. Así, por ejemplo, se ha logrado observar el movimiento de rotores moleculares activados térmica o mecánicamente (empleando el equipo Omicron LT UHV SPM) [169]. Sin embargo, contando con un equipo de mediana sofisticación como el JEOL JSPM-5200, y dado que el autoensamble, por definición, es un proceso espontáneo (y por lo tanto también lo es en el caso de las porfirinas); desafortunadamente es imposible documentar *in situ* y en tiempo real la secuencia de eventos que llevan a las estructuras autoensambladas finales observadas en las imágenes de STM. En consecuencia, la única oportunidad de responder las preguntas planteadas es aprovechar el hecho de que, a pesar de que el autoensamble ocurre con gran rapidez y las porfirinas cuentan con una energía libre que les confiere la posibilidad de desplazarse sobre el HOPG hasta encontrar la conformación más termodinámicamente estable (facilitado además por la presencia del disolvente), dicha energía es limitada. Es decir, no todas las porfirinas depositadas sobre el soporte logran encontrarse en el espacio para formar autoensambles complejos antes de que su energía libre se extinga y el disolvente se evapore; de forma que algunas moléculas se detienen en etapas iniciales o intermedias del autoensamble. Registrando mediante el STM dichas etapas, se puede inferir una posible secuencia de pasos que llevan de moléculas aisladas hasta arquitecturas autoensambladas extensas y estables. Una aproximación a esto se ilustra en la Figura 29, que muestra una colección de imágenes de distintas etapas de autoensamble de moléculas de CoTPP sobre HOPG. Según estas imágenes, se puede suponer que las moléculas de CoTPP aisladas (Figura 29a) forman pares (Figura 29b), que

posteriormente se ensamblan para formar hileras aisladas (Figura 29c). Las hileras se asocian entre sí en orientación paralela (Figura 29d) para formar cintas (Figura 29e). Finalmente, para producir una SAM (Figura 29f), existen dos posibilidades: que tal arquitectura se forme a partir del autoensamble de una multitud de hileras aisladas paralelas (similar a la formación de las cintas, pero a partir de un mayor número de hileras), o que dicho arreglo se forme espontáneamente, donde múltiples moléculas encuentran un acomodo energéticamente favorable en forma de un tapete extenso, pasando por etapas intermedias distintas a la hileras; la respuesta precisa difícilmente podría ser revelada en condiciones experimentales.

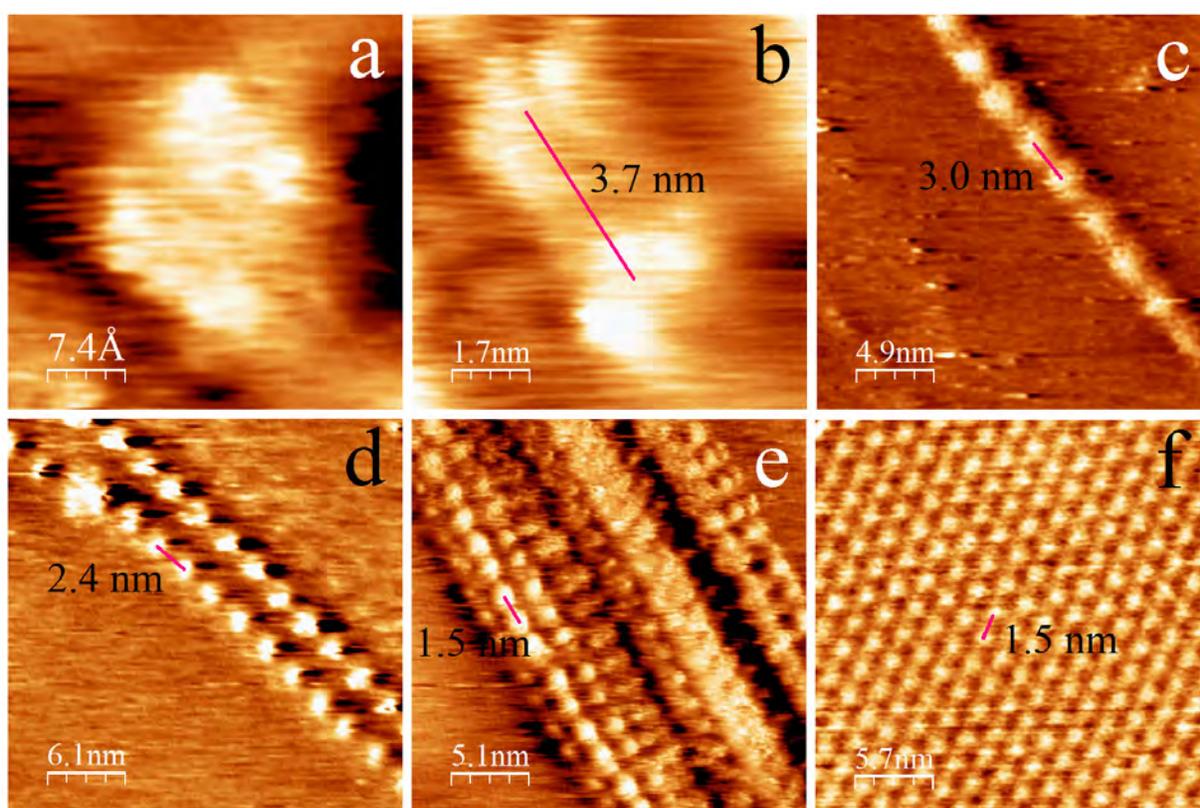


Figura 29. Imágenes topográficas obtenidas por STM ilustrando una posible secuencia de eventos para el autoensamble de CoTPP sobre la superficie del HOPG. Moléculas individuales (a) se ensamblan en pares (b), que posteriormente se asocian en hileras aisladas (c). Las hileras aisladas se acomodan de posición paralela entre sí (d) para formar cintas (e). Las SAMs (f) podrían producirse como resultado de la asociación de un número muy elevado de hileras individuales ó mediante algún proceso distinto. Parámetros de barrido: (a) $I_T = 0.6$ nA, $V = -0.5$ V; (b) $I_T = 0.6$ nA, $V = -0.5$ V; (c) $I_T = 0.9$ nA, $V = -0.5$ V; (d) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.7$ V; (e) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V; (f) $I_T = 1.4$ nA, $V = -0.7$ V.

Es interesante comparar la periodicidad en las distintas posibles etapas del autoensamble de CoTPP, mostradas en la Figura 29. Así, cuando las moléculas se encuentran

formando pares, la distancia entre sus centros es de unos 3.7 nm (Figura 29b). Esta distancia disminuye hasta unos 3.0 nm al formarse una hilera aislada (Figura 29c). Cuando dos hileras se encuentran en proximidad cercana (Figura 29d), la distancia entre las moléculas de CoTPP que componen a cada una se reduce hasta unos 2.4 nm. Finalmente, cuando las hileras se asocian para formar una cinta (Figura 29e), la distancia entre los centros de moléculas contiguas en cada hilera es de unos 1.5 nm. En la SAM (Figura 29f), la distancia entre los centros de moléculas de CoTPP en una misma dirección también es de aproximadamente 1.5 nm. Esta variación en las periodicidades de los arreglos de CoTPP observados podría indicar que, si los pares e hileras efectivamente constituyen pasos intermedios para producir arreglos más complejos como las cintas o SAMs, entonces en tales pasos las moléculas podrían estar desplazándose en la superficie del HOPG y “buscando” el arreglo óptimo, así como a moléculas adicionales para interactuar con éstas. En consecuencia, en autoensambles más complejos y extensos como las cintas o SAMs, se podría suponer que las moléculas de CoTPP han encontrado la geometría de arreglo óptima, y por lo tanto una estabilidad energética (reflejada en la máxima compactación posible). Por otro lado, a pesar de que la periodicidad en la cinta y en la SAM es la misma, en ningún momento se obtuvo alguna imagen de STM que documentara un posible paso intermedio en el autoensamble de CoTPP que pudiera servir de indicio de que la SAM esté formada por la asociación de hileras individuales. Por lo anterior, no se puede descartar la posibilidad de que el mecanismo de la formación de la SAM pudiera ser distinto al de las cintas.

6.1.2 Resultados de modelado molecular

6.1.2.1 *H₂TPP como molécula modelo de meso-tetrafenilporfinas*

Los modelos para analizar por mecánica molecular la interacción de TPP con los tres tipos de MCBD se realizaron tomando H₂TPP como molécula modelo para representar a los tres tipos de TPP. Por las dimensiones elevadas de los sistemas analizados, la única técnica de modelado molecular disponible es la mecánica molecular, que, a diferencia de la DFT (método de mecánica cuántica), no considera interacciones entre las nubes electrónicas. Consecuentemente, la molécula de H₂TPP se puede utilizar como molécula modelo para la simulación por mecánica molecular de la adsorción de los tres tipos de TPP (H₂TPP, NiTPP y

CoTPP) sobre los tres MCBD de interés; dado que la geometría de estas porfirinas es esencialmente equivalente.

6.1.2.2 Interacción de H₂TPP con grafeno

6.1.2.2.1 Modelado molecular

Para simular la interacción de H₂TPP con el grafeno se utilizó una sola hoja de grafeno para representar la capa superficial del HOPG; que es donde ocurre la adsorción de las porfirinas en condiciones experimentales. Los arreglos construidos consideraron la adsorción de una hasta ocho moléculas de H₂TPP, en las posibles posiciones que en sistemas con un mayor número de moléculas de porfirinas producirían una geometría regular. Los resultados de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ para los arreglos de una, dos, cuatro y ocho moléculas de H₂TPP sobre grafeno se muestran en la Tabla 3, y se ilustran en la Figura 30. Las opciones más favorables se resaltan mediante letra “negrita” en la Tabla, y mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía en la Figura.

Tabla 3. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol⁻¹, obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ de diferentes geometrías de ensamble para una, dos y cuatro moléculas de H₂TPP sobre la superficie de una hoja de grafeno. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo se resaltan mediante letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa (ΔE_{complejo})</i>
<i>Especies separadas</i>		
Grafeno (G)	-2547.92	-
H ₂ TPP (P)	128.49	-
<i>Complejos de adsorción sobre grafeno</i>		
a G + 1P	-2471.73	-52.30
b G + 2P: moléculas separadas	-2391.04	-100.10
c G + 2P: moléculas apiladas	-2384.77	-93.83
d G + 2P: moléculas interactuando	-2402.82	-111.88
e G + 3P: ángulo abierto	-2330.24	-167.79
f G + 3P: ángulo recto	-2329.99	-167.54
g G + 3P: hilera	-2333.30	-170.85
h G + 4P: ángulo abierto	-2263.32	-229.36
i G + 4P: ángulo recto (cuadro)	-2261.42	-227.46
j G + 4P: hilera	-2265.83	-231.87
k G + 8P: 2 hileras separadas	-1949.31	-429.31
l G + 8P: 2 hileras asociadas	-1991.17	-471.17

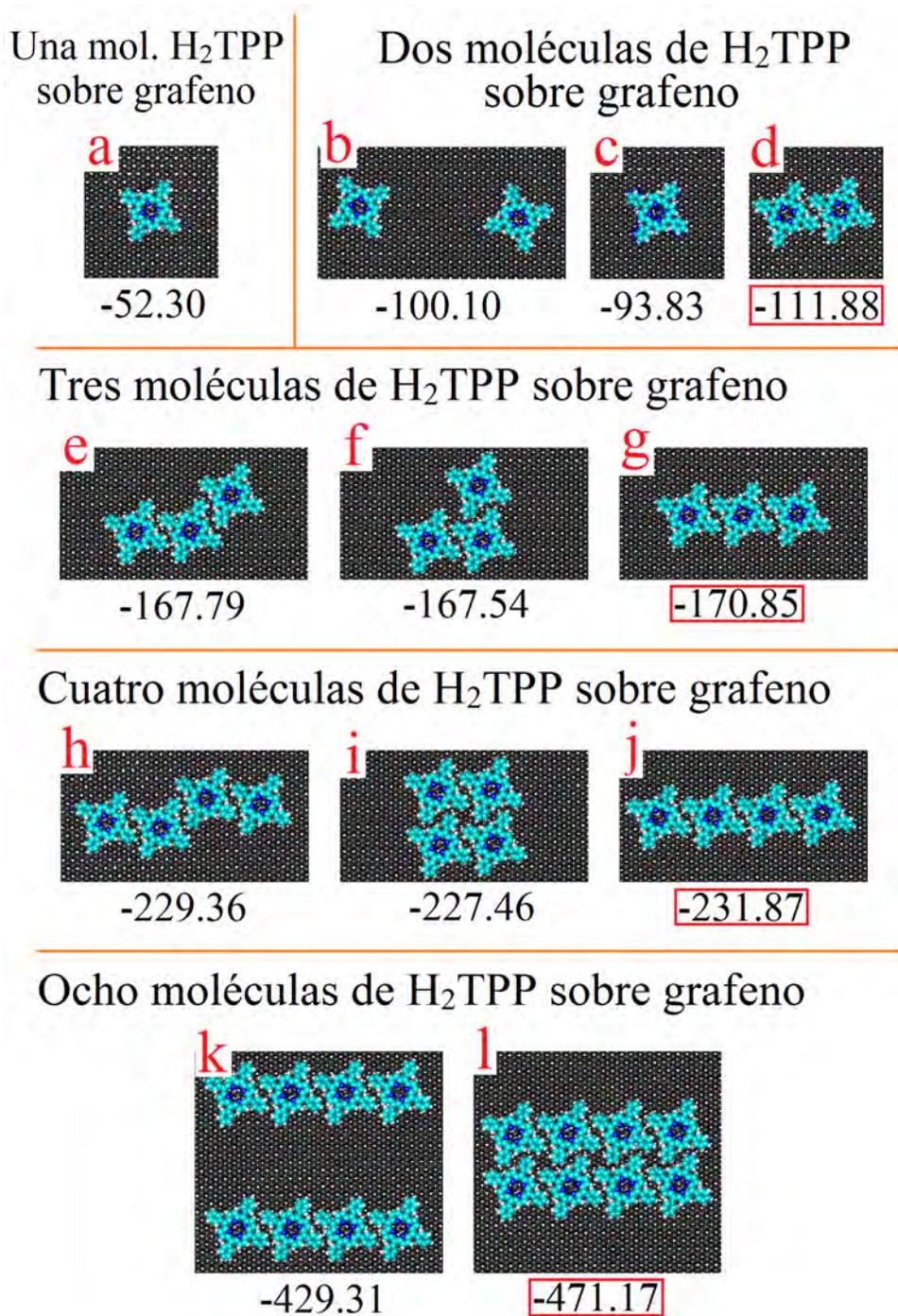


Figura 30. Geometrías optimizadas para diferentes complejos de adsorción de una (a), dos (b-d), tres (e-g), cuatro (h-j) y ocho (k,l) moléculas de H₂TPP sobre la superficie de una hoja de grafeno. Los complejos más energéticamente favorables se resaltan mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Energías de formación en kcal mol⁻¹. Campo de fuerza MM+. Para fines esquemáticos se muestran “recortes” del modelo de la hoja de grafeno, con área suficiente para acomodar los arreglos ilustrados.

Los resultados de la simulación por mecánica molecular de la adsorción de moléculas de H₂TPP sobre la superficie de una hoja de grafeno indican lo siguiente. La adsorción de una molécula aislada de H₂TPP sobre la hoja de grafeno ocurre con una energía de -52.30 kcal mol⁻¹ (*arreglo a* en la Tabla 3 y Figura 30). Dos moléculas de H₂TPP pueden adsorberse sobre la hoja de grafeno separadas, apiladas entre sí, o ambas adsorbidas sobre el grafeno e interactuando entre sí a través de sus grupos C₆H₅ (*arreglos b, c y d*); con energías de formación correspondientes de -100.10, -93.83 y -111.88 kcal mol⁻¹; resultando el *arreglo d* el más energéticamente favorable. Partiendo del *arreglo d*, una tercera molécula de H₂TPP se puede añadir al sistema en tres posiciones distintas para producir geometrías como el ángulo abierto, ángulo recto y una hilera (*arreglos e, f y g*); con energías de formación de -167.79, -167.54 y -170.85 kcal mol⁻¹, respectivamente, de forma que la hilerar esulta el arreglo más estable. Siguiendo los mismos patrones geométricos para construir arreglos de cuatro moléculas de H₂TPP, se obtienen energías de formación de -229.36, -227.46, -231.87 kcal mol⁻¹ para el ángulo abierto, ángulo recto (o cuadro), e hilera (*arreglos h, i y j*); donde la preferencia hacia la formación de la hilera se repite nuevamente. Conociendo la tendencia de cuatro moléculas de H₂TPP para formar hileras, se analizó la preferencia de dos hileras individuales de cuatro moléculas de H₂TPP por encontrarse separadas (*arreglo k*) o alineadas de forma paralela e interactuando entre sí (*arreglo l*). Las energías obtenidas fueron -429.31 y -471.17 kcal mol⁻¹, respectivamente, indicando que la asociación entre las hileras individuales es la opción más estable. A partir de estos resultados de modelado molecular, se puede suponer una posible secuencia de eventos de autoensamble. Tal mecanismo consistiría en la asociación de moléculas de H₂TPP individuales a través de la interacción entre sus grupos fenilo (C₆H₅) mediante apilamiento π - π y Van der Waals, seguida de la elongación en hileras aisladas. Las hileras aisladas posteriormente se alinearían de forma paralela y se asociarían entre sí para formar cintas, semejantes a las imágenes observadas mediante el STM para las tres especies de TPP (Figura 26). Estos eventos, además, estarían en correspondencia con la posible secuencia de pasos para el autoensamble de CoTPP que sugieren las imágenes de STM (Figura 29). Por otro lado, se podría suponer de que si las hileras aisladas siguieran asociándose hasta cubrir áreas extensas del grafito (situación que no fue posible de simular por mecánica molecular debido al elevado costo computacional que acompaña al aumento de la extensión del modelo de la hoja de grafeno y el número de moléculas de H₂TPP), el resultado final podría ser la formación de una SAM.

6.1.2.2.2 Comparación con los resultados experimentales

Al comparar los resultados de modelado molecular con las imágenes obtenidas por STM, se observa lo siguiente (Figura 31). Según los resultados de modelado molecular, las cintas autoensambladas formadas por la asociación de hileras individuales de H₂TPP sobre la superficie del grafeno (el arreglo más energéticamente favorable, ejemplificado en la Figura 31a), la distancia es de 1.4 y 2.0 nm entre centros moléculas vecinas alineadas y en diagonal, respectivamente. Las imágenes obtenidas por STM de cintas autoensambladas reales de H₂TPP, NiTPP y CoTPP sobre la superficie del HOPG (Figuras 31b, c y d, respectivamente) indican que estas distancias son de 1.4 y 2.0 nm, para H₂TPP, y 1.5 y 2.1 nm para NiTPP y CoTPP; en buena correspondencia con los valores producidos por el modelado molecular. Por otro lado, las distancias observadas en la SAM de CoTPP (Figura 28) fueron de 1.5 y 2.0 nm, también son similares a los valores obtenidos por mecánica molecular y con la periodicidad de cintas reales. Así, las distancias entre los centros de moléculas de H₂TPP vecinas según la simulación coinciden en gran medida con la periodicidad de autoensambles reales observadas bajo el STM. La sutil variación de los valores se puede atribuir, por un lado, a la distorsión de la imagen de STM que impide distinguir claramente la morfología de H₂TPP, y por otro lado, se puede suponer que en condiciones experimentales existen diversos factores, no contemplados en la simulación, que podrían influir considerablemente en la periodicidad (como puede ser la presencia de defectos estructurales, por ejemplo). Asimismo, la periodicidad ligeramente mayor entre moléculas de NiTPP y CoTPP en las imágenes de STM se podría atribuir a la presencia del metal central que, de forma imperceptible para la mecánica molecular (que no considera nubes electrónicas), podría influir en la distancia entre los centros de moléculas vecinas. Si se sobrepone el modelo con las imágenes de STM de las cintas de cada tipo de TPP (imágenes de lado derecho de las Figuras 31b, c y d para H₂TPP, NiTPP y CoTPP, respectivamente) en general se puede observar una buena correspondencia.

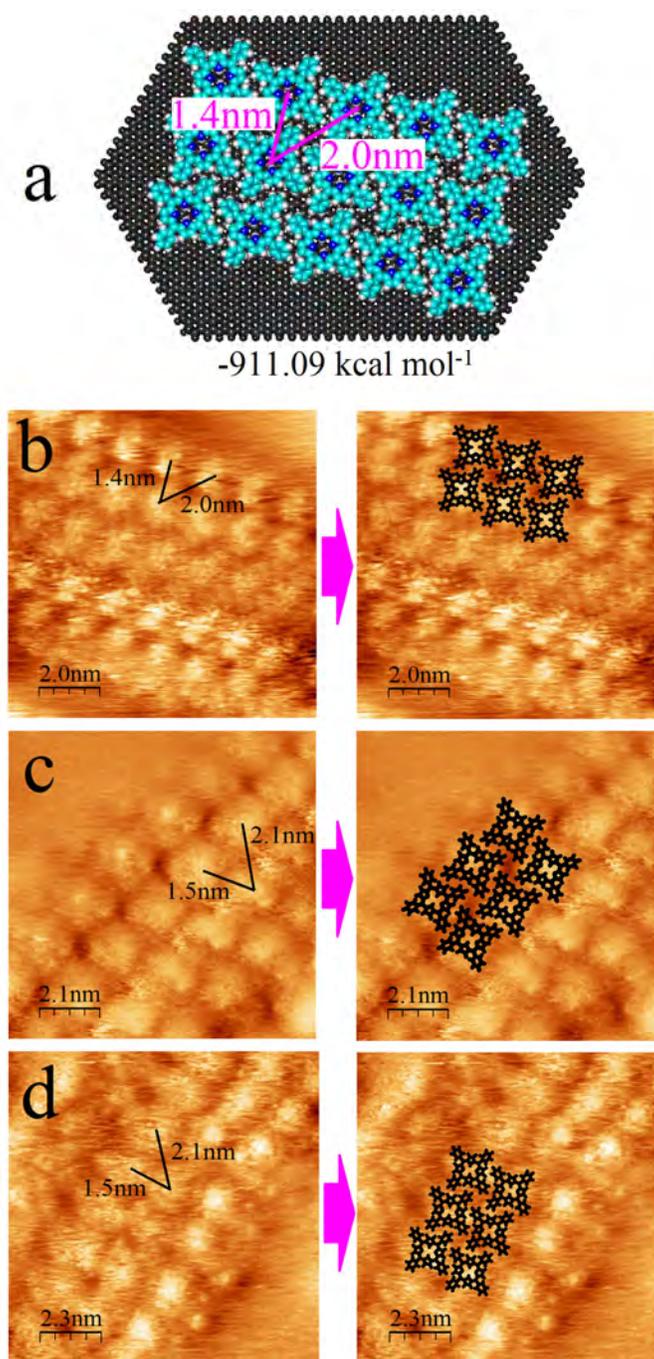


Figura 31. Comparación entre: (a) geometría optimizada por MM+ del arreglo más energéticamente favorable de H_2TPP sobre la superficie de una hoja de grafeno (a partir del *arreglo 1* de la Figura 30), e imágenes topográficas obtenidas por STM de cintas autoensambladas de H_2TPP (b), NiTPP (c) y CoTPP (d) sobre HOPG. Se observa una buena consistencia en geometría y periodicidad entre cintas reales y el modelo; permitiendo realizar traslapes entre ambos (imágenes a la derecha de (b), (c) y (d) para H_2TPP , NiTPP y CoTPP, respectivamente). Parámetros de barrido: (b) $I_T = 0.8 \text{ nA}$, $V = -0.2 \text{ V}$; (c) $I_T = 1.0 \text{ nA}$, $V = -0.7 \text{ V}$; (d) $I_T = 0.9 \text{ nA}$, $V = -0.5 \text{ V}$.

6.1.2.3 Interacción de hemina con grafeno

6.1.2.3.1 Posiciones básicas de la hemina sobre los MCBBD

Debido a factores como la complejidad estructural de los sistemas de interés y la asimetría de las moléculas de hemina, así como el altísimo costo computacional para simular complejos que involucren grandes cantidades de moléculas, resulta inviable contemplar la totalidad de las posibles geometrías de ensamble de la hemina sobre los MCBBD. Por esta razón, para simular la interacción entre dos o más moléculas de hemina sobre la superficie de cada MCBBD (hoja de grafeno representando al HOPG, un SWNT y una película de C_{60} sobre grafeno), se contemplaron seis geometrías básicas que se ilustran en la Figura 32; las únicas que en arreglos más complejos resultarían en una arquitectura regular (puesto que, por definición, el autoensamble es un sistema altamente ordenado con geometría exacta y regular). Ciertamente, en todas estas posiciones se conservó la misma orientación de la molécula: con el átomo de cloro apuntando en dirección opuesta al sitio de contacto con el MCBBD de interés (como se detallará más adelante). En cada geometría básica, el contacto entre las moléculas ocurre a través de distintos grupos funcionales, por lo que se establecen diferentes interacciones entre moléculas porfirínicas vecinas. Por esta razón, de aquí en adelante en el texto se referirá a las geometrías básicas de dos moléculas de hemina como “interacción de tipo x”. Así, por ejemplo, a la geometría de arreglo en que el contacto entre las dos moléculas de hemina ocurre a través de los grupos carboxilo de cada una se le referirá como “interacción de tipo 4”, y de forma análoga para las cinco geometrías restantes.

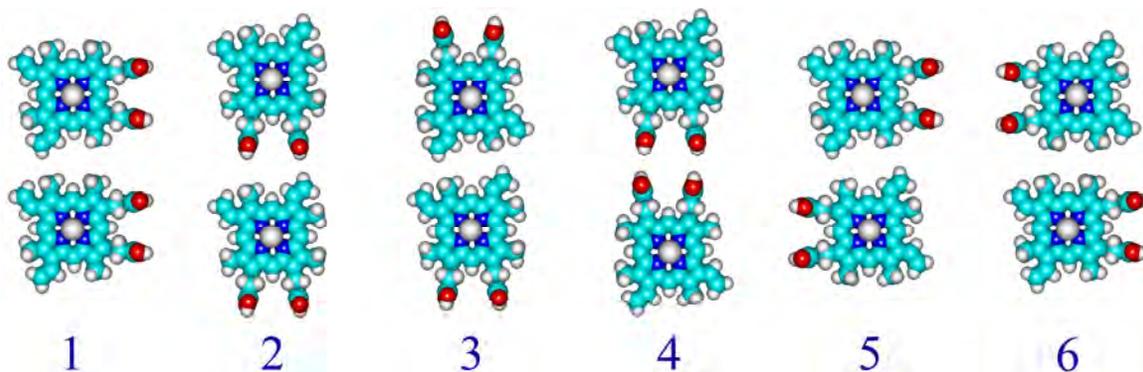


Figura 32. Seis posibles geometrías básicas para la interacción entre dos moléculas de hemina, que al combinarse en arreglos más complejos resultarían en una geometría regular.

6.1.2.3.2 Modelado molecular

Para esta serie de simulaciones, al igual que en el caso de H₂TPP se empleó una hoja de grafeno simbolizando la capa superficial del HOPG, que es donde se lleva a cabo la adsorción de la hemina en condiciones experimentales. Los arreglos construidos consideraron la adsorción de una hasta ocho moléculas de H₂TPP y a partir de las seis geometrías básicas para dos moléculas de hemina, detalladas en la Figura 32. Los resultados de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ para los complejos modelados se muestran en las Tablas 4 y 5, se ilustran en las Figuras 33 y 34. Las opciones más favorables se resaltan mediante letra “negrita” en las Tablas, y mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía en las Figuras.

Tabla 4. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol⁻¹, obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ de diferentes geometrías de ensamble para una, dos y cuatro moléculas de hemina sobre la superficie de una hoja de grafeno. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo están marcadas con letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{\text{complejo}}$)</i>
<i>Especies separadas</i>		
Grafeno (G)	-2547.92	-
Hemina (H)	64.89	-
<i>Complejos de adsorción sobre grafeno</i>		
a G + 1H: Cl hacia abajo	-2512.68	-29.65
b G + 1H: Cl hacia arriba	-2536.07	-53.04
c G + 2H: moléculas separadas	-2522.37	-104.23
d G + 2H: moléculas apiladas	-2494.20	-76.06
e G + 2H: interacción 1	-2523.75	-105.61
f G + 2H: interacción 2	-2525.84	-107.70
g G + 2H: interacción 3	-2526.38	-108.24
h G + 2H: interacción 4	-2529.35	-114.47
i G + 2H: interacción 5	-2525.39	-107.25
j G + 2H: interacción 6	-2525.33	-107.19
k G + 4H: interacción 1 en cuadro	-2504.17	-215.81
l G + 4H: interacción 2 en cuadro	-2519.65	-231.29
m G + 4H: interacción 3 en cuadro	-2505.71	-217.35
n G + 4H: interacción 4 en cuadro	-2510.34	-222.99
o G + 4H: interacción 5 en cuadro	-2503.70	-215.34
p G + 4H: interacción 6 en cuadro	-2505.42	-217.06
q G + 4H: interacción 1 en hilera	-2501.50	-213.14
r G + 4H: interacción 2 en hilera	-2512.95	-224.59
s G + 4H: interacción 3 en hilera	-2520.09	-231.73
t G + 4H: interacción 4 en hilera	-2512.75	-225.85
u G + 4H: interacción 5 en hilera	-2503.34	-214.98
v G + 4H: interacción 6 en hilera	-2502.30	-213.94

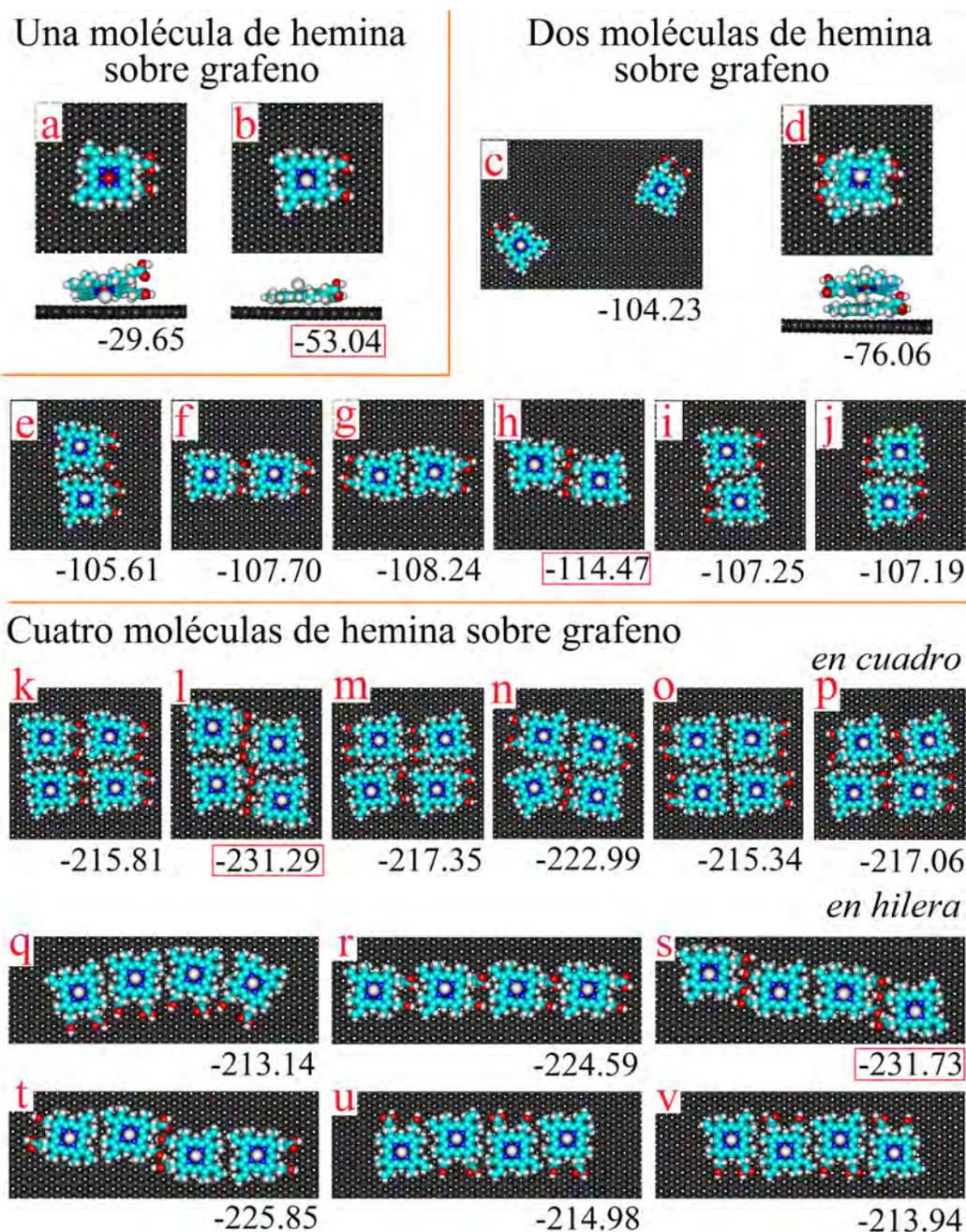


Figura 33. Geometrías optimizadas para diferentes complejos de adsorción de una (*a,b*), dos (*c-j*) y cuatro (*k-v*) moléculas de hemina sobre la superficie de una hoja de grafeno. Los arreglos para cuatro moléculas de hemina se disponen en dos grupos: en forma de cuadro (*k-p*) y en forma de hilera (*q-v*). Los complejos más energéticamente favorables se resaltan mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Energías de formación en kcal mol^{-1} . Campo de fuerza MM+. Para fines esquemáticos se muestran “recortes” del modelo de la hoja de grafeno, con área suficiente para acomodar los arreglos ilustrados.

Los resultados de la simulación por mecánica molecular de la adsorción de moléculas de hemina sobre la superficie de una hoja de grafeno indican lo siguiente. Para una molécula de

hemina se consideró la adsorción con el átomo de cloro orientado hacia la hoja de grafeno o hacia el lado opuesto (*arreglos a y b* en la Tabla 4 y Figura 33), con energías de formación respectivas de -29.65 y -53.04 kcal mol⁻¹; resultando la última como la más energéticamente favorable (por lo que se utilizó en los modelos posteriores). Para dos moléculas de hemina se modeló la separación completa (*arreglo c*), apilamiento (*arreglo d*) o ambas moléculas adsorbidas sobre el grafeno interactuando según las seis posibles geometrías básicas ilustradas en la Figura 32 (*arreglos e-j* en la Tabla 4 y Figura 33). De todos estos ocho arreglos para dos moléculas de hemina, el menos estable resultó el apilamiento (*arreglo d*) con una energía de -76.06 kcal mol⁻¹; mientras que se observó una preferencia significativa por el *arreglo h* con una energía de -114.47 kcal mol⁻¹. Los seis complejos restantes se formaron con energías entre los -104.23 kcal mol⁻¹ (moléculas separadas; *arreglo c*) y -108.24 kcal mol⁻¹ (interacción de tipo 3; *arreglo g*). En el *arreglo h* (más favorable) ocurre una interacción entre los cuatro grupos carboxilo de las dos moléculas de hemina involucradas (interacción de tipo 4; Figura 32). Para cuatro moléculas de hemina, se combinaron las seis geometrías básicas de dos moléculas (tomando en cuenta únicamente las opciones que en sistemas con una mayor número de moléculas llevarían a una geometría regular, detalladas en la Figura 32). Esto resultó en la obtención de un total de doce posibles arreglos: seis en forma de cuadrados (*arreglos k-p* en la Tabla 4 y Figura 33) y seis en forma de hileras (*arreglos q-v*). Las dos opciones más energéticamente favorables fueron las obtenidas combinando dos pares estabilizados por contacto entre los grupos carboxilo (*arreglo h*) para producir un cuadro (*arreglo l*) con una energía de -231.29 kcal mol⁻¹, o una hilera (*arreglo s*) con -231.73 kcal mol⁻¹; prácticamente isoenergéticos, con una ligera preferencia hacia la hilera. Las diez opciones restantes (*arreglos k, m-r, t-v*) se formaron con energías entre los -225.85 y -213.14 kcal mol⁻¹, resultando ser significativamente menos estables. Estos resultados, en conjunto, sugieren que las interacciones entre las moléculas de hemina sobre grafeno se estabilizan principalmente mediante el contacto entre los grupos carboxilo. Por otro lado, los arreglos de cuatro moléculas de hemina no involucran únicamente las interacciones entre los grupos carboxilo; es decir, a pesar de que se obtienen a partir de pares estabilizados por contacto entre los grupos carboxilo (*arreglo h*), en arreglos más complejos se requiere la participación de interacciones adicionales para la asociación entre dichos pares. Así, por ejemplo, para formar al cuadro (*arreglo l*) y a la hilera (*arreglo s*) participan interacciones de tipo 1 y de tipo 3, respectivamente. Estos tipos de interacciones resultaron menos energéticamente favorables entre dos moléculas de hemina con

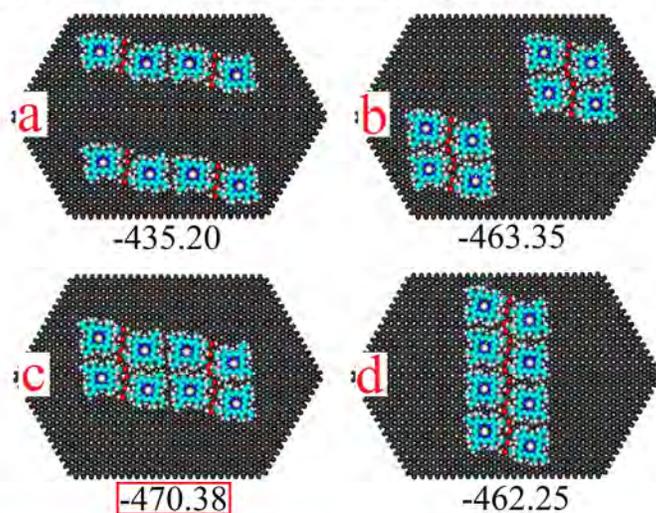
respecto a la de tipo 4 (*arreglo h*); sugiriendo que el autoensamble podría comenzar con la formación de pares como el *arreglo h*, y seguir su crecimiento por asociación mediante otros tipos de interacciones de estos pares para formar cuadros (*arreglo l*) o hileras (*arreglo s*).

A partir de las interacciones más favorables entre cuatro moléculas de hemina formando cuadros o hileras (*arreglo l* y *s*, respectivamente; en la Tabla 4 y Figura 33) donde se producen contactos entre los grupos carboxilo, el siguiente paso fue averiguar si sería favorable la asociación entre arreglos equivalentes para producir ensambles más grandes. Además, se construyeron arreglos de dieciséis moléculas de hemina para confirmar la geometría más estable en arreglos más complejos. Los resultados de la minimización de energía para esta parte de la simulación se presentan en la Tabla 5 y Figura 34.

Tabla 5. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol⁻¹, obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ de diferentes geometrías de ensamble para ocho y dieciséis moléculas de hemina sobre una hoja de grafeno. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo están marcadas con letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{\text{complejo}}$)</i>
<i>Especies separadas</i>		
Grafeno (G)	-2547.92	-
Hemina (H)	64.89	-
<i>Complejos de adsorción sobre grafeno</i>		
a G + 8H: hileras separadas	-2464.00	-435.20
b G + 8H: cuadros separados	-2492.15	-463.35
c G + 8H: hileras interactuando	-2499.18	-470.38
d G + 8H: cuadros interactuando	-2491.05	-462.25
e G + 16H: interacción 1	-2394.50	-884.82
f G + 16H: interacción 2	-2449.38	-939.70
g G + 16H: interacción 3	-2398.16	-888.48
h G + 16H: interacción 4	-2391.53	-881.85
i G + 16H: interacción 5	-2422.69	-913.01
j G + 16H: interacción 6	-2403.87	-894.19

Ocho moléculas de hemina sobre grafeno



Dieciséis moléculas de hemina sobre grafeno

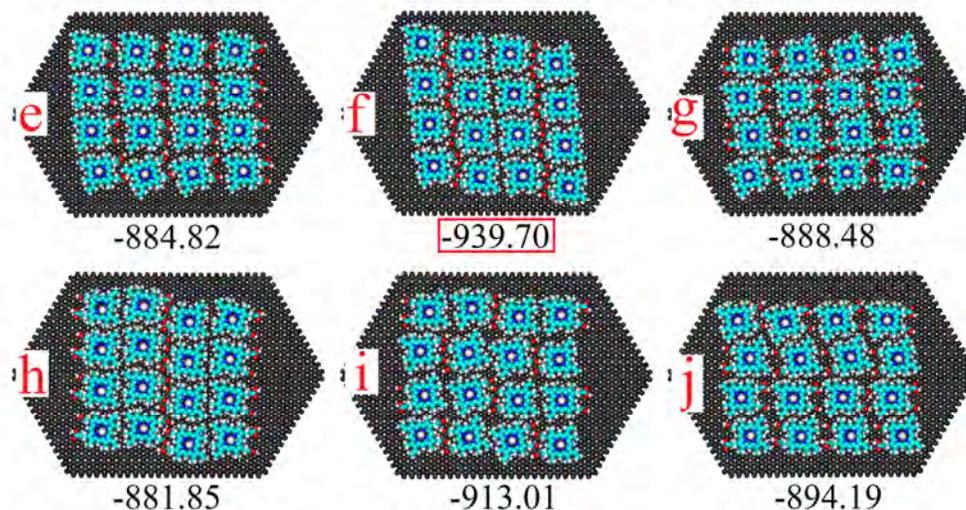


Figura 34. Geometrías optimizadas para distintas posibilidades de arreglo para: (a-d) ocho, (e-j) dieciséis moléculas de hemina sobre la superficie de una hoja de grafeno. Los valores corresponden a la energía relativa, expresada en kcal mol^{-1} . Los complejos más energéticamente favorables se resaltan mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Energías de formación en kcal mol^{-1} . Campo de fuerza MM+.

Los resultados de la simulación indican lo siguiente. Para averiguar si podría ocurrir la asociación entre los arreglos más estables de cuatro moléculas de hemina (*arreglo l* y *s* de la Tabla 4 y Figura 33), se construyeron modelos para dos hileras separadas o interactuando entre una y otra en orientación paralela (*arreglos a* y *c* en la Tabla 5 y Figura 34), y dos cuadrados separados o asociados (*arreglos b* y *d*). De estos cuatro arreglos para ocho moléculas, el más energéticamente favorable se obtuvo por combinación de dos hileras paralelas asociadas

(*arreglo c*), con una energía de $-470.38 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este mismo arreglo se podría obtener como resultado de la asociación entre los cuadrados si se alinearan uno a lado del otro; por ello se puede afirmar que ambos arreglos de menor energía de formación para cuatro moléculas de hemina (*arreglos l y s* de la Tabla 4 y Figura 33) producen la misma geometría en ensamblajes más complejos. Esto último no es inesperado, puesto que ambos se construyeron a partir de las mismas geometrías básicas de adsorción de pares de moléculas de hemina estabilizados por uniones entre grupos carboxilo, y alineadas de la misma manera. Finalmente, para confirmar la preferencia energética por formar este tipo de ensamblajes, se construyeron seis modelos para dieciséis moléculas de hemina considerando, con fines comparativos, todas las opciones posibles que llevaran a una geometría regular (*arreglos e-j* en la Tabla 5 y Figura 34). Como se podría esperar, el ensamblaje más estable fue el que se obtuvo alineando ocho unidades básicas de pares de moléculas de hemina interactuando a través de sus grupos carboxilo (*arreglo f* en la Tabla 5 y Figura 34), con una energía de formación de $-939.70 \text{ kcal mol}^{-1}$; mientras que los cinco arreglos restantes (*arreglos e, g-j*) se formaron con energías entre los -913.01 y $-881.85 \text{ kcal mol}^{-1}$, es decir, significativamente más altas.

Una observación interesante es que, a pesar de que la interacción a través de los cuatro grupos carboxilo que estabilizan a cada par de moléculas de hemina (interacción de tipo 4, según la Figura 32) podría resultar en la formación de cuatro puentes de hidrógeno (entre los grupos carbonilo de los grupos carboxilo), según la simulación éste no es el caso. Como se revisó más arriba, el arreglo más energéticamente favorable para dieciséis moléculas de hemina es el *arreglo f* (Tabla 5 y Figura 34) formado con $-939.70 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este arreglo se vuelve a mostrar en la Figura 35a. Si se construye un modelo alternativo con la misma geometría de ensamblaje pero en que sí se establecen los cuatro puentes de hidrógeno posibles entre cada dos moléculas de hemina, se forma con una energía de $-906.49 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Figura 35c); resultando significativamente menos favorable. Esto se podría atribuir a que, al formarse los puentes de hidrógeno, aumenta significativamente la distancia entre las moléculas de hemina en el complejo, y, en consecuencia, aumenta la periodicidad general del arreglo. Como lo ilustran las Figuras 35b y d, en el arreglo en que no se forman puentes de hidrógeno (Figura 35b) la mayoría de los valores de la periodicidad son mucho menores que en aquél donde sí se forman los puentes de hidrógeno (Figura 35d). En este ámbito, se puede decir que una periodicidad mayor implica una menor compactación del ensamblaje; posiblemente disminuyendo la intensidad de interacciones entre varios átomos de las moléculas de hemina vecinas.

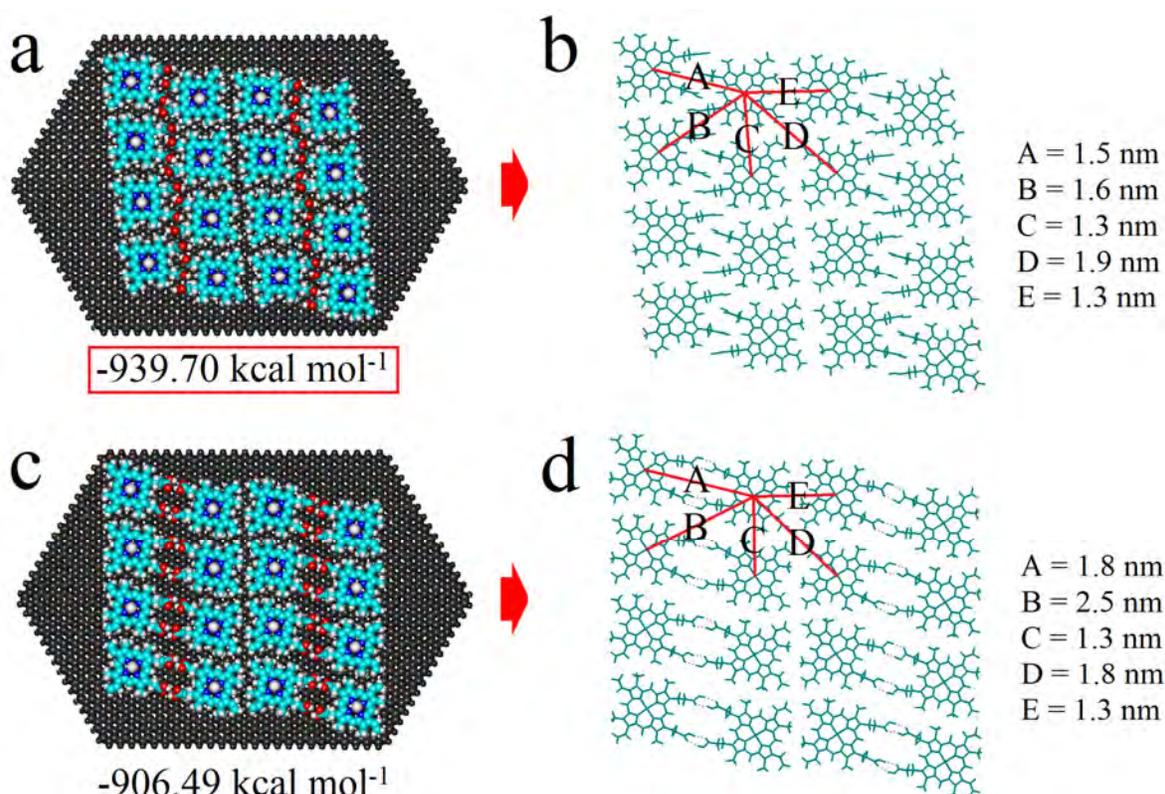


Figura 35. Dos arreglos alternativos de dieciséis moléculas de hemina sobre grafeno, su energía de formación y las periodicidades resultantes. (a) Es el arreglo más energéticamente favorable según el proceso de la simulación, donde no ocurre la formación de puentes de hidrógeno; (b) es un arreglo con geometría similar pero con formación de puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilo de cada par de moléculas de hemina. La periodicidad del arreglo en (b) es mayor, impidiendo la compactación máxima posible del arreglo, y resultando menos energéticamente favorable que el arreglo de (a).

A partir de estos resultados de modelado molecular, siguiendo las posiciones de adsorción más energéticamente favorables para una, dos, cuatro, ocho y dieciséis moléculas, se podría suponer una posible secuencia de eventos de autoensamble de hemina sobre grafeno. El mecanismo iniciaría con la adsorción de una molécula de hemina con el átomo de cloro en orientación opuesta al grafeno, seguida de la asociación con una molécula de hemina adicional mediante interacciones fuertes entre los cuatro grupos carboxilo involucrados. El par estable resultante se asociaría con pares adicionales para formar hileras o cuadros como pasos intermedios que, al interactuar entre sí, formarían arreglos más complejos como aquél ilustrado para dieciséis moléculas de hemina (*arreglo f* de la Figura 34, y Figura 35a) (que en condiciones experimentales, contando con una superficie más amplia que en el modelo, podrían llegar a ser mucho más extensos).

6.1.2.3.3 Comparación con los resultados experimentales

Como se discutió anteriormente, el análisis por STM de muestras de hemina depositada sobre la superficie del HOPG documenta la formación de largas cintas autoensambladas, compuestas por varias hileras paralelas interactuando entre sí (como los ejemplos ilustrados en las Figuras 26h e i). Si se compara la geometría más energéticamente favorable obtenida por mecánica molecular para un ensamble de dieciséis moléculas de hemina sobre una hoja de grafeno (Figura 36a) con una imagen obtenida por STM de una cinta autoensamblada real (Figura 36b), a pesar de que no se visualiza claramente la morfología de las moléculas, ni se pueden identificar con exactitud sus centros, es evidente que las periodicidades de los arreglos coinciden de gran manera. Sin embargo, mientras que la región más interna (central) de la cinta autoensamblada real presenta una geometría de arreglo similar al modelo, en la parte más externa de ésta las moléculas porfirínicas se encuentran en una orientación distinta (en diagonal con respecto al largo de las hileras), por lo que únicamente se puede sobreponer una parte del modelo con la imagen de STM (Figura 36c). En la sobreposición mostrada en la Figura 36c, las moléculas de hemina extraídas del modelo (cuya geometría sí corresponde con la cinta real) se muestran en color azul; mientras que las moléculas cuya geometría de arreglo es distinta a la del modelo se ejemplifican en color gris oscuro. La diferencia en las geometrías se podría explicar por el hecho de que en la parte más interna de la cinta, las moléculas de hemina se encuentran en un acomodo más compactado y estable que en las orillas de la misma (donde no han llegado a formar el arreglo de geometría óptima). Entonces, considerando que el modelo representa una geometría óptima (más estable), éste solamente se puede sobreponer con buena correspondencia con la región central de la cinta, pero no con sus orillas. Por otro lado, las moléculas de hemina en las orillas de la cinta son más susceptibles a movilidad por acción de la punta del STM (nuevamente, por encontrarse estabilizadas en menor grado que en su interior); posiblemente ocasionando la distorsión de la geometría del arreglo y, en consecuencia, que ésta difiera significativamente del modelo.

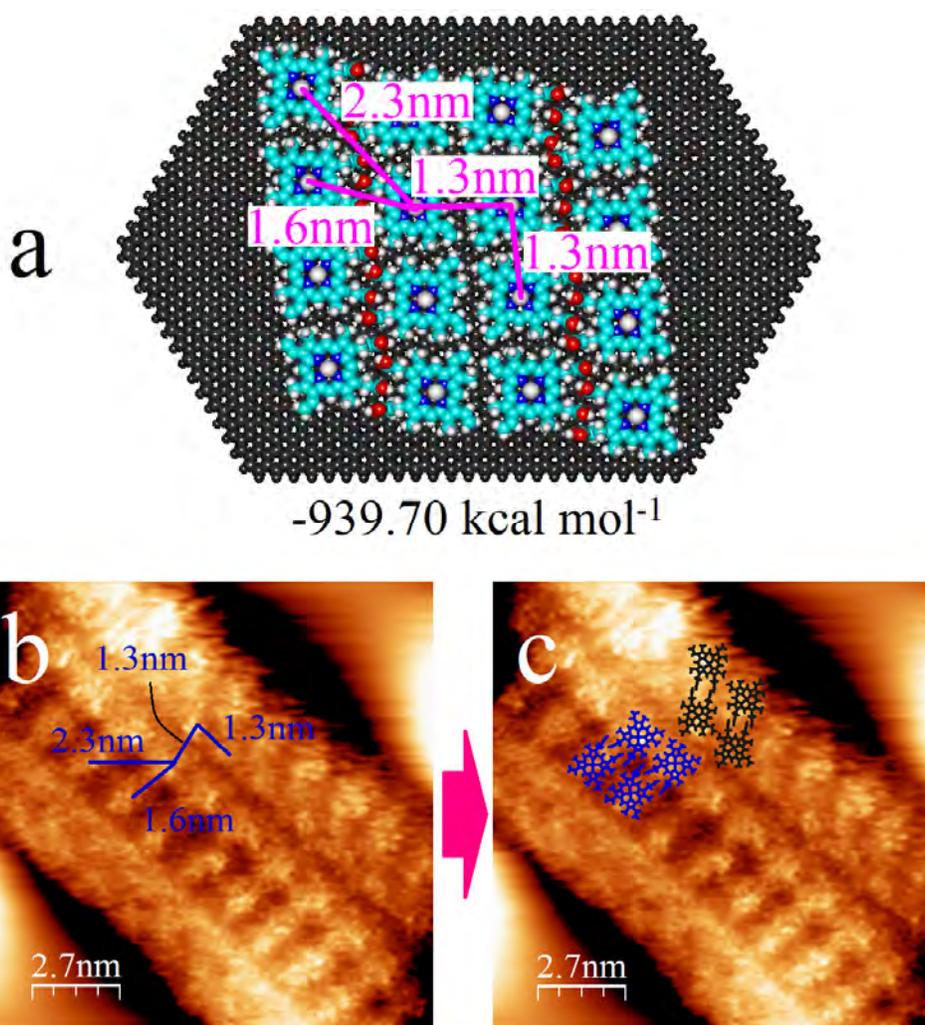


Figura 36. (a) Geometría optimizada por MM+ del arreglo más energéticamente favorable de hemina sobre grafeno (a partir del *arreglo f* de la Figura 34), (b) una imagen topográfica obtenida por STM de una cinta autoensamblada de hemina sobre HOPG, y (c) una sobreposición parcial entre el modelo y la cinta real. Se observa una buena consistencia en la periodicidad de la cinta real y el modelo; sin embargo, la sobreposición del modelo con la imagen de STM se puede realizar únicamente en la parte más central de la cinta real (moléculas marcadas en color azul en (c)), mientras que las moléculas que se encuentran en las orillas de ésta presentan una orientación distinta (marcadas en gris oscuro en (c)). Parámetros de barrido: (b,c) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.2$ V.

Cabe mencionar que el desplazamiento superficial de las moléculas porfirínicas (tanto en caso de la hemina como de TPP) para formar autoensambles es posible gracias a las propiedades estructurales del HOPG (planaridad, aromaticidad, etc.), el cual, al establecer interacciones no-covalentes (como el apilamiento π - π e hidrofóbicas, y, en algunos casos, de coordinación en el caso de un átomo central de metal) con las porfirinas, les confiere suficiente libertad del movimiento para cambiar de posición hasta encontrar el arreglo más termodinámicamente estable, que es el caso de las cintas o SAMs.

6.1.2.4 Asociación de autoensambles de porfirinas con defectos estructurales del HOPG

Un fenómeno interesante que se observó repetidamente a lo largo de la investigación es que las cintas autoensambladas que forman tanto las moléculas de TPP como las moléculas de hemina sobre la superficie del HOPG, con frecuencia se encuentran en asociación con defectos estructurales de este material. Algunos ejemplos ilustrativos de este fenómeno se muestran en la Figura 37 para H₂TPP (Figuras 37a,b), CoTPP (Figura 37c), NiTPP (Figuras 37d,e) y hemina (Figura 37f). Un caso muy llamativo es el ilustrado en la Figura 37c, donde se puede observar una súperred, a un borde de la cual se encuentra adsorbida una cinta autoensamblada de CoTPP (señalada mediante una flecha azul). Por otro lado, las cintas por lo general se suelen encontrar en grupos donde varias cintas se acomodan en orientación paralela entre sí, como por ejemplo en los casos ilustrados en las Figuras 37a, d y f.

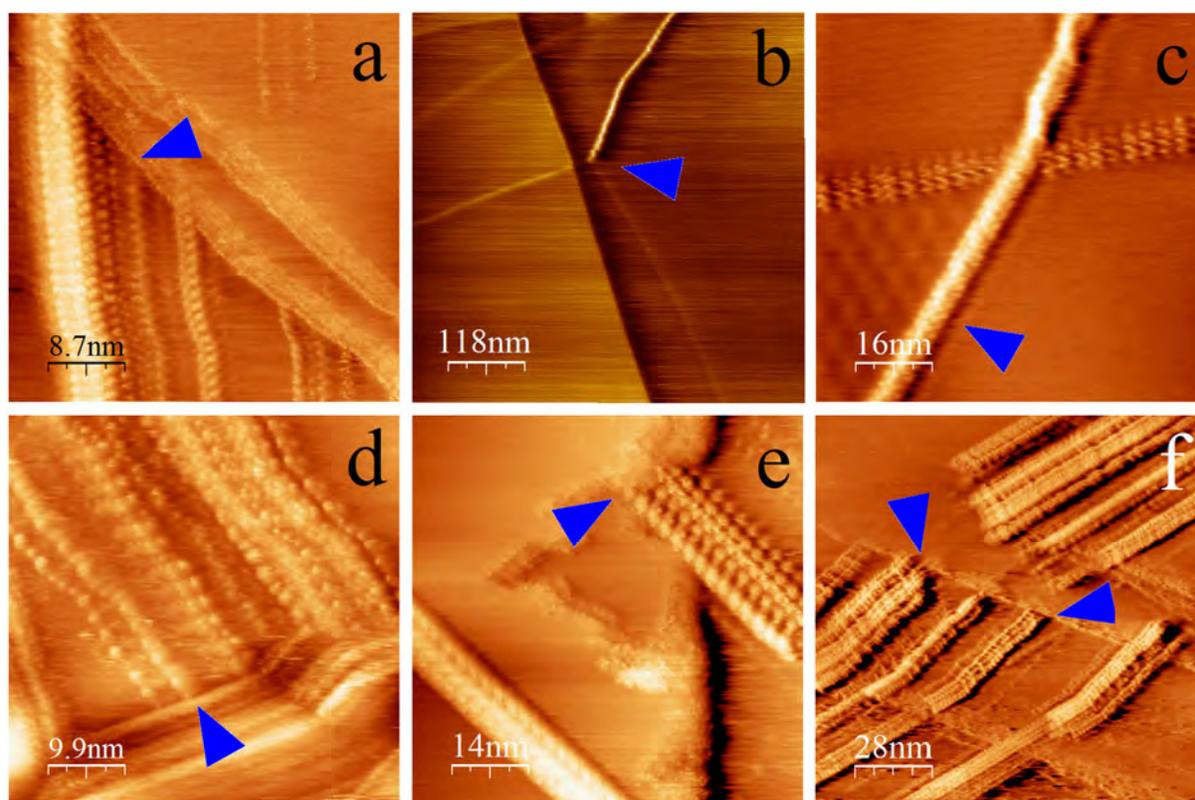


Figura 37. Imágenes topográficas obtenidas por STM, ilustrando varios casos (marcados mediante flechas azules) en que se observa asociación de cintas autoensambladas de porfirinas con defectos estructurales del HOPG: H₂TPP (a y b), CoTPP (c), NiTPP (d y e), y hemina (f). En (a, d y f), además, es evidente una orientación paralela entre varias cintas o hileras separadas entre sí. Parámetros de barrido: (a) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.5$ V; (b) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.5$ V; (c) $I_T = 1.8$ nA, $V = -0.7$ V; (d) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.3$ V; (e) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.7$ V; (f) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V.

A partir de las observaciones anteriores, se vuelve más evidente la crucial importancia de la caracterización de la superficie del HOPG y el conocimiento de sus posibles defectos estructurales, previo a la caracterización de sus interacciones con las porfirinas depositadas. Como se revisó anteriormente, el HOPG con frecuencia presenta defectos producidos por perturbaciones intrínsecas del cristal durante su crecimiento, o alternativamente originados por la remoción de las capas superficiales. En diversos estudios previos se ha demostrado que los defectos estructurales en general tienen la capacidad de modificar significativamente la estructura electrónica, y en consecuencia las propiedades químicas, ópticas, magnéticas, mecánicas y otras del HOPG [163,164,170-173]. Los defectos del HOPG pueden producirse en la capa superficial o en alguna de las capas inmediatamente inferiores. Aunque los defectos ocurran en la(s) capa(s) subsuperficial(es), se pueden manifestar en cambios de la estructura electrónica de la capa superficial, modificando su densidad de estados [165]. En diversos estudios se ha planteado que los defectos estructurales pueden servir como sitios preferenciales para la adsorción de moléculas como ácidos aromáticos [174], porfirinas de zinc [175], e inclusive en algunos casos son capaces de mediar la nucleación de autoensambles de β -amiloides(1-42)(A β 42) en fibrillas [176] y alquilsilanos en SAMs [177], entre otros ejemplos curiosos. También, se ha propuesto que las súperredes pueden servir como sitios preferenciales para la adsorción de átomos y cúmulos de éstos, ofreciendo una posible forma de preparar moldes para átomos o moléculas [167]. En este ámbito, las imágenes de STM, junto con los hallazgos planteados más arriba en el texto, sugieren la consideración de que la modificación de la estructura electrónica del HOPG causada por la presencia de defectos estructurales podría resultar en la adsorción preferencial de las porfirinas, de forma que pudieran servir como sitios preferenciales para su adsorción o como sitios de nucleación para los autoensambles.

6.1.2.5 Efecto de un escalón subsuperficial sobre la adsorción de porfirinas

Para explorar la consideración de que los defectos estructurales pudieran servir como sitios preferenciales para la adsorción de las porfirinas, se realizó el modelado por mecánica molecular simulando una superficie defectuosa del HOPG, representada por una hoja de grafeno ligeramente corrugada (con curvatura) en su parte media, y simbolizando una estructura que en condiciones experimentales se podría formar a causa de la presencia de un escalón, cresta o cualquier otro defecto lineal subsuperficial que modificara la curvatura de la

capa más externa. La obtención de la hoja de grafeno empleada en las simulaciones se describe a continuación (resumido en la Figura 38a). Inicialmente, se construyó y se optimizó la geometría (mediante el campo de fuerza MM+) de una hoja grafeno extendida, con una tamaño final de 6.1×2.4 nm (de ahora en adelante denominada hoja A). Posteriormente, una hoja de grafeno similar se partió a la mitad mediante un corte en diagonal, produciendo un borde en zigzag (hoja B, de ahora en adelante), su geometría se optimizó, y se apiló por encima de la hoja A para generar un modelo de grafito con un escalón superficial. En condiciones experimentales, en un HOPG real, la hoja de grafeno inferior (hoja A) se mantendría enderezada a causa de la interacción con las múltiples hojas subyacentes; por lo tanto, para evitar que se curvara en la simulación, se mantuvo “congelada” durante la optimización de la hoja B. Para obtener el modelo final, una hoja de grafeno idéntica a la hoja A (hoja C) se apiló encima del modelo de escalón superficial, y su geometría se optimizó manteniendo las hojas A y B “congeladas”. Esto resultó en la obtención de la hoja C con una ligera curvatura en su parte media, representando una superficie con un defecto lineal. Con frecuencia, se han observado mediante el STM alteraciones semejantes de la superficie del HOPG, como aquel ejemplificado en la Figura 38b. Finalmente, las hojas A y B se removieron del modelo, dejando únicamente la hoja C para simular la adsorción de H_2TPP ; esto para aligerar el costo computacional, además de que no hay necesidad de utilizar estas hojas en la simulación dado que en condiciones experimentales la adsorción ocurre en la capa más superficial del HOPG.

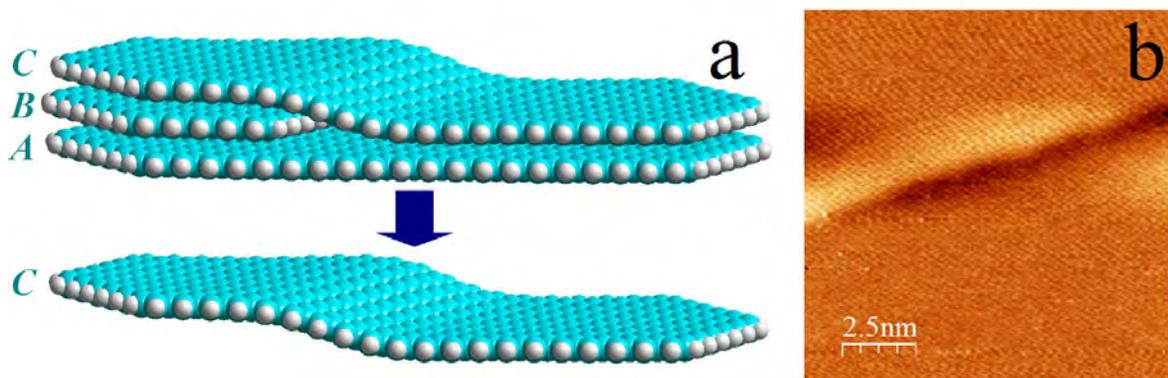


Figura 38. (a) Geometría optimizada del modelo empleado para simular un escalón subsuperficial del grafito; únicamente la hoja C de grafeno se utilizó para simular la adsorción de una molécula de H_2TPP . Geometrías optimizadas con el campo de fuerza MM+. (b) Imagen topográfica obtenida por STM de un defecto estructural del HOPG, atribuible a un posible escalón subsuperficial y manifestado en una corrugación de la hoja superficial (con relieve comparable con el obtenido en la simulación). Parámetros de barrido: (b) $I_T = 1.7$ nA, $V = -0.5$ V.

Para analizar la influencia de la curvatura obtenida en la hoja de grafeno C sobre la adsorción de H₂TPP, esta molécula se colocó en diez diferentes posiciones de adsorción sobre la hoja corrugada, variando la orientación de la porfirina y su distancia al defecto, en los dos niveles resultantes de la hoja de grafeno (arriba y abajo de la curvatura). Se realizaron minimizaciones de energía con el campo de fuerza MM+ de los modelos resultantes, manteniendo congelada la hoja C con el fin de preservar su curvatura. Consecuentemente, los valores de la energía obtenidos corresponden a la energía absoluta (E) de la molécula de H₂TPP adsorbida, en lugar de la energía relativa o de formación de los complejos con la hoja de grafeno. Adicionalmente, se calculó el valor de la energía relativa a la de la posición de adsorción más energéticamente favorable (*posición g*) que es ΔE_g (como se discutirá a continuación), con el fin de acentuar la diferencia con las posiciones menos estables. Los resultados de la minimización de energía para las diez posiciones resultantes se enlistan en la Tabla 6, y se ilustran en la Figura 39. Las posiciones más favorables se resaltan mediante letra “negrita” en la Tabla, y mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía en la Figura.

Tabla 6. Diez posiciones de adsorción para una molécula de H₂TPP sobre una hoja de grafeno corrugada. E es la energía absoluta de cada posición de adsorción. ΔE_g es la energía relativa a la de la posición más favorable (*posición g*). Las energías se expresan en kcal mol⁻¹. Energías minimizadas mediante el campo de fuerza MM+. La posición más energéticamente favorable se marca con letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	ΔE_g
<i>Especies separadas</i>		
Grafeno corrugado (Gdef)	<i>congelado</i>	-
H ₂ TPP (P)	128.49	-
<i>Complejos de adsorción sobre grafeno corrugado</i>		
a Gdef + P: superior, rotación 1	62.26	5.48
b Gdef + P: superior, rotación 2	62.51	5.73
c Gdef + P: superior, cerca de defecto, rotación 1	60.71	3.93
d Gdef + P: superior, cerca de defecto, rotación 2	61.23	4.45
e Gdef + P: sobre defecto, rotación 1	59.88	3.10
f Gdef + P: sobre defecto, rotación 2	60.28	3.50
g Gdef + P: inferior, cerca de defecto 1	56.78	0.00
h Gdef + P: inferior, cerca de defecto, rotación 2	59.51	2.73
i Gdef + P: inferior, rotación 1	62.66	5.88
j Gdef + P: inferior, rotación 2	62.22	5.44

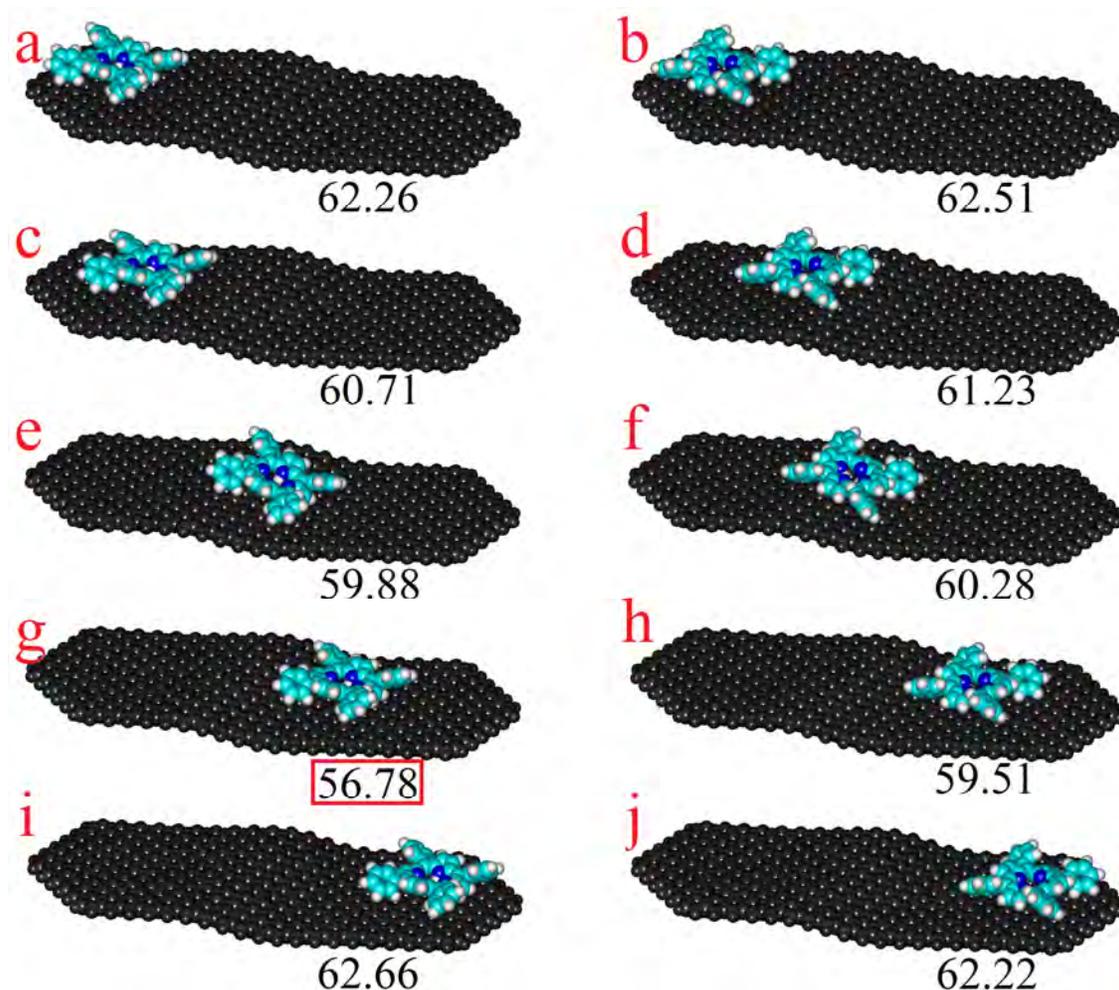


Figura 39. Geometrías optimizadas de diez posiciones de adsorción para una molécula de H_2TPP sobre la superficie de una hoja de grafeno corrugada (hoja C) (representando un escalón subsuperficial). Las posiciones modeladas representan diferentes proximidades al defecto, sobre los dos niveles de la hoja obtenida, y con dos rotaciones distintas con respecto al plano de la porfina. Las energías absolutas correspondientes se expresan en $kcal\ mol^{-1}$. El complejo más energéticamente favorable se resalta mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Geometrías optimizadas con el campo de fuerza MM+.

Los resultados de la minimización de energía indican lo siguiente. Los modelos consideraron a la molécula de H_2TPP adsorbida en el nivel superior de la hoja de grafeno lejos del defecto, en cercanía al defecto, justo encima del defecto, y en el nivel inferior de la hoja en cercanía del defecto y lejos del mismo (representados en la Tabla 6 y Figura 39 como *posiciones a, c, e, g e i*, respectivamente). Posteriormente, la molécula de H_2TPP se rotó 90° con respecto a su centro, y las posiciones anteriores se repitieron en el mismo orden (*posiciones b, d, f, h y j*, respectivamente). Las energías obtenidas después de la optimización de la geometría sugieren que cuando la molécula de H_2TPP se adsorbe en el nivel superior

lejos del defecto, la energía se eleva ligeramente para ambas rotaciones (*posiciones a y b*, con energías respectivas de 62.26 y 62.51 kcal mol⁻¹). Conforme la molécula adsorbida se aproxima al defecto, la energía disminuye (*posiciones c y d*, con energías de 60.71 and 61.23 kcal mol⁻¹, respectivamente), al igual que cuando la molécula de H₂TPP se encuentra exactamente por encima del sitio del defecto (*posiciones e y f*, con energías de 59.88 y 60.28 kcal mol⁻¹, respectivamente). Cuando la molécula de H₂TPP desciende al nivel inferior (*posición g*), la energía decrece significativamente a 56.79 kcal mol⁻¹, seguida de la rotación de la molécula a 90° en la misma ubicación (*posición h*), que decrece solo sutilmente a 59.51 kcal mol⁻¹. Conforme la porfirina se aleja del defecto en el nivel inferior de la hoja de grafeno corrugada, las energías nuevamente aumentan para ambas rotaciones (*posiciones i y j*, con energías correspondientes de 62.66 y 62.22 kcal mol⁻¹). Por lo tanto, se puede decir que, como tendencia general, las opciones menos estables son cuando la molécula de H₂TPP se adsorbe lejos del defecto sobre grafeno completamente plano, pero conforme se acerca hacia el sitio del defecto o se adsorbe sobre el mismo, la energía disminuye. La posición significativamente más favorable (ilustrada en mayor detalle en la Figura 40) resultó en la que la molécula de H₂TPP se encuentra adsorbida sobre un área plana del grafeno (conveniente para la geometría planar de la porfina), inferior a la corrugación y alineada en contacto cercano con la misma de tal forma que los grupos fenilo (C₆H₅) se orientan hacia la misma, resultando en un contacto más eficiente con el soporte y favoreciendo interacciones no-covalentes con el mismo, como pueden ser Van der Waals y apilamiento π - π . Adicionalmente, se ha planteado que los defectos estructurales del HOPG pueden resultar en un incremento de la reactividad del sistema de electrones π [163], lo cual podría intensificar el apilamiento π - π entre las dos especies moleculares involucradas, causando una adsorción más favorable en proximidad a los defectos. Todo lo anterior provee una posible explicación para la preferencia energética por la adsorción en la *posición g*. Algo interesante es que la adsorción en la *posición h*, donde la molécula de H₂TPP se encuentra en el nivel inferior cerca del defecto, similar a la *posición g* pero en una rotación de 90°, no resultó tan energéticamente favorable (con una energía 2.71 kcal mol⁻¹ mayor a la de la *posición g*). Esto último podría atribuirse al ángulo en que los anillos C₆H₅ contactan el ángulo de la hoja de grafeno a lo largo del defecto, resultando en un contacto menos eficiente entre ambas especies moleculares que en la *posición g*. Por otro lado, la adsorción preferencial de H₂TPP en asociación a defectos podría atribuirse a un contacto más

eficiente entre los grupos C_6H_5 de la porfirina con el grafito, es admisible que lo anteriormente explicado es aplicable también en el caso de CoTPP y NiTPP.



Figura 40. Vista detallada de la *posición g* para la adsorción de una molécula de H_2TPP sobre la superficie de una hoja de grafito corrugada (la más energéticamente favorable de las diez posiciones modeladas). La molécula de H_2TPP se encuentra en el nivel inferior de la hoja de grafito, en contacto con la corrugación. Es evidente como los anillos C_6H_5 se encuentran en un contacto cercano con la superficie curva del grafito, altamente conveniente para el apilamiento π - π . Geometría optimizada con campo de fuerza MM+. Energía absoluta en $kcal\ mol^{-1}$.

Una aproximación semejante se siguió para analizar el efecto de la presencia de una corrugación del grafito sobre la adsorción de una molécula de hemina. En este caso, el análisis resulta más complejo que para H_2TPP : mientras que la molécula de H_2TPP es prácticamente simétrica (a excepción del ángulo de rotación de los grupos fenilo con respecto al plano de la porfina); la molécula de hemina es completamente asimétrica. Para la simulación de la adsorción de la hemina, la hoja de grafito corrugada se construyó de manera semejante a la empleada para simular la adsorción de H_2TPP , con la única diferencia de que las dimensiones la hoja A (a partir de la cual se obtuvo la hoja C) fueron ligeramente mayores: $9.6 \times 4.3\ nm$. Esto último se realizó con la intención de aumentar la distancia y, por lo tanto, disminuir la posibilidad de interacción de los grupos carboxilo de la hemina con los átomos de hidrógeno que satisfacen la interrupción de la red de carbono en los bordes de la hoja de grafito. Debido a la asimetría de la molécula de hemina, se construyó un total de veinte modelos en cuatro distintas orientaciones y cinco distintas proximidades a la corrugación y en los dos niveles resultantes de la hoja de grafito corrugada. Se realizaron minimizaciones de energía con el campo de fuerza MM+ de los modelos resultantes, manteniendo congelada la hoja de grafito con el fin de preservar la curvatura obtenida. Al igual que en la simulación de la adsorción de H_2TPP , los valores de la energía obtenidos corresponden a la energía absoluta (E) de la

molécula de hemina adsorbida. También se calculó el valor de la energía relativa a la de la posición de adsorción más energéticamente favorable (*posición k*), referida como ΔE_k (como se discutirá a continuación), con el propósito de resaltar la diferencia con las posiciones menos estables. Los resultados de la minimización de energía para las veinte posiciones modeladas se enlistan en la Tabla 7, y se ilustran en la Figura 41. Las posiciones más favorables se resaltan mediante letra “negrita” en la Tabla, y mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía en la Figura.

Tabla 7. Veinte posiciones de adsorción para una molécula de hemina sobre una hoja de grafeno corrugado. E es la energía absoluta de cada posición de adsorción. ΔE_k es la energía relativa a la de la posición más favorable (*posición k*). Las energías se expresan en kcal mol⁻¹. Energías minimizadas mediante el campo de fuerza MM+. Las posiciones más energéticamente favorables se marcan con letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	ΔE_k
<i>Especies separadas</i>		
Grafeno corrugado (Gdef)	<i>congelado</i>	-
Hemina (H)	64.89	-
<i>Complejos de adsorción sobre grafeno corrugado</i>		
a Gdef + H: superior, rotación 1	13.19	2.00
b Gdef + H: superior, rotación 2	13.07	1.88
c Gdef + H: superior, rotación 3	13.04	1.85
d Gdef + H: superior, rotación 4	13.15	1.96
e Gdef + H: superior, cerca de defecto, rotación 1	13.40	2.21
f Gdef + H: superior, cerca de defecto, rotación 2	13.42	2.23
g Gdef + H: superior, cerca de defecto, rotación 3	13.67	2.48
h Gdef + H: superior, cerca de defecto, rotación 4	13.38	2.19
i Gdef + H: sobre defecto, rotación 1	11.44	0.25
j Gdef + H: sobre defecto, rotación 2	12.23	1.04
k Gdef + H: sobre defecto, rotación 3	11.19	0.00
l Gdef + H: sobre defecto, rotación 4	12.61	1.42
m Gdef + H: inferior, cerca de defecto, rotación 1	11.21	0.02
n Gdef + H: inferior, cerca de defecto, rotación 2	11.59	0.40
o Gdef + H: inferior, cerca de defecto, rotación 3	11.57	0.38
p Gdef + H: inferior, cerca de defecto, rotación 4	11.73	0.54
q Gdef + H: inferior, rotación 1	12.65	1.46
r Gdef + H: inferior, rotación 2	12.94	1.75
s Gdef + H: inferior, rotación 3	12.81	1.62
t Gdef + H: inferior, rotación 4	12.62	1.43

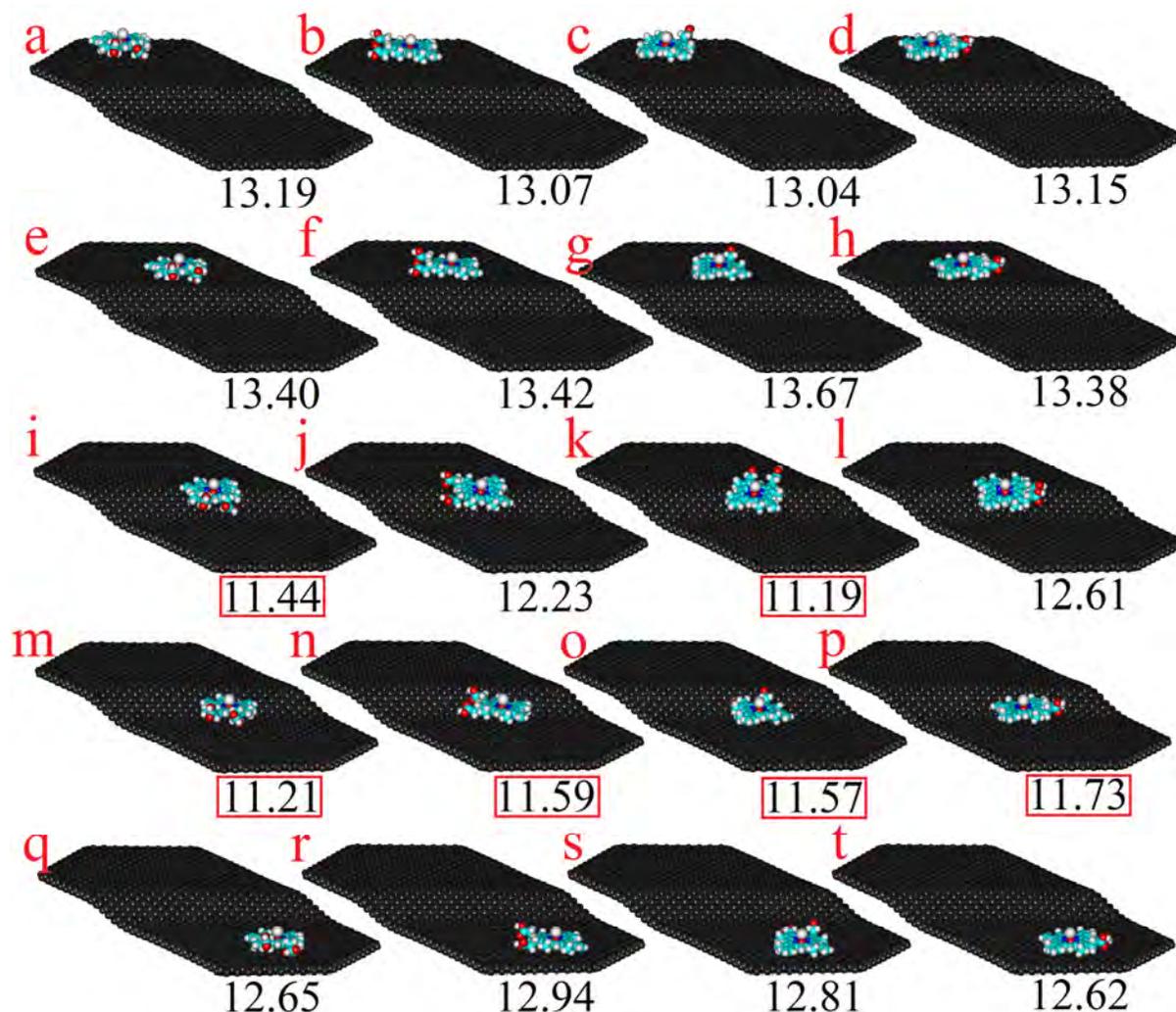


Figura 41. Geometrías optimizadas de veinte posiciones de adsorción para una molécula de hemina sobre una hoja de grafeno corrugada. Las posiciones modeladas representan diferentes proximidades al defecto, sobre los dos niveles de la hoja obtenida, y con cuatro rotaciones distintas con respecto al plano de la porfina. Las posiciones más energéticamente favorables se resaltan mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Las energías absolutas se expresan en kcal mol^{-1} . Geometrías optimizadas con el campo de fuerza MM+.

Los resultados de la minimización de energía mediante el campo de fuerza MM+ de las veinte posiciones de adsorción de la hemina sobre la hoja de grafeno corrugada indican lo siguiente. De los veinte modelos optimizados, las posiciones más energéticamente favorables resultaron en que la hemina se encuentra ya sea por encima de la corrugación con los grupos carboxilo orientados hacia el nivel superior o inferior (*posiciones i y k* en la Tabla 7 y Figura 41) con energías absolutas de 11.44 y 11.19 kcal mol^{-1} , o a un lado de la misma en el nivel inferior del grafeno en cualquiera de las cuatro posibles orientaciones de los grupos carboxilo (*posiciones m-p*), con sus respectivas energías absolutas de 11.21, 11.59, 11.57 y 11.73 kcal

mol⁻¹. De estas seis posiciones, las dos más energéticamente favorables resultaron *k* y *m* (ilustradas en mayor detalle en la Figura 42), prácticamente isoenergéticas, que tienen en común el hecho de que la orientación de la molécula es tal, que los dos grupos vinilo (en el lado opuesto a los grupos carboxilo) se encuentran en contacto con la línea de la corrugación. Dicho acomodo resulta altamente favorable dado que permite interacciones hidrofóbicas de los grupos vinilo de la hemina con el sistema de electrones π con una reactividad incrementada del grafeno; de manera similar a lo que ocurre entre los grupos fenilo de H₂TPP. Las catorce posiciones modeladas restantes presentaron energías absolutas entre 12.23 y 13.67 kcal mol⁻¹, siendo las menos favorables donde la molécula de hemina se encuentra en el nivel superior de la hoja de grafeno; aplicable para las cuatro orientaciones (*posiciones a-h* en la Tabla 7 y Figura 41). Mientras tanto, cuando la molécula de hemina se adsorbe en el nivel inferior, aún lejos del defecto, existe una interacción relevante (aunque menos fuerte que en proximidad cercana al mismo) con el sistema de electrones π modificado por la corrugación.

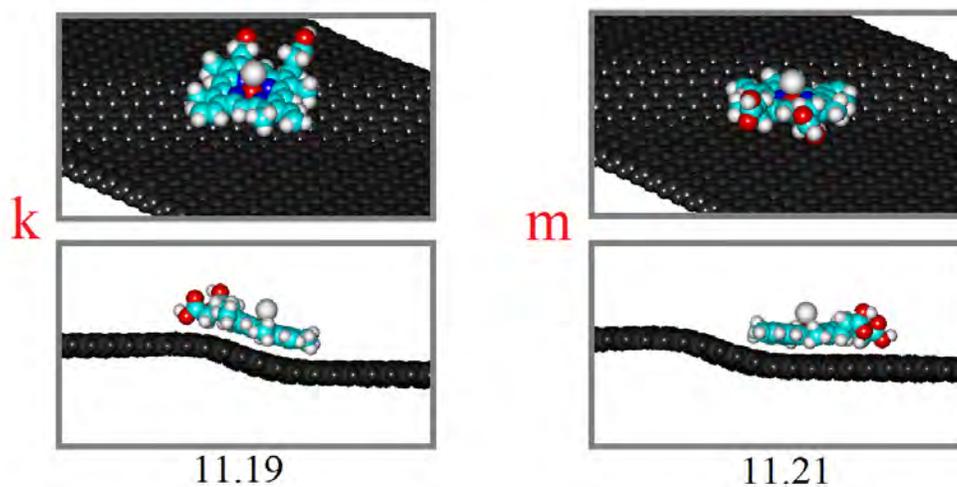


Figura 42. Vista detallada de las *posiciones k* y *m* para la adsorción de una molécula de hemina sobre la superficie de una hoja de grafeno corrugada (las más energéticamente favorables de las veinte posiciones modeladas). En ambas posiciones, la molécula de hemina se encuentra en el nivel inferior de la hoja de grafeno, y con los grupos vinilo en contacto con la línea de la corrugación (conveniente para interacciones hidrofóbicas entre ambas especies moleculares). Energías absolutas en kcal mol⁻¹. Geometría optimizada con campo de fuerza MM+. Las energías se expresan en kcal mol⁻¹. Para fines esquemáticos se muestran “recortes” del modelo de la hoja de grafeno, con área suficiente para acomodar las posiciones de adsorción ilustradas.

En conjunto, estos resultados indican que, al igual que en el caso de H₂TPP, la adsorción de la hemina se podría favorecer por la presencia de defectos estructurales del

grafito. Así, el autoensamble de porfirinas sobre HOPG podría iniciar (en algunos casos) con una adsorción preferencial de unas pocas moléculas en sitios donde la estructura electrónica está alterada por la presencia de defectos, representando un paso de nucleación del autoensamble. Este paso inicial se seguiría por la adsorción de moléculas porfirínicas adicionales, interactuando con las primeras adsorbidas por encima o en proximidad a defectos del grafito, y representando un paso de elongación del autoensamble; para finalmente producir arquitecturas más complejas como las cintas autoensambladas observadas en las imágenes de STM.

6.1.2.6 Efecto de una vacante múltiple sobre la adsorción de H_2TPP

Con el fin de investigar más a fondo el efecto de los defectos del grafito sobre la adsorción de las porfirinas, se realizó el modelado por mecánica cuántica aplicando la DFT para simular otro tipo de defecto: una vacante múltiple. Este defecto se representó por un hueco ocasionado por la remoción de ocho carbonos en el centro de una de las hojas. En la realidad, si se producen vacantes en el grafeno, en condiciones atmosféricas las valencias se satisfacen mediante la formación de grupos funcionales oxidados [178], por lo que en el modelo las valencias fueron satisfechas mediante cuatro grupos éter (*et*), dos grupos éster (*es*) y dos grupos carbonilo (*co*); grupos funcionales que se podrían suponer presentes en el grafito oxidado. Para los modelos del grafito se utilizaron dos hojas apiladas de grafeno hexagonales con áreas suficientes para acomodar una molécula de H_2TPP , y se consideraron tres opciones: ambas hojas intactas (G_p), la hoja con la vacante como capa superior (G_{dt}), o como inferior (con la hoja intacta por encima) (G_{db}) (Figura 43). Se optimizó la geometría de cada modelo de grafito empleando el funcional desarrollado por Perdew-Wang (PWC) dentro de la aproximación LDA, con el conjunto base DN (PWC/DN), utilizando el programa DMol³ [162]. Es interesante que, como se puede observar en las Figuras 43c-e, la optimización de energía de los tres modelos de grafito no produce estructuras atómicamente planas, sino que se curvan significativamente; lo cual resulta conveniente para el propósito del estudio dado que espontáneamente (sin ninguna explicación razonable) se obtienen estructuras convexas asociadas con diversos tipos de defectos estructurales del grafito.

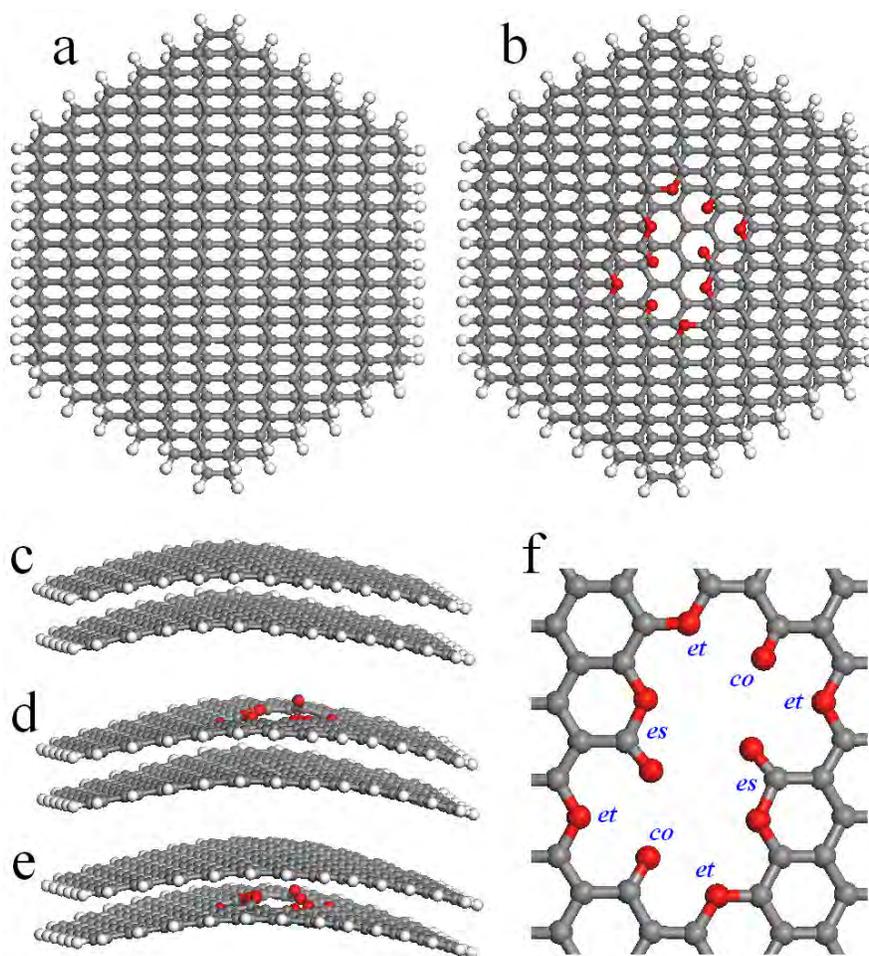


Figura 43. Modelos de grafito de dos capas utilizados en la simulación mediante DFT, cuyas geometrías fueron optimizadas al nivel de teoría PWC/DN: vista superior (a) y lateral (c) del modelo de grafito intacto (G_p); vista superior (b) y lateral (d) del modelo con un defecto oxidado en la capa superior (G_{dt}); vista lateral del modelo con el defecto oxidado en la capa inferior (G_{db}); y una vista más detallada del defecto oxidado, compuesto de cuatro grupos éter (*et*), dos grupos éster (*es*) y dos grupos carbonilo (*co*). Colores de átomos: gris, carbono; blanco, hidrógeno; rojo, oxígeno.

Una vez optimizadas las geometrías de los modelos de grafito, una molécula de H_2TPP se colocó en el centro de cada uno, procediendo a la minimización de energía de cada complejo resultante (nivel de teoría PWC/DN). Los resultados de las minimizaciones de energía de los complejos de H_2TPP con los tres modelos de grafito se presentan en la Tabla 8 y Figura 44.

Tabla 8. Energías absolutas (E), para una molécula de H_2TPP , los modelos de grafito en bicapa (G_p , G_{dt} y G_{db}) y los complejos entre ambas especies moleculares (G_p+H_2TPP , $G_{dt}+H_2TPP$ and $G_{db}+H_2TPP$), así como las energías de formación de los complejos (ΔE). Todas las energías se expresan en $kcal\ mol^{-1}$. Las energías se calcularon empleando la aproximación PWC/DN. La opción más energéticamente favorable está marcada con letra “negrita”.

		<i>Absoluta ($E_{complejo}$)</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{complejo}$)</i>
<i>Especies separadas</i>			
	H_2TPP	-1190126.43	-
	G_p	-10267683.74	-
	G_{dt}	-10309505.97	-
	G_{db}	-10309503.57	-
<i>Complejos de adsorción sobre grafito</i>			
a	$G_p + H_2TPP$	-11457876.76	-66.59
b	$G_{dt} + H_2TPP$	-11499687.52	-55.12
c	$G_{db} + H_2TPP$	-11499693.78	-63.78

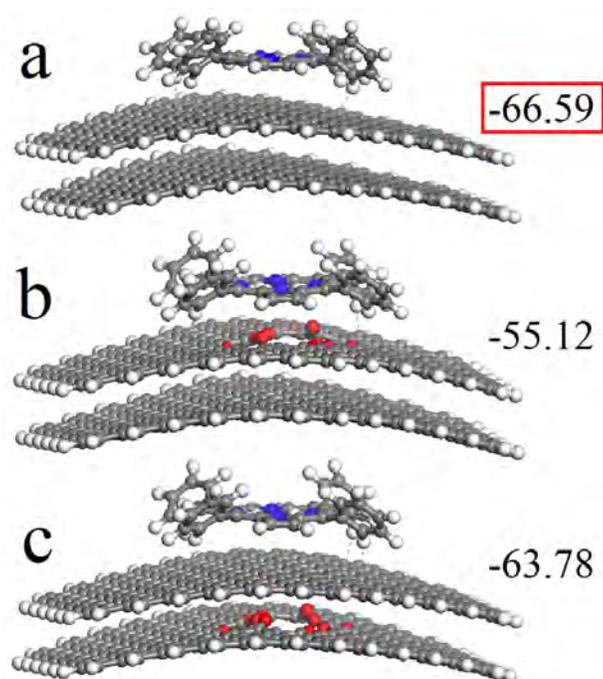


Figura 44. Estructuras optimizadas de tres modelos de grafito en complejo con una molécula de H_2TPP adsorbida en la superficie convexa: (a) G_p+H_2TPP ; (b) $G_{dt}+H_2TPP$; (c) $G_{db}+H_2TPP$, y las energías de adsorción respectivas (en $kcal\ mol^{-1}$). Las geometrías se optimizaron al nivel de teoría PWC/DN. Los contactos cercanos mostrados (líneas rojas punteadas) son de 2.225-2.398 Å. Colores de átomos: gris, carbono; blanco, hidrógeno; rojo, oxígeno; azul, nitrógeno. Es evidente que la opción más energéticamente favorable es la adsorción sobre una superficie convexa intacta (cuya energía de formación se resalta mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía).

Los resultados de la minimización de energía mediante DFT indican que la opción más energéticamente favorable para la adsorción de H₂TPP es sobre el modelo G_p (-66.59 kcal mol⁻¹). Esta opción es seguida por el modelo donde el defecto se sitúa en la capa inferior (G_{db}; -63.67 kcal mol⁻¹). Finalmente, la opción menos favorable es la adsorción sobre el grafito donde el defecto oxidado se encuentra en la capa superior (G_{dt}; -55.12 kcal mol⁻¹). Estos resultados sugieren que cuando el defecto oxidado se localiza en la capa superficial del grafito, la estructura electrónica modificada se vuelve menos favorable para acomodar a la molécula de H₂TPP, y las interacciones eficientes entre ambas especies moleculares se debilitan. Cuando el defecto se encuentra en la capa inferior, la energía de adsorción de H₂TPP en la capa superficial baja significativamente, pero permanece ligeramente más elevada que en el complejo con grafito intacto. De cualquier forma, todas las energías de formación de los tres complejos analizados resultaron negativas y muy bajas (con valor absoluto muy alto), por lo que se puede decir que en todos los casos la adsorción es altamente favorable termodinámicamente. Adicionalmente, el acomodo más favorable sobre el grafito intacto (libre de la vacante múltiple) nuevamente sugiere que una curvatura en el grafeno que puede ser introducida por diversos defectos estructurales en condiciones experimentales, puede ser favorable para la adsorción de porfirinas sobre este material. Esto coincide con los resultados del modelado por mecánica molecular, según los cuales existe una preferencia energética significativa por la adsorción de la molécula de H₂TPP en asociación con defectos que causan una modificación en la curvatura de la hoja de grafeno en que se adsorbe. Por otro lado, lamentablemente, no es factible realizar un análisis semejante para investigar mediante DFT el efecto de una vacante múltiple sobre la adsorción de la hemina debido a que para este propósito se tendría que construir un modelo mucho más extenso de grafito. Esto se debe a que, a diferencia de H₂TPP, la molécula de hemina posee grupos carboxilo, que en un modelo de grafito con área tan reducida podrían interactuar con los átomos de hidrógeno que se encuentran en la periferia de la hoja superior de grafeno, por lo que el análisis se complicaría. El modelo de grafito empleado para simular la adsorción de la molécula de H₂TPP resultó computacionalmente costoso, por lo que aumentar las dimensiones del modelo implicaría aumentarlo significativamente. Además, la presencia de los átomos de cloro y hierro en la hemina, resulta un factor adicional que complica el análisis por DFT de su adsorción sobre grafito defectuoso. Estos átomos, por un lado, son extremadamente pesados, por lo que su presencia aumenta significativamente el costo computacional del cálculo. Por otro lado, estos

átomos podrían interactuar fuertemente con los grupos oxidados presentes en la vacante, posiblemente resultando en una descentralización de la molécula de hemina sobre el modelo; de forma que el área del grafito empleado para la simulación debería ser incrementada.

En conjunto, las simulaciones del efecto de la presencia de defectos estructurales del grafito indican que juegan un papel importante en la adsorción y autoensamble de las porfirinas. Algunos defectos, como los escalones subsuperficiales u otras perturbaciones de la planaridad de este soporte, en algunos casos pueden servir como sitios de nucleación donde se adsorben las primeras moléculas de porfirinas, y, a partir de ellas, posiblemente se elongan para formar arquitecturas más complejas como las cintas autoensambladas, explicando de tal forma el fenómeno con frecuencia observado por STM donde las cintas se encuentran en asociación a defectos estructurales del HOPG. Algunos defectos como las vacantes múltiples, pueden ejercer un efecto negativo en la adsorción y autoensamble de las porfirinas. En casos de que los defectos estructurales resultan en un relieve excesivamente pronunciado, se puede suponer que las cintas perderían su integridad estructural al cruzarlos.

Se podría suponer que en condiciones experimentales, los cambios en la curvatura de la superficie del HOPG podrían atribuirse a diversos defectos estructurales, como crestas o fibras en la superficie del grafito, dislocaciones subsuperficiales, límites de grano, o cualquier otra perturbación que produjera un cambio en la planaridad de la hoja superficial de grafeno donde se adsorben las porfirinas. De acuerdo con lo que se discutió previamente, es factible que en algunos casos pueda ocurrir una serie de defectos intrínsecos lineales paralelos, como podrían ser dislocaciones o límites de grano, en la capa superficial o subsuperficial del HOPG. En general, si los defectos ocurren en la capa subsuperficial, pueden producir cambios muy sutiles en el relieve de la capa más externa, por lo que su visualización mediante el STM se imposibilita o, en el mejor de los casos, se complica. La Figura 24d ilustra un caso semejante, capturado por STM, con un grupo de corrugaciones paralelas. En este ámbito, una observación interesante es que, en algunos casos, las cintas autoensambladas pueden encontrarse en orientación paralela entre sí (como lo ejemplifican las Figuras 37a, d y f, así como las Figuras 26 b,c,g-i). Se podría suponer que un grupo de corrugaciones paralelas implica también una serie de sitios lineales con estructura electrónica modificada, posiblemente causando la adsorción preferencial de las porfirinas a lo largo de éstos. Otro caso interesante es el ilustrado en la Figura 37c, donde una cinta autoensamblada de CoTPP coincide exactamente con el borde de una súperred de HOPG, sugiriendo una adsorción preferencial. Esto podría ser

ocasionado por una transición entre la periodicidad normal del HOPG y la periodicidad modificada (superperiodicidad) de la súperred, o también por la posible presencia de un límite de grano (con frecuencia asociado con este tipo de estructuras pero imposible de visualizar debido a la presencia de la cinta adsorbida). Ambas opciones podrían servir como sitios lineales para adsorción preferencial de la cinta de CoTPP.

Cabe aclarar que todas las consideraciones anteriores no implican que la adsorción de las porfirinas y el inicio del autoensamble obligatoriamente se deba asociar con defectos estructurales: no todas las cintas autoensambladas visualizadas mediante el STM a lo largo de la presente investigación se encontraron asociadas con defectos del grafito, e inclusive, como se revisó anteriormente (Figura 27), en algunos casos se observó que las cintas cruzaron por encima de tales defectos, conservando intacta su estructura y sin evidencia de una adsorción preferencial.

6.2 INTERACCIONES DE LAS PORFIRINAS CON LA SUPERFICIE DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SENCILLA (1D)

6.2.1 Resultados experimentales

6.2.1.1 Proporción porfirinas-SWNTs

Previo a la preparación de nanomateriales híbridos porfirinas-SWNTs, se calculó la proporción necesaria entre SWNTs y porfirinas con el fin de asegurar que ambas especies moleculares se encontraran en la cantidad suficiente para, en caso de que la interacción fuera altamente favorable, producir una cobertura completa de porfirinas sobre las paredes laterales de los SWNTs. Para este cálculo se utilizó el modelo de un SWNT similar al empleado posteriormente para las simulaciones por mecánica molecular (de 1.2 nm de diámetro y 8.2 nm de longitud), pero de éste se removieron las puntas cerradas para considerar únicamente la superficie de la pared lateral; produciendo un SWNT de 1.2 nm de diámetro y 7.47 nm de longitud. Así, siguiendo los arreglos más energéticamente favorables de acuerdo con los resultados de modelado molecular (discutidos en detalle más adelante), la relación entre las superficies entre las moléculas porfirínicas y el SWNT es tal, que se requeriría de un total de

veintidós moléculas de H₂TPP o veintiún moléculas de hemina para cubrir completamente la pared lateral del SWNT modelado (Figura 45).

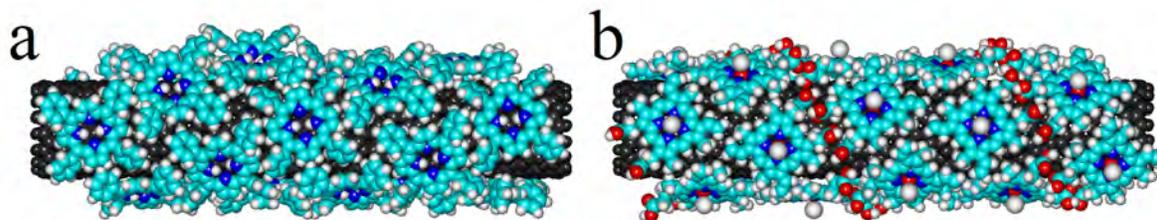


Figura 45. Geometrías optimizadas con campo de fuerza MM+ para una cobertura completa de porfirinas sobre la pared lateral de un SWNT de 1.2 nm de diámetro y 7.47 nm de longitud de puntas abiertas: (a) H₂TPP, y (b) hemina. La superficie de la pared lateral de un SWNT puede acomodar hasta veintidós moléculas de H₂TPP o veintiún moléculas de hemina.

Considerando que las masas moleculares son de 614.73 (expresados en Daltones) para una molécula de H₂TPP, 671.41 para NiTPP, 671.65 para CoTPP, 651.94 para una molécula de hemina; para cubrir completamente la pared lateral del SWNT modelado (con un peso de 12641.8) se requieren 13524.06, 14771.02, 14776.30, ó 13690.74 de H₂TPP, NiTPP, CoTPP o hemina, respectivamente; es decir, en términos generales una relación 1:1 porfirinas:SWNTs. Para asegurar la presencia de una cantidad suficiente de porfirinas para recubrir completamente la superficie de SWNTs individuales, se utilizó una proporción de 3:1 porfirinas:SWNTs, tomando en cuenta que una parte de las porfirinas permanecería disuelta durante la preparación de los híbridos. Es importante mencionar que esto es sólo una aproximación, debido a que aún después del baño ultrasónico, algunos SWNTs podrían permanecer en cúmulos; por lo que la superficie exacta disponible para la adsorción de las porfirinas se desconoce.

6.2.1.2 Análisis termogravimétrico

Los complejos H₂TPP-SWNT, NiTPP-SWNT, CoTPP-SWNT y hemina-SWNT se obtuvieron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.1.3.1, y se almacenaron en forma de polvos. Una parte de estos polvos se sometió a análisis termogravimétrico (TGA), en las condiciones antes detalladas (atmósfera de aire, rampa lineal de temperatura). Adicionalmente, se analizaron polvos de SWNTs prístinos y cada una de las especies porfirínicas en su estado cristalino (puro), con el fin de conocer la temperatura a la que se descompone cada especie molecular. Los resultados se presentan en la Figura 46.

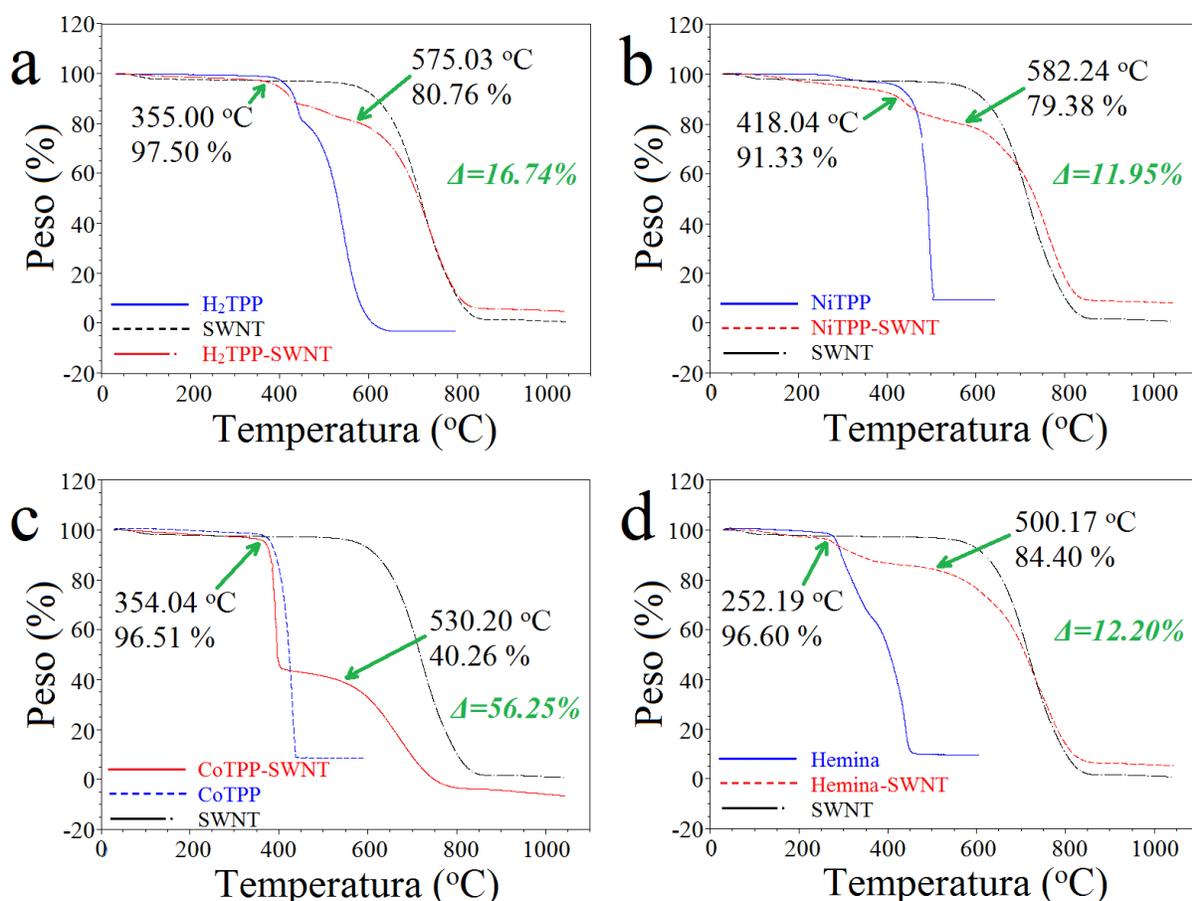


Figura 46. Resultados del análisis termogravimétrico (TGA) para SWNTs prístinos, porfirinas puras, y los cuatro complejos de porfirinas-SWNTs para: (a) H₂TPP-SWNT, (b) NiTPP-SWNT, (c) CoTPP-SWNT y (d) hemina-SWNT. Las flechas indican las temperaturas en que comienza la descomposición de las porfirinas y de los SWNTs en cada complejo. La diferencia en el porcentaje de masas entre ambas temperaturas se señala mediante el valor de Δ , e indica el contenido de porfirinas en cada complejo. Es evidente que el mayor contenido de porfirinas se encuentra en el complejo CoTPP-SWNT (c) con una proporción de prácticamente 1:1 porfirinas-SWNTs, sugiriendo cobertura completa de la superficie de SWNTs individuales.

Los resultados de TGA indican lo siguiente. La descomposición de las porfirinas inicia cerca de los 355 °C, 418 °C, 354 °C y 252 °C para H₂TPP, NiTPP, CoTPP y hemina, respectivamente. Los SWNTs prístinos se descomponen a partir de los 600 °C. En los complejos de porfirinas-SWNTs, al obtener la diferencia entre los porcentajes de masa a las temperaturas que comienza la descomposición de cada porfirina y comienza la descomposición de los SWNTs, se obtienen los siguientes valores: 16.74% para H₂TPP-SWNT (Figura 46a), 11.95% para NiTPP-SWNT (Figura 46b), 56.25% para CoTPP-SWNT (Figura 46c), y 12.20% para hemina-SWNT (Figura 46d). Los valores obtenidos implican que en los complejos de H₂TPP-SWNT, NiTPP-SWNT y hemina-SWNT, el contenido de porfirinas es muy bajo con

respecto al de los SWNTs (con proporciones aproximadas de 1:5, 1:7 y 1:7, respectivamente). Mientras tanto, en el caso de CoTPP-SWNT, la proporción de masas es de aproximadamente 1:1 entre CoTPP y SWNT, indicando una cobertura prácticamente completa de las porfirinas sobre la superficie de los nanotubos. Una observación importante es que en la gráfica que corresponde al análisis de la muestra CoTPP-SWNT (línea roja en Figura 46c), la descomposición de los SWNTs comienza a partir de los 530 °C (mientras que en los complejos restantes de porfirinas-SWNTs, y en los SWNTs prístinos comienza por arriba de los 600 °C). Esto se puede explicar por el hecho de que cuando las paredes laterales de los SWNTs se encuentran cubiertas por moléculas de CoTPP, al descomponerse se liberan radicales libres que se adhieren a los SWNTs modificando su estructura; haciendo más lábiles (menos estables) a los SWNTs, que, en consecuencia, se descomponen a temperaturas más bajas. A partir de la misma gráfica (línea roja en Figura 46c), es evidente que la descomposición de CoTPP es más rápida (la pendiente es ligeramente más pronunciada) en el complejo de CoTPP-SWNT que en la muestra de CoTPP puro. Esto último ocurre puesto que las moléculas de CoTPP, al encontrarse adsorbidas sobre las paredes de los SWNTs, se tornan más expuestas ante la acción de la temperatura elevada, por lo que su descomposición es más rápida. En conjunto, los resultados indican que la obtención de nanomateriales híbridos CoTPP-SWNT fue exitosa, y que en tales sistemas, la interacción entre ambas especies moleculares es tan fuerte, que la superficie de cada SWNT es completamente cubierta de moléculas de CoTPP impidiendo la formación de cúmulos (o “haces”) de SWNTs. Por otro lado, el bajo contenido de H₂TPP, NiTPP y hemina en complejos con SWNTs no manifiesta la ausencia de nanomateriales híbridos, sino sugiere que la interacción de estas tres especies de porfirinas con los SWNTs es menos favorable que en el caso de CoTPP; de modo que estas especies porfirínicas no fueron capaces de romper las interacciones fuertes entre las paredes laterales que mantienen a los SWNTs en cúmulos densos. Al permanecer en cúmulos densos, los SWNTs dejan un área superficial reducida para la adsorción de porfirinas; proporcionando una posible explicación para su bajo contenido en los complejos H₂TPP-SWNT, NiTPP-SWNT y hemina-SWNT.

6.2.1.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman analiza los modos vibracionales que no alteran la simetría de las moléculas; su principal utilidad en el presente estudio es revelar los diámetros y

quiralidades de los SWNTs contenidos en la muestra. Para el análisis por espectroscopía Raman, también se utilizaron los polvos obtenidos con los complejos H₂TPP-SWNT, NiTPP-SWNT, CoTPP-SWNT y hemina-SWNT. Los resultados se presentan en las Figuras 47 (para los tres complejos TPP-SWNT) y 48 (para el complejo hemina-SWNT).

Los resultados del análisis de las muestras de los complejos TPP-SWNT indican lo siguiente. La Figura 47a representa al conjunto de espectros obtenidos para los complejos H₂TPP-SWNT, NiTPP-SWNT, CoTPP-SWNT, así como para SWNTs prístinos; en los cuales se observan dos picos muy pronunciados cerca de los 1594 y 2666 cm⁻¹, característicos de los SWNTs. También se observa la ausencia de la banda D (que se presentaría cerca de los 1300 cm⁻¹) indicando una buena calidad de los SWNTs (libres de impurezas como carbono amorfo), así como la ausencia de interacciones covalentes entre SWNTs con cualquier otro material. Se observa una fluorescencia muy intensa en el espectro correspondiente a H₂TPP-SWNT, y en menor grado para NiTPP-SWNT y CoTPP-SWNT; confirmando que las porfirinas se encuentran presentes en estas muestras. La Figura 47b es un acercamiento a la porción del espectro en que se presentan las señales de RBM de los SWNTs. No se observa un pico de RBM bien definido, indicando que los SWNTs analizados son de distintos diámetros y quiralidades. Las señales de RBM se encuentran entre los 140 y los 160 cm⁻¹; lo cual, según los datos obtenidos en diversos estudios [179], indica que los diámetros de los SWNTs que predominan en las muestras analizadas se encuentran entre los 1.4 y 1.8 nm. La Figura 47c es un acercamiento al espectro donde se puede observar la banda G (el menor de los dos picos en el centro de la gráfica). Esta banda se encuentra cerca de los 1570-1575 cm⁻¹, lo cual señala [179] que los SWNTs son predominantemente semiconductores (de tipo zigzag o quiral), y que sus diámetros se encuentran entre los 1.4 y 1.6 nm, en buena consistencia con los datos obtenidos a partir de la porción del espectro del RBM. Estas observaciones significan que los SWNTs presentes en las muestras analizadas presentan dimensiones y quiralidades variadas; lo cual es, por ejemplo, de gran importancia para correlacionar los resultados de STM con los modelos teóricos. En este ámbito, como se detallará más adelante, las simulaciones se realizaron con SWNTs zigzag de un diámetro aproximado de 1.2 nm (aumentar éste implicaría aumentar significativamente el costo computacional), por lo que la presencia de SWNTs de diámetros más grandes y tipo quiral podría resultar en diferencias notables en la periodicidad de los complejos porfirinas-SWNTs reales con los más favorables según la simulación.

En el acercamiento a la porción del espectro de Raman donde ocurren las señales características de moléculas de TPP (Figura 47d), a pesar de que la fluorescencia intensa aumenta significativamente el fondo espectral, se pueden distinguir algunas señales características de las porfirinas. Por ejemplo, se visualizan picos en 1010, 1350 y 1380 cm^{-1} [180]; confirmando que estas moléculas se encuentran presentes en cada uno de los polvos analizados de complejos TPP-SWNT.

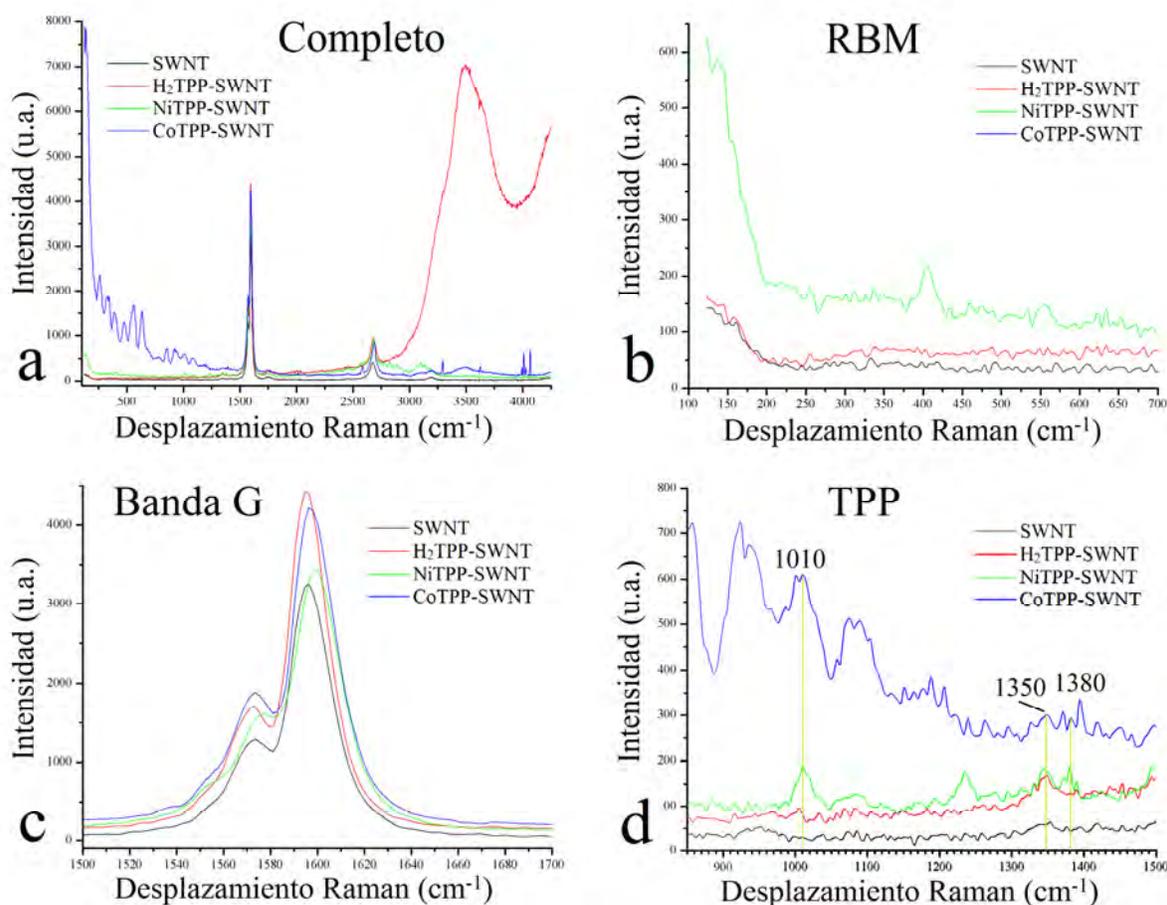


Figura 47. Espectros de Raman obtenidos para complejos de TPP-SWNT y SWNTs prístinos. Se muestra el espectro completo (a), y acercamientos a las porciones de RBM (b) y de la banda G (c) de los SWNTs, así como la porción en que aparecen las señales características de moléculas de TPP (d).

Los espectros de Raman obtenidos para el complejo hemina-SWNT se presentan en la Figura 48. Como en el caso de los complejos TPP-SWNT, se muestra el espectro completo (Figura 48a), un acercamiento al área donde se presentan las señales de RBM (Figura 48b) y la banda G (Figura 48c) de los SWNTs, así como un acercamiento a la porción donde se observan

algunas vibraciones características de la hemina (Figura 48d). El análisis de la porción del espectro con las señales de RBM y la banda G (Figuras 48b y c, respectivamente) nuevamente indica que los SWNTs que predominan en las muestras tienen diámetros entre los 1.4 y 1.8 nm, y son principalmente semiconductores (de tipo zigzag o quiral). En cuanto a la porción del espectro de la Figura 48d, similar al caso del espectro Raman de TPP, el fondo espectral es muy elevado por la fluorescencia, de modo que las señales características de la hemina resultan opacadas. Sin embargo, en el espectro correspondiente a hemina-SWNT se logran distinguir algunos picos (ausentes en es espectro de los SWNTs prístinos), como por ejemplo en aproximadamente 680, 730, 795, 1375 y 1485 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones características de la hemina [181,182]; comprobando su presencia en la muestra analizada.

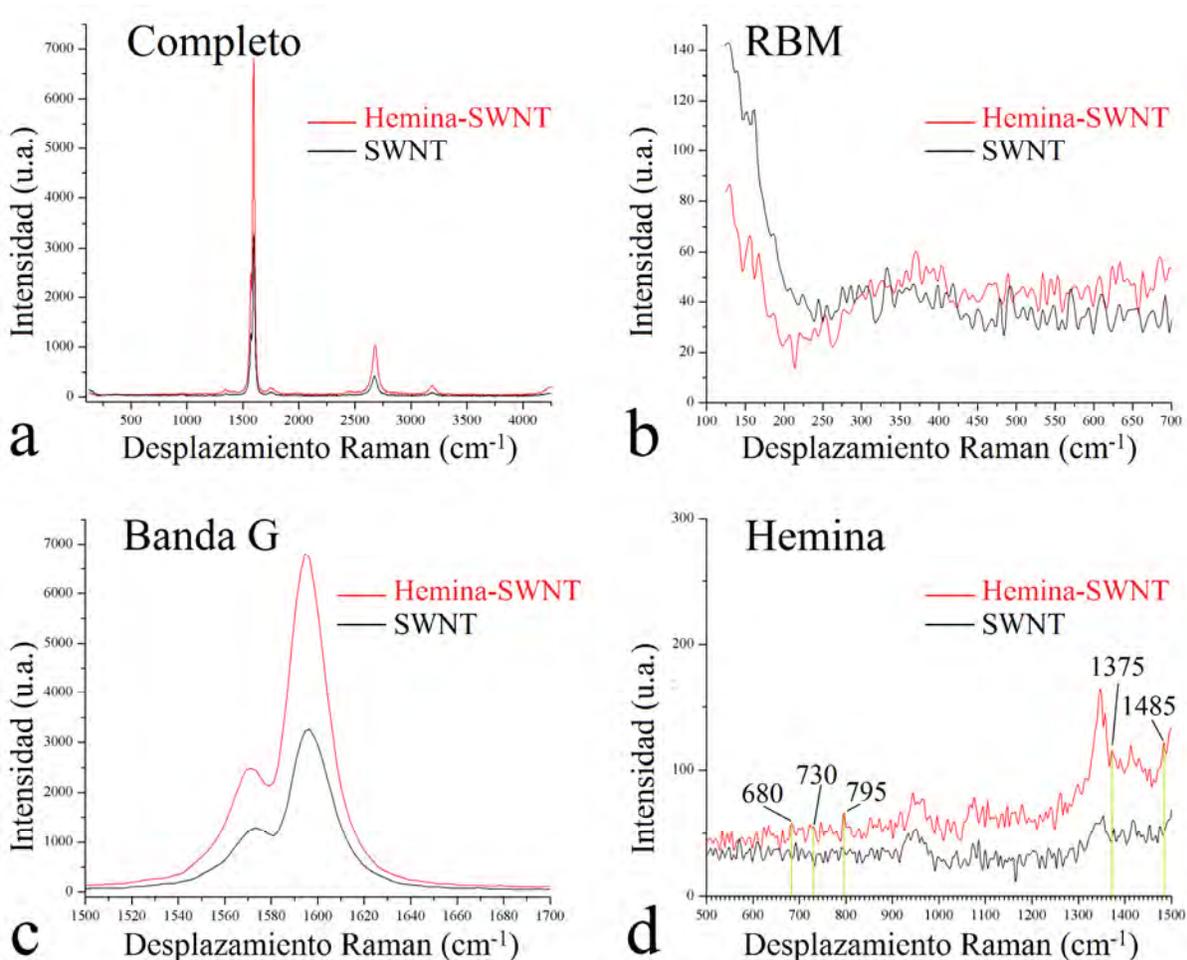


Figura 48. Espectros de Raman obtenidos para complejos de hemina-SWNT y SWNTs prístinos. Se muestra el espectro completo (a), y acercamientos a las porciones de RBM (b) y de la banda G (c) de los SWNTs, así como a la porción en que se manifiestan las señales características de la hemina (d).

6.2.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) es complementaria a la espectroscopía Raman, dado que analiza los modos vibracionales que alteran la simetría de las moléculas. Por lo tanto, su utilidad para el presente estudio es la detección de porfirinas presentes en la muestra, mientras que la presencia de los SWNTs no se refleja directamente en el espectro. Para aplicar esta técnica, se prepararon pastillas empleando KBr y los polvos de porfirinas-SWNTs, porfirinas puras, y SWNTs prístinos (como se detalló en la sección 3.1.3.4). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 49. En términos generales, se observa que varios de los picos producidos en los espectros al analizar muestras de porfirinas puras coinciden con los picos producidos en complejos de porfirinas-SWNTs; esto es más evidente en el caso de H₂TPP-SWNT y CoTPP-SWNT (Figuras 49a y c, respectivamente). En el caso de NiTPP (Figura 49b) y hemina (Figura 49d), los picos de estas porfirinas en complejo con SWNTs son menos pronunciados, aunque se alcanza a distinguir que coinciden con los de las porfirinas en polvo. Algunas vibraciones características ante la absorción de la longitud de onda infrarroja de TPP y hemina se indican en la Figura 49e y f, respectivamente. Las señales obtenidas en los espectros representan vibraciones de los siguientes enlaces [180,183,184]: en 675-800 cm⁻¹ ocurren vibraciones de las uniones C-H de los grupos fenilo de TPP. Los picos en 910-1000 cm⁻¹ se deben a las vibraciones de los enlaces C-H en los pirroles de TPP y en los puentes de metina de la hemina. Entre los 1100 y 1300 cm⁻¹ vibran los enlaces C-C que conectan a la porfina con los grupos fenilo en TPP y con los grupos metilo en la hemina. Entre los 1400 y 1500 cm⁻¹ ocurren vibraciones en las uniones C-C en la porfina (para TPP y la hemina), y en los puentes de metina y grupos fenilo de TPP. Alrededor de los 1475 y 1600 cm⁻¹ se presentan señales correspondientes a la vibración de enlaces C-C en los grupos fenilo de TPP. La hemina, además, presenta varias vibraciones características atribuidas a los enlaces presentes en sus grupos carboxilo; se pueden mencionar las que ocurren en 900-1300 cm⁻¹ para los enlaces C-O (en los grupos carbonilo), en 1400-1440 cm⁻¹ para los enlaces O-H (en los grupos hidroxilo), y un pico muy prominente en 1700-1730 cm⁻¹ para los enlaces de C=O. La hemina también se distingue por señales intensas en C=C en 1630-1680 cm⁻¹, correspondientes a los enlaces C=C de los grupos vinilo.

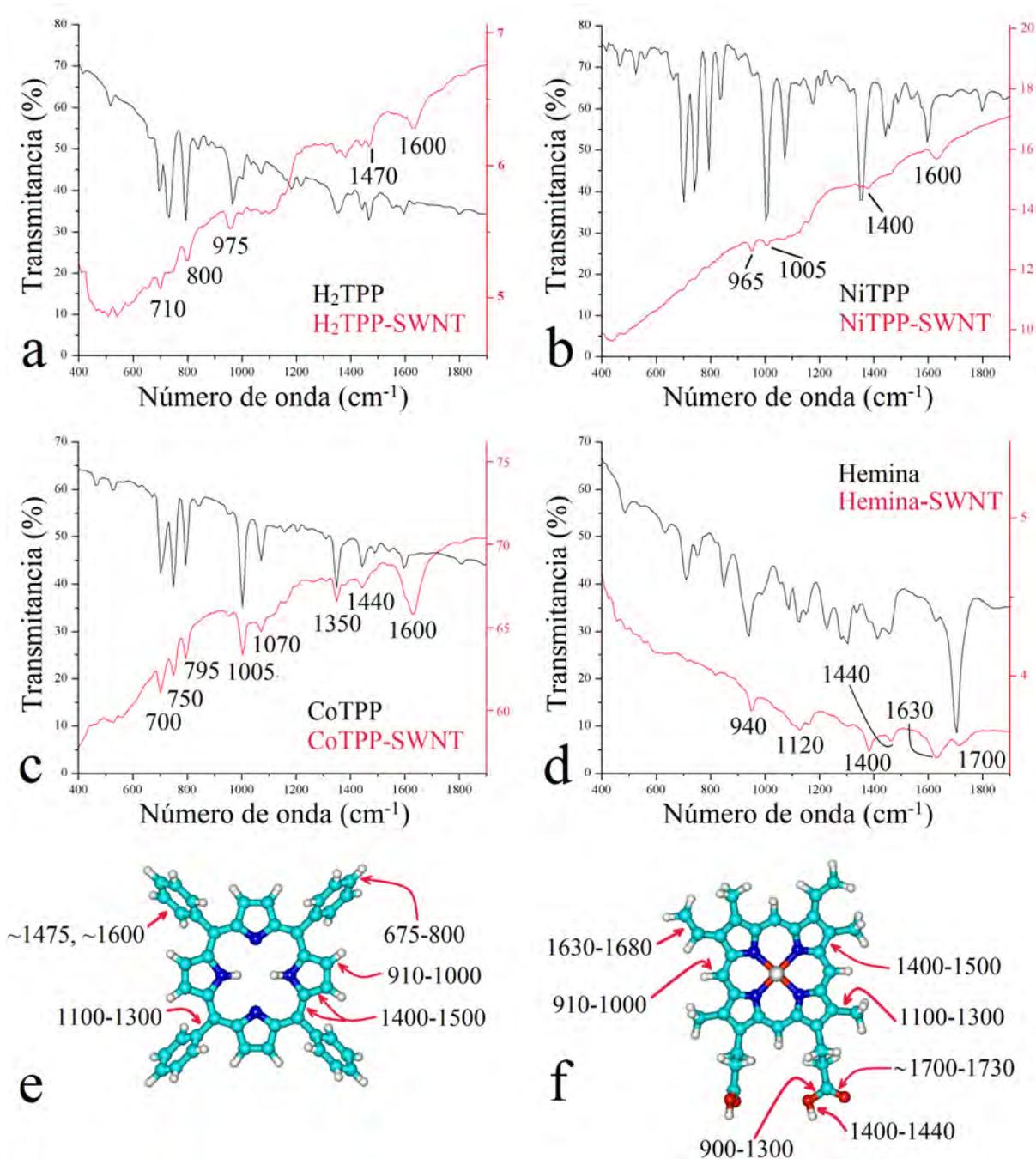


Figura 49. Espectros de FT-IR obtenidos para muestras de: (a) H_2TPP y $\text{H}_2\text{TPP-SWNT}$, (b) NiTPP y NiTPP-SWNT , (c) CoTPP y CoTPP-SWNT , y (d) hemina y hemina-SWNT. Se resaltan las señales características de cada tipo de porfirina. También se muestran algunas vibraciones características ante la absorción de la longitud de onda infrarroja de: H_2TPP (e) y hemina (f), algunas de las cuales se pueden observar en los espectros.

En general, los resultados obtenidos mediante espectroscopía FT-IR indican que las porfirinas se encuentran en todos los complejos analizados. El menor contenido de porfirinas se observa en el complejo NiTPP-SWNT ; razón por la cual se distinguen sólo una pocas de sus

señales características y con intensidades bajas. En los complejos H₂TPP-SWNT y hemina-SWNT se observa un mayor número de señales distintivas que en NiTPP-SWNT; sin embargo, sus intensidades son también bajas. Según los espectros, el mayor contenido de porfirinas ocurre en el complejo CoTPP-SWNT dado que se distinguen múltiples picos característicos bien definidos. Con esto, se puede decir que los resultados de la espectroscopía FT-IR coinciden con los obtenidos por TGA, los cuales paralelamente indicaron que el mayor contenido de porfirinas se encuentra en el complejo CoTPP-SWNT, seguido de H₂TPP-SWNT, y con el menor contenido en hemina-SWNT y NiTPP-SWNT.

6.2.1.5 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización microscópica de los complejos de porfirinas-SWNTs abarcó a la microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión de alta resolución (HR-TEM), y de barrido de efecto túnel (STM). SEM constituye la aproximación más “burda”, es decir, a mayor escala, que permite caracterizar a grandes rasgos la morfología de los cúmulos de SWNTs prístinos y en complejos con porfirinas. Para esta técnica se utilizaron los polvos de los complejos obtenidos de porfirinas-SWNTs, así como SWNTs prístinos. Algunos ejemplos de las imágenes obtenidas por SEM se muestran en la Figura 50; se observa que los SWNTs prístinos (Figura 50a) se encuentran en cúmulos densos (visibles como hebras anchas enredadas). En los complejos con H₂TPP, NiTPP y hemina (Figuras 50b,c y e, respectivamente), los SWNTs no se observan más dispersos, sino en cúmulos aparentemente aún más densos que los cúmulos de SWNTs prístinos. Esto último podría atribuirse a que, como lo sugieren los resultados de TGA y espectroscopía FT-IR, la interacción de estas tres especies porfirínicas con los SWNTs no es suficientemente fuerte para romper las interacciones fuertes entre las paredes laterales que mantienen unidos a los SWNTs en grandes aglomerados. Así, los SWNTs al encontrarse en tales cúmulos, dejan un área superficial muy reducida para que se adsorban las porfirinas (únicamente la superficie externa de los cúmulos, en lugar de SWNTs individuales). Por otro lado, la apariencia más densa de los cúmulos se podría deber a que la adsorción de H₂TPP, NiTPP y hemina sobre los SWNTs podría intensificar su aglomeración debido al apilamiento entre moléculas porfirínicas de cúmulos vecinos. En cambio, en los complejos CoTPP-SWNT (Figura 50d) se observa un claro efecto de dispersión por la adsorción de CoTPP sobre las paredes laterales de los SWNTs, de forma

que los cúmulos se visualizan más delgados. En este caso, la interacción entre ambas especies moleculares es tan fuerte (en congruencia con los resultados de TGA y espectroscopía FT-IR), que cada SWNT resulta completamente recubierto de moléculas de CoTPP, impidiendo la formación de cúmulos densos de SWNTs. Cabe mencionar que la dispersión de SWNTs causada por la interacción con CoTPP podría ser más evidente en presencia de un disolvente y un soporte que permitiera que los complejos se mantuvieran extendidos sobre una superficie con la que las porfirinas tuvieran una interacción favorable; en ausencia de éstos y dado que el análisis se realizó a partir de los polvos obtenidos, ocurre una reaglomeración de los complejos (de ahí la presencia de algunos cúmulos de SWNTs que se observa en la Figura 50d).

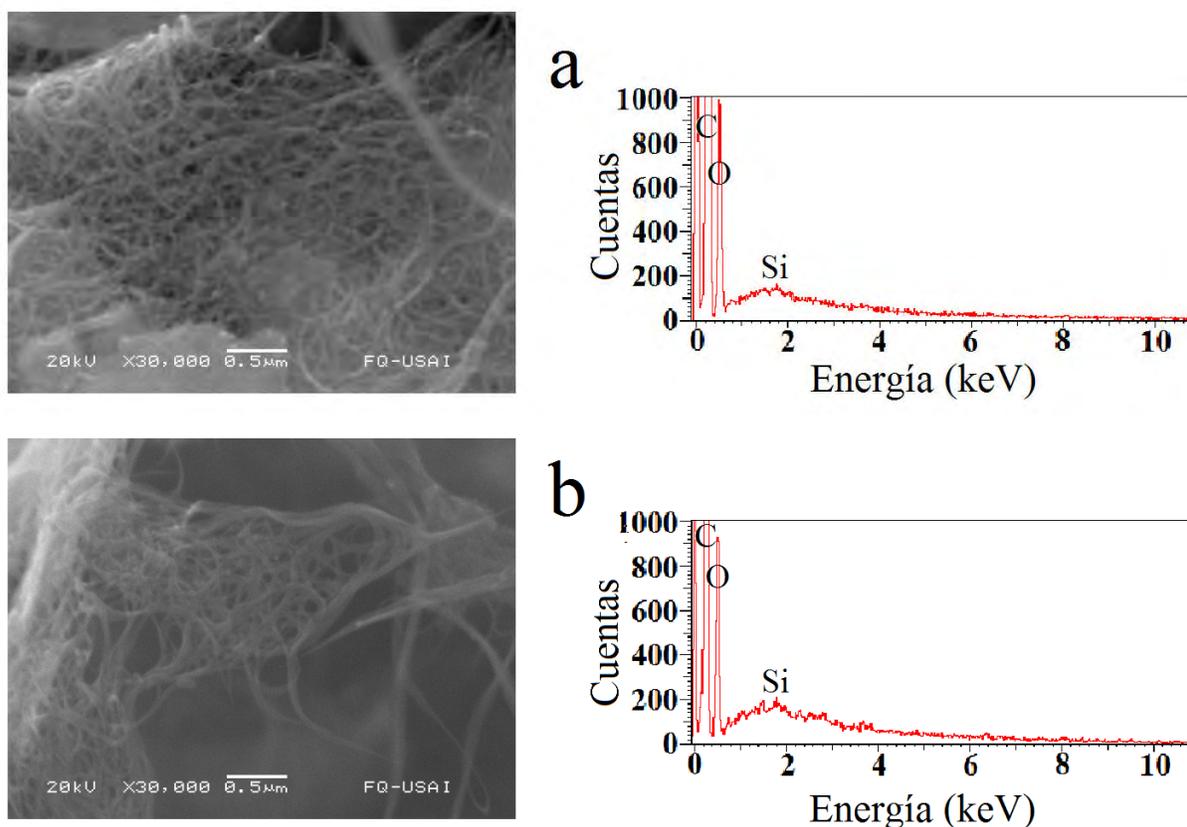


Figura 50. Imágenes obtenidas por SEM y espectros EDS correspondientes para muestras de SWNTs prístinos (a); y en complejos con H₂TPP (b); NiTPP (c); CoTPP (d); y hemina (e). Las imágenes representan áreas totales de 9.0×6.5 μm. Las barras de escala equivalen a 500 nm. En los espectros EDS se señalan los picos característicos de los elementos más dominantes en el sitio analizado de la muestra.

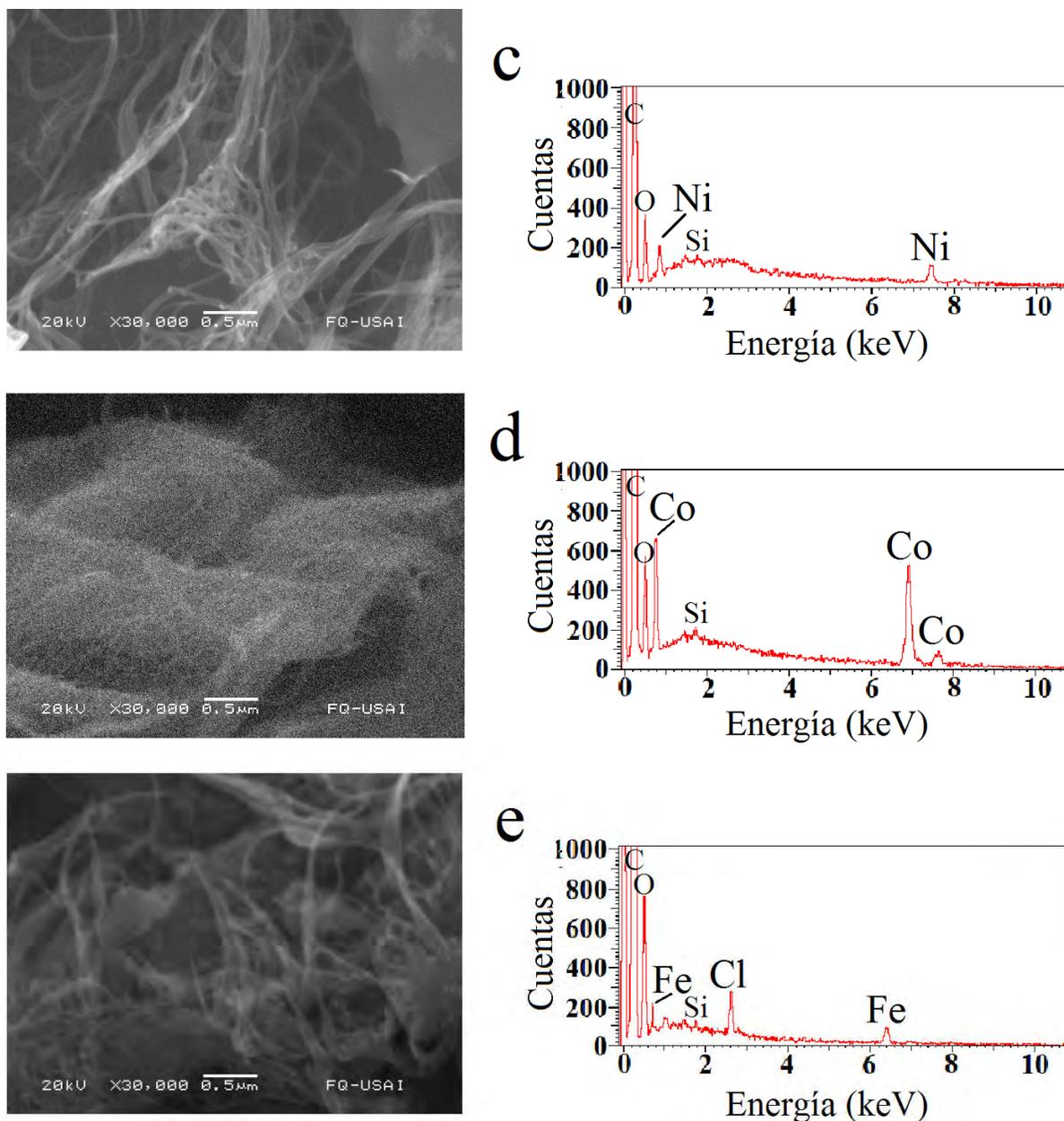


Figura 50. (Continuación).

Una utilidad adicional del análisis por SEM de los complejos porfirinas-SWNTs, es que el equipo empleado (JEOL JSM-5900LV) está equipado con un aparato de medición de energía dispersiva de rayos X (EDS). Los EDS obtenidos de las muestras analizadas se muestran en la Figura 50 del lado derecho de las imágenes de SEM. En el caso de SWNTs (EDS de la Figura 50a) únicamente se observan muy pronunciados los picos de carbono (C) (el elemento fundamental en su estructura) y del oxígeno (O) que corresponde a los grupos funcionales oxidados que se encuentran en sus puntas abiertas. En el caso del complejo H_2TPP -SWNT

(EDS de la Figura 50b), tampoco se observan picos distintos a C y O (a excepción del silicio (Si) que se encuentra en los espectros de todas las muestras analizadas como una traza del proceso de síntesis de los SWNTs); esto se debe a que H₂TPP no contiene elementos que lo distingan significativamente de los SWNTs, a diferencia de, por ejemplo, los metales en el caso de las otras especies porfirínicas analizadas. En cambio, los picos pronunciados de los metales níquel (Ni) y cobalto (Co) en los espectros EDS de las Figuras 50c y 50d, claramente confirman la presencia de NiTPP y CoTPP (respectivamente) en los complejos con SWNTs en estas muestras. En el caso de la hemina (EDS de la Figura 50e), se observan picos correspondientes a hierro (Fe) y cloro (Cl), también confirmando su presencia en el complejo correspondiente. Cabe resaltar que el pico del Co en el EDS del complejo CoTPP-SWNT es significativamente más pronunciado que en el caso de Ni en NiTPP-SWNT y Fe en hemina-SWNT, sugiriendo una mayor concentración de porfirinas en este complejo; en consistencia con los resultados obtenidos por TGA y FT-IR. Por otro lado, los picos correspondientes al nitrógeno (N) (presentes en las porfirinas) no se logran distinguir en los espectros dado que constituyen átomos ligeros; de modo que sus señales se ven opacadas por las de C y O, que, a pesar de su ligereza, se encuentran en cantidades muy elevadas en las muestras.

6.2.1.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Para el análisis por HR-TEM, los polvos de los complejos H₂TPP-SWNT, NiTPP-SWNT, CoTPP-SWNT y hemina-SWNT se resuspendieron en isopropanol y se depositaron sobre rejillas de cobre. Lo mismo se realizó para SWNTs prístinos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 51. Los SWNTs prístinos (Figuras 51a,b) se encuentran en cúmulos en que sus paredes laterales se observan casi perfectamente lisas –libres de adsorbatos–, y el contorno de sus paredes laterales se distingue con claridad. Sus diámetros son de aproximadamente 1.4 nm, entrando en el margen de los datos obtenidos por la espectroscopía Raman. En cuanto a los complejos de SWNTs con porfirinas (Figura 51c-l), es evidente que existe una capa densa de adsorbatos sobre los cúmulos de SWNTs, impidiendo que las paredes laterales se visualicen con claridad. La incidencia del haz de electrones produce la destrucción térmica de las porfirinas, por lo que únicamente se visualizan sus restos en forma de cenizas; impidiendo analizar en detalle el arreglo que establecen en la superficie de los SWNTs.

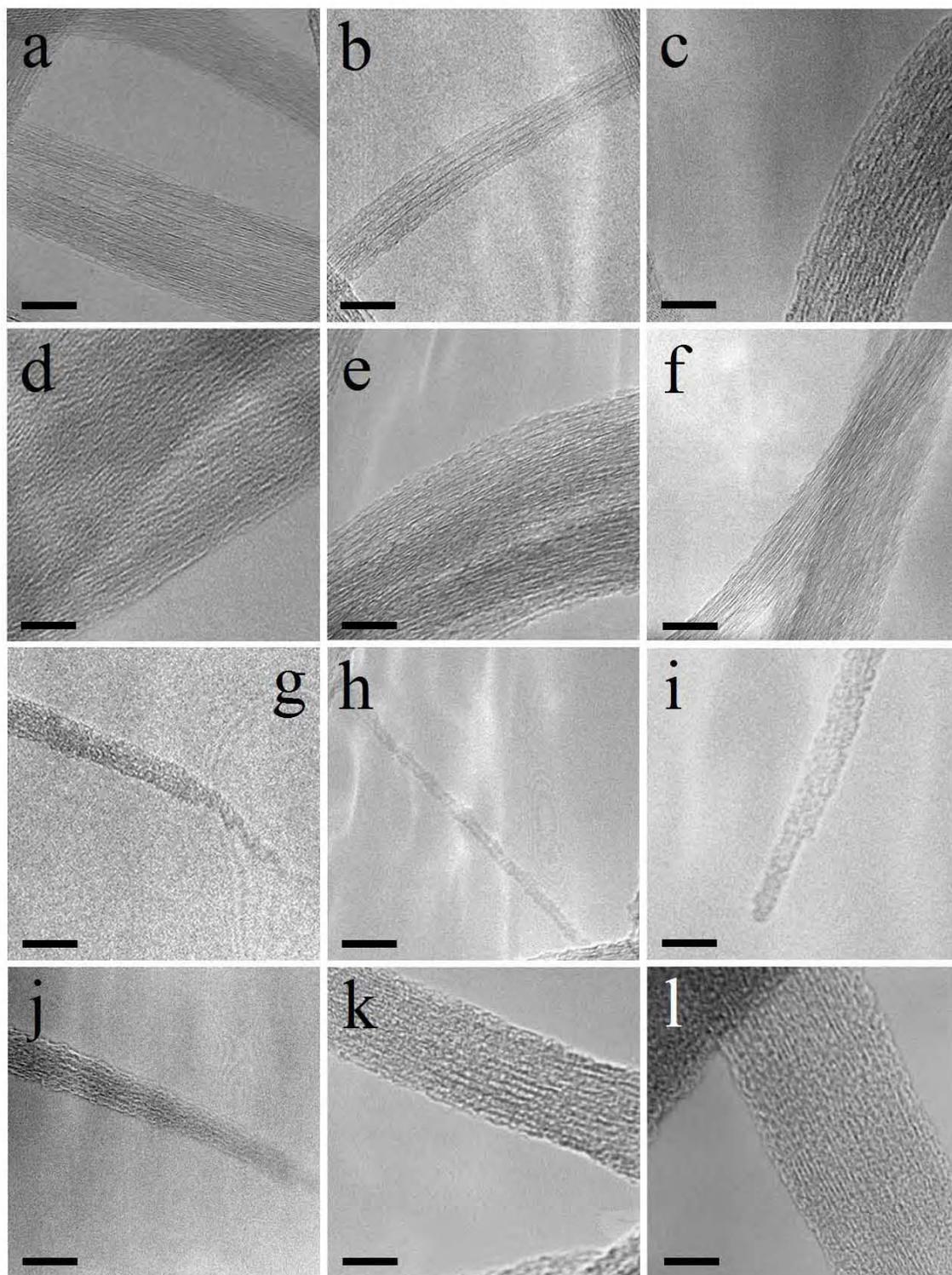


Figura 51. Imágenes obtenidas por HR-TEM de SWNTs prístinos (a,b); y en complejos con H₂TPP (c,d); NiTPP (e,f); CoTPP (g-j); y hemina (k,l). En SWNTs prístinos, las paredes laterales se distinguen con claridad (a,b). En los complejos, se observa una cobertura densa de porfirinas sobre las paredes de los SWNTs (c-l). En el complejo CoTPP-SWNT (g-j), los cúmulos se visualizan menos densos que en los tres complejos restantes; inclusive con presencia de SWNTs individuales cubiertos con CoTPP (h). Las imágenes representan áreas totales de 60×60 nm. Las barras de escala equivalen a 10 nm.

En general, en las imágenes obtenidas por HR-TEM se observa que en todos los complejos porfirinas-SWNTs existe una capa densa de adsorbatos sobre la superficie de los SWNTs. En los casos de H₂TPP (Figuras 51c,d), NiTPP (Figuras 51e,f) y hemina (Figuras 51k,l), la adsorción parece estar ocurriendo sobre la superficie de cúmulos densos de SWNTs. Mientras tanto, en el caso de CoTPP, las porfirinas se adsorben sobre la superficie de cúmulos muy delgados (Figuras 51g,i,j) o inclusive sobre SWNTs individuales (Figura 51h). Estas observaciones apoyan a los resultados obtenidos por TGA, espectroscopía FT-IR y SEM, que en conjunto sugieren que las moléculas de CoTPP establecen interacciones muy fuertes con los SWNTs y, en consecuencia, tienen la capacidad de ejercer un efecto de dispersión sobre ellos, interfiriendo con las interacciones de Van der Waals entre sus paredes laterales. Por otro lado, a excepción de la imagen de la Figura 51h, no se logró demostrar la presencia de SWNTs individuales cubiertos con CoTPP, además de que tales imágenes se visualizan más borrosas que las del resto de los complejos porfirinas-SWNTs. Esto se puede atribuir a que, mientras más dispersos se encuentren los cúmulos de SWNTs, resultan también más móviles ante la incidencia del haz de electrones del microscopio, y, por lo tanto, más difíciles de registrar en imágenes.

6.2.1.7 Microscopía de barrido de efecto túnel

6.2.1.7.1 Caracterización de SWNTs prístinos

Como se puede ver en las Figuras 52a y b, los SWNTs prístinos depositados sobre la superficie del HOPG, se visualizan por STM en cúmulos densos, unidos entre sí a través de apilamiento π - π entre sus paredes laterales. Estos cúmulos presentan un relieve muy pronunciado, por lo que es evidente que no se encuentran formando una sola capa sobre el HOPG. También se observa que sus diámetros son variables (Figura 52b). En un acercamiento a un SWNT individual (Figura 52c), se puede ver que su diámetro es de unos 1.5 nm, coincidiendo con los resultados de la espectroscopía de Raman y en congruencia con HR-TEM. Asimismo, es evidente que sus paredes son lisas, libres de adsorbatos.

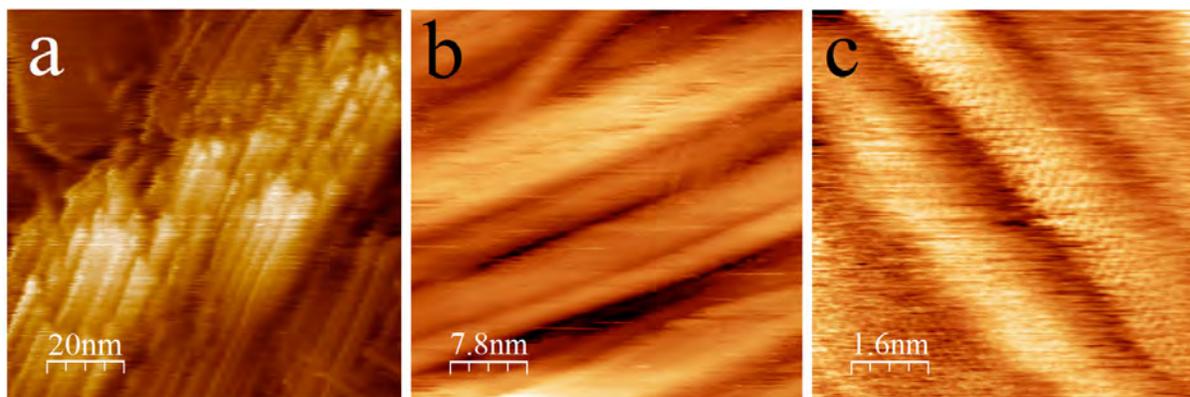


Figura 52. Imágenes topográficas obtenidas por STM de SWNTs prístinos, depositados sobre HOPG. Se observa la asociación en cúmulos densos de SWNTs de diámetros variables y paredes lisas (a,b). (c) es un acercamiento a dos SWNTs con diámetro de aprox. 1.5 nm, mostrando su estructura atómica. Parámetros de barrido: (a) $I_T = 0.3$ nA, $V = -0.4$ V; (b) $I_T = 1.0$ nA, $V = -1.5$ V; (c) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.4$ V.

6.2.1.7.2 Interacciones porfirinas-SWNTs

Para analizar por STM los complejos obtenidos de porfirinas-SWNTs, se emplearon los mismos polvos resuspendidos en isopropanol que se habían analizado previamente mediante HR-TEM; y se depositaron por goteo sobre HOPG puro. Algunos ejemplos de imágenes obtenidas para cada complejo se ilustran en la Figura 53, donde las moléculas de porfirinas se visualizan como manchas brillantes sobre la superficie de SWNTs. Se puede ver que en los cuatro complejos (salvo en los casos ilustrados en la Figura 53a e i para H_2TPP y hemina, respectivamente), existe una cobertura casi completa de los SWNTs por moléculas de porfirinas. También se observa que en los complejos de H_2TPP -SWNT (Figuras 53a,b), NiTPP-SWNT (Figuras 53c,d) y hemina-SWNT (Figuras 53g-i), los SWNTs se encuentran en cúmulos densos; a diferencia del complejo CoTPP-SWNT (Figuras 53e,f), donde se visualizan más dispersos. Esto apoya la premisa (según los resultados de TGA, FT-IR, SEM y HR-TEM) de que, en los primeros tres casos, la interacción de las porfirinas con los SWNTs no es suficientemente fuerte para mantenerlos separados y, en consecuencia, la adsorción de las porfirinas ocurre sobre la superficie de cúmulos en lugar de SWNTs individuales. Mientras tanto, CoTPP establece una interacción tan fuerte con los SWNTs que los mantiene dispersos y evita su aglomeración. Así, se puede explicar el bajo contenido de porfirinas en los complejos H_2TPP -SWNT, NiTPP-SWNT y hemina-SWNT, y su alto contenido en los complejos CoTPP-SWNT según el análisis por TGA y FT-IR.

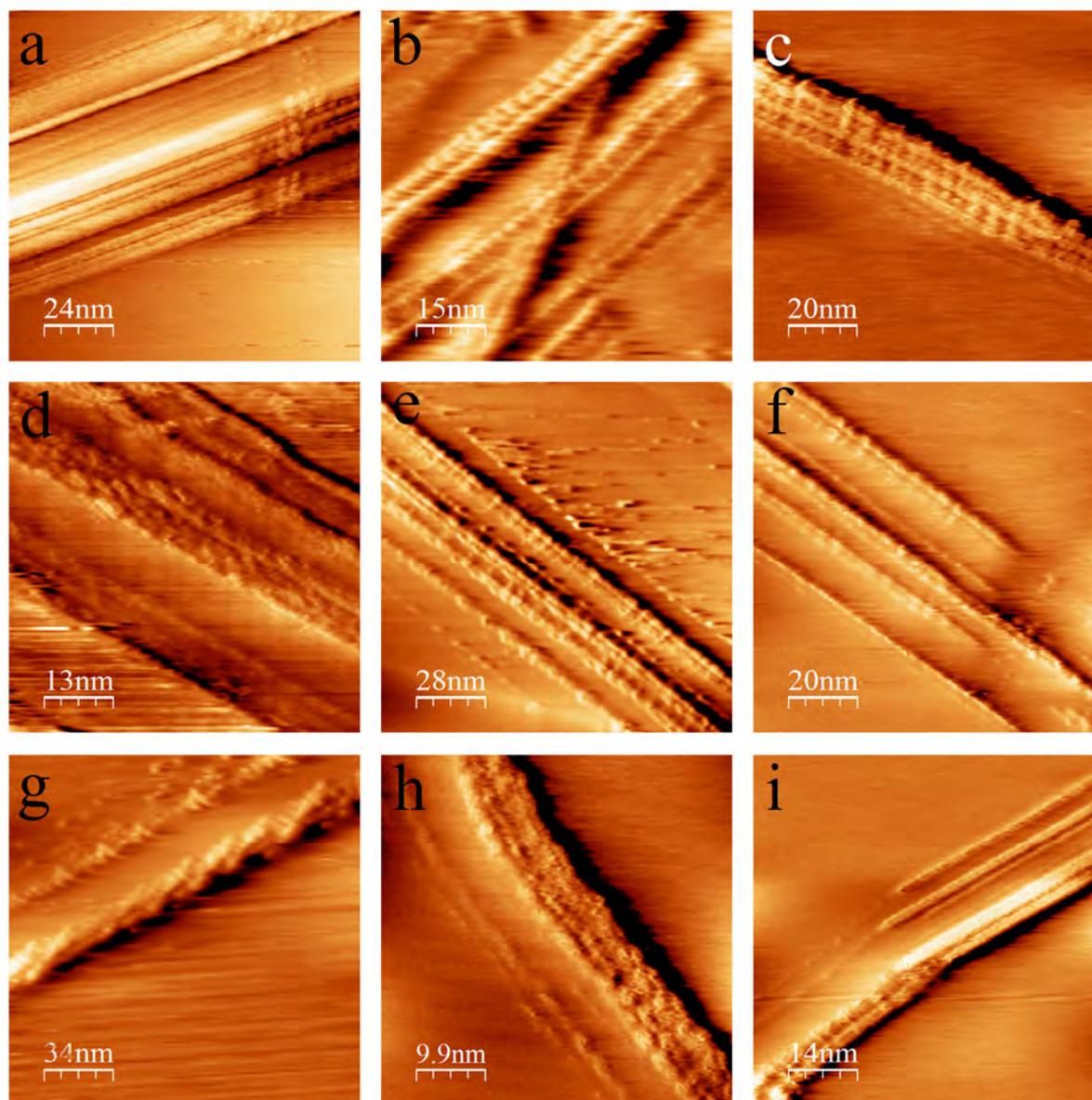


Figura 53. Imágenes topográficas obtenidas por STM de nanomateriales híbridos de SWNTs con: H₂TPP (a,b), NiTPP (c,d), CoTPP (e,f), y hemina (g-i). En los híbridos CoTPP-SWNT, los nanotubos se observan más dispersos puesto que la adsorción de las porfirinas ocurre en la superficie de SWNTs individuales. En los tres casos restantes, la interacción es menos fuerte, por lo que la adsorción ocurre en la superficie de cúmulos de SWNTs. En (a) e (i) se puede ver que en los híbridos H₂TPP-SWNT y hemina-SWNT (respectivamente) existen porciones extensas de SWNTs sin cobertura con estas especies de porfirinas. Parámetros de barrido: (a) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.5$ V; (b) $I_T = 0.6$ nA, $V = -0.5$ V; (c) $I_T = 0.6$ nA, $V = -0.5$ V; (d) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V; (e) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.6$ V; (f) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.6$ V; (g) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V; (h) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V; (i) $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V.

Algo interesante es que en las imágenes de STM, los cúmulos de SWNTs en complejos con H₂TPP, NiTPP y hemina, en la mayoría de los casos son menos densos de lo que se esperaría a partir de los resultados obtenidos por SEM. Esto se podría atribuir a dos factores; el

primero es que, a pesar de que la interacción no es tan favorable como con CoTPP; aún así puede existir un sutil efecto de dispersión por la adsorción de estas tres porfirinas sobre los SWNTs, ocasionando la formación de cúmulos más delgados (mejor observables en escalas pequeñas, accesibles únicamente para HR-TEM y STM). El segundo es que, posiblemente, existe un gran impedimento para que el STM registre imágenes de cúmulos muy densos cubiertos con porfirinas, puesto que su relieve resultaría excesivamente prominente y la punta chocaría con estructuras tan pronunciadas. En dado caso de que el STM pudiera analizar un relieve tan prominente, de cualquier forma en tales cúmulos densos las porfirinas (con una altura molecular de unos 0.7 nm) serían opacadas. Por lo tanto, las imágenes obtenidas mediante STM únicamente muestran cúmulos relativamente dispersos.

Por otro lado, el bajo contenido de porfirinas en los complejos de SWNTs con H₂TPP, NiTPP y hemina (según los resultados de TGA y FT-IR), paralelamente a la adsorción en la superficie de cúmulos densos, podría explicarse mediante imágenes como las que se presentan en las Figuras 53a e i (para complejos de H₂TPP-SWNT y hemina-SWNT, respectivamente); donde se ve que la superficie de los cúmulos de SWNTs no se encuentra completamente cubierta con porfirinas, de modo que hay porciones extensas libres de adsorbatos. Esto explica también el bajo contenido de estas porfirinas en los complejos correspondientes.

Cabe mencionar que el efecto de dispersión que causa la adsorción de CoTPP sobre los SWNTs, es más evidente durante el análisis por STM de este complejo que, por ejemplo, por SEM ó HR-TEM. El HOPG es un soporte con una superficie de alta afinidad a los SWNTs (especialmente, tomando en cuenta que un SWNT se puede considerar como una hoja de grafeno enrollada) y con una interacción altamente favorable con las porfirinas; por lo tanto, a diferencia de cuando el complejo CoTPP-SWNT se deposita sobre una rejilla de cobre recubierta con Formvar y carbono (un soporte con superficie menos homogénea que el HOPG) para su análisis por HR-TEM, dichos complejos se reaglomeran, mientras que al encontrarse sobre las superficie del HOPG se mantienen más dispersos. Aún así, existe una ligera reaglomeración ocasionada por la evaporación del disolvente (isopropanol) empleado para la dispersión de los complejos y su depósito sobre el HOPG. Dicha reaglomeración se logró demostrar *in situ* mediante AFM; como lo ilustra la Figura 54, se puede ver que las gotas del disolvente agrupan dentro de sí a los complejos, y, en consecuencia, al evaporarse éste, los complejos forman agregados. Por lo mismo, aunque los nanomateriales híbridos de CoTPP-

SWNT se hayan encontrado dispersos en disolución, al ser depositados sobre HOPG y a causa de la evaporación del disolvente, se aglomeran ligeramente.

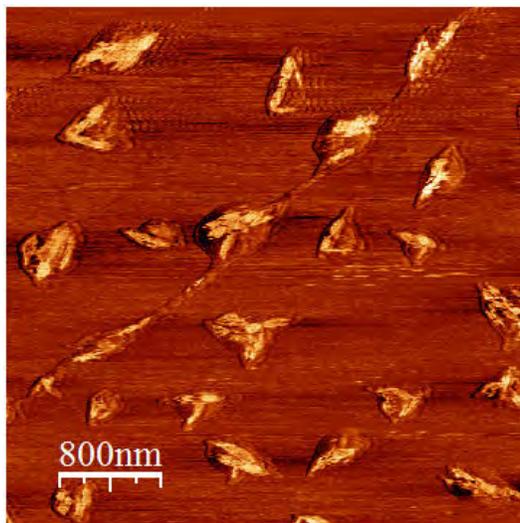


Figura 54. Imagen de fase obtenida por AFM del complejo CoTPP-SWNT depositado sobre la superficie del HOPG, ilustrando el proceso de reaglomeración del complejo a causa de la evaporación del disolvente. Parámetros de barrido: $V_{ref} = -2.49$ V.

6.2.2 Resultados de modelado molecular

6.2.2.1 Interacción de H_2TPP con SWNT

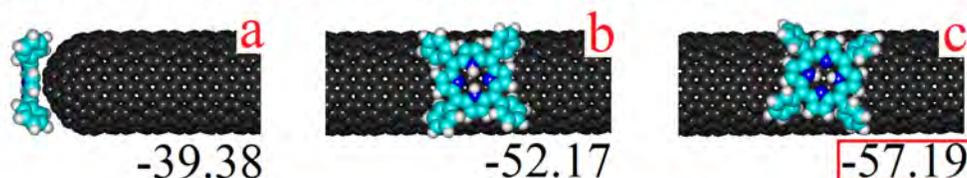
6.2.2.1.1 Modelado molecular

Para simular la interacción de H_2TPP con la superficie de SWNTs, se utilizó un modelo de SWNT de tipo zigzag con puntas cerradas, de 1.2 nm de diámetro y 8.2 nm de longitud. Los arreglos construidos consideraron la adsorción de una hasta ocho moléculas de H_2TPP , en los posibles acomodos que en sistemas con un mayor número de moléculas de porfirinas llevarían a una geometría regular. Los resultados de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ para los arreglos de una, dos, tres, cuatro y ocho moléculas de H_2TPP sobre la superficie de un SWNT se muestran en la Tabla 9, y se ilustran en la Figura 55. Las opciones más favorables se resaltan mediante letra “negrita” en la Tabla, y mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía en la Figura.

Tabla 9. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol⁻¹, obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ de diferentes geometrías de ensamble para una, dos, tres, cuatro y ocho moléculas de H₂TPP sobre la superficie de un SWNT. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo se resaltan mediante letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{\text{complejo}}$)</i>
<i>Especies separadas</i>		
SWNT (NT)	4348.64	-
H ₂ TPP (P)	128.49	-
<i>Complejos de adsorción sobre SWNT</i>		
a NT + P: sobre punta	4437.75	-39.38
b NT + P: sobre pared, C ₆ H ₅ hacia puntas	4424.94	-52.17
c NT + P: sobre pared, C₆H₅ hacia pared	4419.94	-57.19
d NT + 2P: moléculas separadas	4491.68	-113.94
e NT + 2P: moléculas apiladas	4506.07	-99.55
f NT + 2P: interacción por C ₆ H ₅	4488.82	-116.80
g NT + 2P: hélice de periodicidad corta	4485.97	-119.65
h NT + 2P: hélice de periodicidad larga	4483.17	-122.45
i NT + 3P: hélice de periodicidad larga	4546.42	-187.69
j NT + 3P: period. larga ángulo abierto	4549.22	-184.89
k NT + 3P: period. larga ángulo recto	4549.06	-185.05
l NT + 4P: hélice de periodicidad larga	4609.20	-253.40
m NT + 4P: period. larga ángulo abierto	4612.81	-249.79
n NT + 4P: period. larga ángulo recto (cuadro)	4606.77	-251.83
o NT + 8P: hélices separadas	4869.98	-506.58
p NT + 8P: hélices cercanas	4866.92	-509.64
q NT + 8P: hélices asociadas	4851.59	-524.97

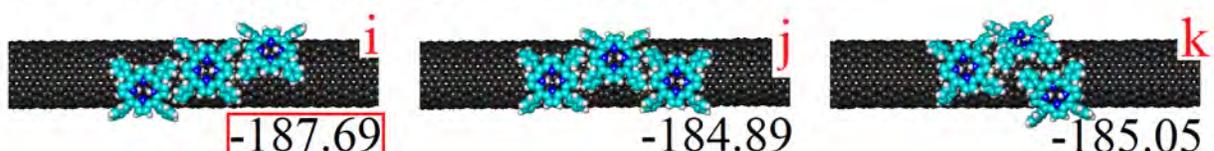
Una molécula de H₂TPP sobre un SWNT



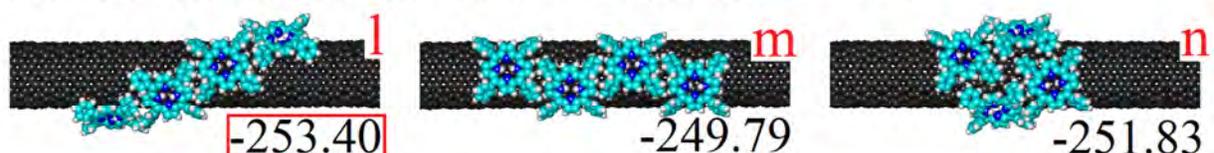
Dos moléculas de H₂TPP sobre un SWNT



Tres moléculas de H₂TPP sobre un SWNT



Cuatro moléculas de H₂TPP sobre un SWNT



Ocho moléculas de H₂TPP sobre un SWNT

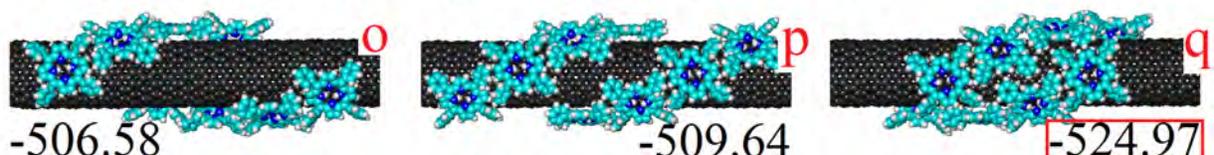


Figura 55. Geometrías optimizadas para diferentes complejos de adsorción de una (*a-c*), dos (*d-h*), tres, (*i-k*), cuatro (*l-n*) y ocho (*o-q*) moléculas de H₂TPP sobre la superficie de un SWNT. Los complejos más energéticamente favorables se resaltan mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Energías de formación en kcal mol⁻¹. Campo de fuerza MM+. Para fines esquemáticos se muestran “recortes” del modelo del SWNT, con tamaño suficiente para acomodar los arreglos ilustrados.

Los resultados de la simulación por mecánica molecular de la adsorción de moléculas de H₂TPP sobre la superficie de un SWNT indican lo siguiente. La adsorción de una molécula aislada de H₂TPP sobre la superficie de un SWNT puede ocurrir ya sea encima de la punta o sobre la pared lateral en dos diferentes orientaciones: con los grupos C₆H₅ “abiertos” hacia las

puntas o hacia el eje del SWNT, con energías de formación respectivas de -39.38, -52.17 y -57.19 kcal mol⁻¹; resultando la última opción como la más energéticamente favorable (*arreglo c* de la Tabla 9 y Figura 55). Partiendo del *arreglo c*, dos moléculas de H₂TPP pueden adsorberse sobre la pared de un SWNT separadas (*arreglo d*), apiladas (*arreglo e*), o ambas sobre la superficie de la pared interactuando ya sea únicamente a través del contacto entre sus grupos C₆H₅ (*arreglo f*), o de forma que si el arreglo continuara su crecimiento se llegaría a la formación de una hélice de periodicidad corta (*arreglo g*) o larga (*arreglo h*). De estas cinco opciones, la menos energéticamente favorable fue el apilamiento (*arreglo e*) con -99.55 kcal mol⁻¹; mientras que la más estable resultó la de una hélice de periodicidad larga (*arreglo h*) con -122.45 kcal mol⁻¹. Los arreglos restantes se formaron con energías entre los -119.65 (*arreglo g*) y -113.94 kcal mol⁻¹ (*arreglo d*). Partiendo del *arreglo h*, una tercera molécula de H₂TPP se puede añadir al sistema en tres posiciones distintas para producir geometrías como una hélice, un ángulo abierto y ángulo recto (*arreglos i, j y k*), con energías de formación de -187.69, -184.89 y -185.05 kcal mol⁻¹, respectivamente; de forma que la hélice resulta el arreglo más favorable. Siguiendo los mismos patrones para construir arreglos de cuatro moléculas de H₂TPP, se obtienen energías de formación de -253.40, -249.79 y -251.83 kcal mol⁻¹ para la hélice, el ángulo abierto y el ángulo recto (o cuadro) (*arreglos l, m y n*, respectivamente); la preferencia hacia la formación de la hélice se repite nuevamente. Conociendo la tendencia de cuatro moléculas de H₂TPP para formar hélices, se analizó la preferencia de dos hileras individuales de cuatro moléculas de H₂TPP por encontrarse alejadas (*arreglo o*), alineadas de forma paralela en proximidad cercana (*arreglo p*) o asociadas (*arreglo q*). Las energías obtenidas fueron -506.58, -509.64 y -524.97 kcal mol⁻¹, respectivamente; indicando que la asociación entre las hélices es la opción significativamente más estable. Una observación interesante es que en teoría, si los *arreglos g y h* (para dos moléculas de H₂TPP), *i y k* (para tres moléculas), *l y n* (para cuatro moléculas) siguieran creciendo con los mismos patrones geométricos, podrían llevar a un mismo resultado final: el *arreglo q*; sin embargo, las diferencias en la energía de formación entre los complejos con un mismo número de moléculas sugieren una posible secuencia de eventos para el autoensamble de TPP sobre la superficie del SWNT. Por ejemplo, a partir de las geometrías tanto del *arreglo l* como del *n* (para cuatro moléculas) se podría obtener el *arreglo q* (para ocho moléculas); sin embargo, la diferencia en sus energías de formación sugiere que posiblemente la formación de las hélices (en lugar de la formación de cuadros) ocurriría como un paso intermedio para formar autoensambles más

extensos de TPP. Con lo anterior, se podría suponer que una posible secuencia de eventos del autoensamble de TPP sobre la superficie de un SWNT consistiría en la asociación de moléculas de H₂TPP individuales sobre la pared lateral del SWNT a través de la interacción con sus grupos fenilo (C₆H₅) mediante apilamiento π - π y fuerzas de Van der Waals, seguida de la elongación en hélices aisladas, que posteriormente se alinearían de forma paralela y se asociarían entre sí, llevando finalmente a una cobertura completa de la pared lateral del SWNT.

Finalmente, es importante mencionar que, debido a que estos resultados son producto de mecánica molecular, no se están considerando directamente las propiedades electrónicas de las moléculas involucradas (únicamente hasta el punto contemplado en los parámetros del campo de fuerza MM+). Por tal razón, los resultados no representan de forma completamente realista la interacción de TPP con los SWNTs; sino que solamente sugieren un acomodo geométrico óptimo sin información acerca de la intensidad de la interacción.

6.2.2.1.2 Comparación con los resultados experimentales

Debido a la movilidad de los complejos sobre el HOPG por acción de la punta de STM, la obtención de imágenes suficientemente detalladas para analizar con precisión la geometría de arreglo de moléculas porfirínicas sobre la superficie de SWNTs se complica de gran manera. Sin embargo, se realizaron algunos intentos de comparar las geometrías observadas en las imágenes de STM con las del modelado molecular; una aproximación a tal comparación se ilustra en la Figura 56 para el complejo CoTPP-SWNT. Según los resultados de mecánica molecular, considerando ocho moléculas porfirínicas, el arreglo más favorable energéticamente del complejo H₂TPP-SWNT (utilizado como modelo para simular la adsorción de las tres especies de TPP sobre la superficie de un SWNT) ocurre en forma de hélices de periodicidad larga alineadas e interactuando entre sí, en que la distancia entre dos moléculas de H₂TPP más cercanas en la misma posición sobre el SWNT (perteneciendo a dos hélices vecinas) es de aproximadamente 2.9 nm (*arreglo q* en la Figura 56a). En la imagen de STM del complejo CoTPP-SWNT (Figura 56b) el perfil topográfico trazado a lo largo del eje del nanotubo indica que cada molécula de CoTPP mide aproximadamente 2.0 nm, y la distancia entre los centros de dos moléculas vecinas en la misma posición sobre el SWNT (que corresponde a la distancia entre los picos) es de aproximadamente 3.0 nm; en consistencia con el arreglo más favorable según la simulación. La geometría precisa del ensamble en la imagen de STM no se visualiza

claramente; sin embargo, la orientación de las moléculas de CoTPP aparenta ser en diagonal con respecto al eje del SWNT; sugiriendo que la geometría del arreglo podría ser helicoidal. En otra imagen de STM del complejo CoTPP-SWNT (Figura 56c), el perfil topográfico también muestra picos de unos 2.0 nm, con una distancia de aproximadamente 3.5 nm entre centros de moléculas vecinas. Esta periodicidad se asemeja más a aquella del *arreglo p* (Figura 56a) (menos energéticamente favorable que el *arreglo q*), donde las hélices se encuentran en proximidad cercana, con 3.6 nm de separación entre dos moléculas de H₂TPP vecinas en la misma posición sobre el SWNT. En este ámbito, la simulación contempló la adsorción de hasta ocho moléculas de H₂TPP sobre un SWNT de tipo zigzag y 1.2 nm de diámetro; sin embargo, en condiciones experimentales, los complejos involucran un mayor número de moléculas de CoTPP, y los SWNTs presentes en las muestras son tanto de tipo zigzag como quirral, con diámetros entre 1.4 y 1.6 nm. Se puede asumir que todos estos factores, junto con la presencia del metal central en CoTPP, podrían influir significativamente y causar la existencia de distintas periodicidades en complejos reales (o también la variación en los ángulos de la hélice con respecto al eje del nanotubo), complicando su comparabilidad con la simulación. Por otro lado, la simulación fue acertada en el sentido de que en los complejos reales CoTPP-SWNT en ningún caso se observó una separación tan grande entre las aparentes hélices como en el *arreglo o* (Figura 56a), el menos favorable energéticamente para ocho moléculas porfirínicas, donde la periodicidad es de unos 5.4 nm.

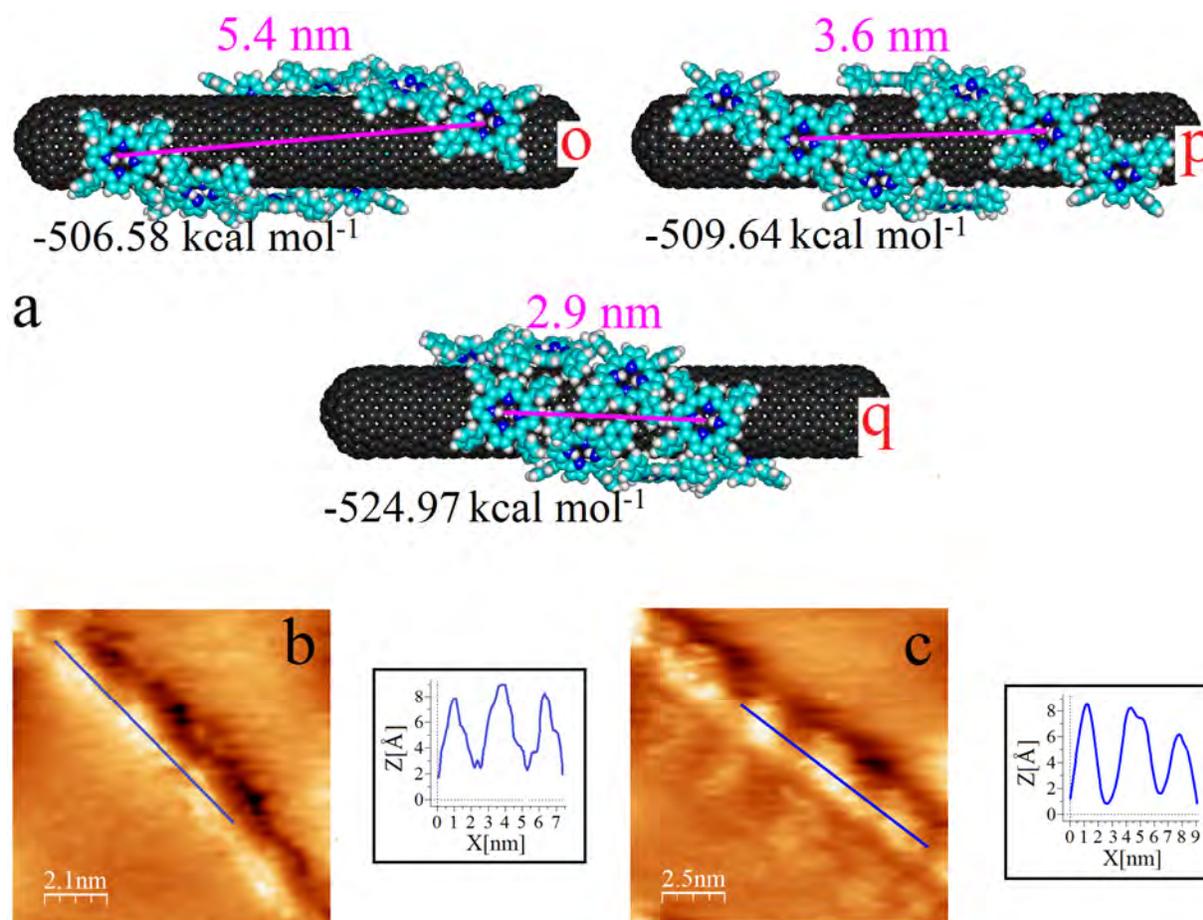


Figura 56. Comparación entre: (a) geometrías optimizadas por MM+ de tres arreglos para ocho moléculas de H_2TPP sobre un SWNT; y (b,c) imágenes topográficas obtenidas por STM del complejo CoTPP-SWNT con los perfiles topográficos respectivos. En las imágenes de STM las periodicidades son de unos 3.0 nm (b) y 3.5 nm (c), con una aparente orientación en diagonal con respecto al eje del nanotubo; asemejándose a los *arreglos q* y *p* de (a), respectivamente. Las variaciones en la periodicidad podrían atribuirse al metal central en CoTPP, un mayor número de moléculas porfirínicas involucradas en complejos reales, y presencia de SWNTs de distintos diámetros y quiralidades. Parámetros de barrido: (b) $I_T = 1.1$ nA, $V = -0.5$ V; (c) $I_T = 0.9$ nA, $V = -0.5$ V.

Según lo indican las imágenes de STM, en los complejos de SWNTs con H_2TPP y NiTPP, la geometría de los arreglos es distinta a la que ocurre en complejos con CoTPP. Esto es razonable, puesto que el modelado por mecánica molecular, por factores como el costo computacional e imprevisibilidad de los sistemas reales (en cuanto a variables como la presencia de diámetros y quiralidades distintas de los SWNTs), contempló la adsorción de las porfirinas sobre un SWNT aislado. Mientras tanto, según los datos experimentales, la adsorción de H_2TPP y NiTPP en realidad ocurre en la superficie de cúmulos en lugar de SWNTs individuales (puesto que la interacción es poco fuerte); de modo que gran parte de la superficie de cada SWNT se encuentra en contacto con otros nanotubos, quedando indisponible

para la formación de hélices de porfirinas. Nuevamente, por la movilidad de los complejos el HOPG y la diferencia en parámetros óptimos de barrido, la geometría precisa de los arreglos formados no se visualiza con claridad por el STM. Un intento de comparar los resultados de STM con los producidos por mecánica molecular se ilustra en la Figura 57. Como se mencionó, en el modelo más energéticamente favorable del complejo H₂TPP-SWNT considerando la adsorción de ocho moléculas porfirínicas (Figura 57a), la distancia entre dos moléculas de H₂TPP más cercanas en la misma posición sobre el SWNT es de aproximadamente 2.9 nm. En las imágenes de STM de los complejos H₂TPP-SWNT (Figura 57b) y NiTPP-SWNT (Figura 57c), los perfiles indican que la distancia entre los centros de dos moléculas porfirínicas contiguas (distancia entre los picos) es de aproximadamente 2.2 nm para H₂TPP y 2.5 nm para NiTPP; periodicidades muy diferentes al modelo. Por otro lado, en las imágenes de STM no se observan arreglos helicoidales de estas porfirinas sobre los SWNTs. En consecuencia, dado que la adsorción de H₂TPP y NiTPP ocurre sobre la superficie de cúmulos de SWNTs, se podría suponer que en la realidad ocurre algo similar al modelo de la Figura 57d que se construyó para representar lo observado por STM (geometría optimizada con campo de fuerza MM+). Según este modelo, las moléculas de H₂TPP y NiTPP encuentran un acomodo energéticamente favorable estando espaciadas por unos 2.2 nm sobre cada SWNT, y estableciendo interacciones a través de los grupos fenilo con moléculas vecinas sobre el SWNT vecino, con una distancia de 1.6 nm entre sus centros. Dichas medidas se obtienen empleando un SWNT con un diámetro de 1.2 nm, de modo que si éste fuera mayor, la distancia entre moléculas de TPP sobre SWNTs vecinos también sería mayor. Por otro lado, el espaciamiento entre moléculas de TPP contiguas sobre el mismo SWNT podría explicarse por factores no contemplados en la simulación por mecánica molecular (nuevamente, la quiralidad ó diámetro del nanotubo), según la cual, como se revisó en detalle más arriba, las moléculas tienden a establecer un contacto muy próximo entre sí.

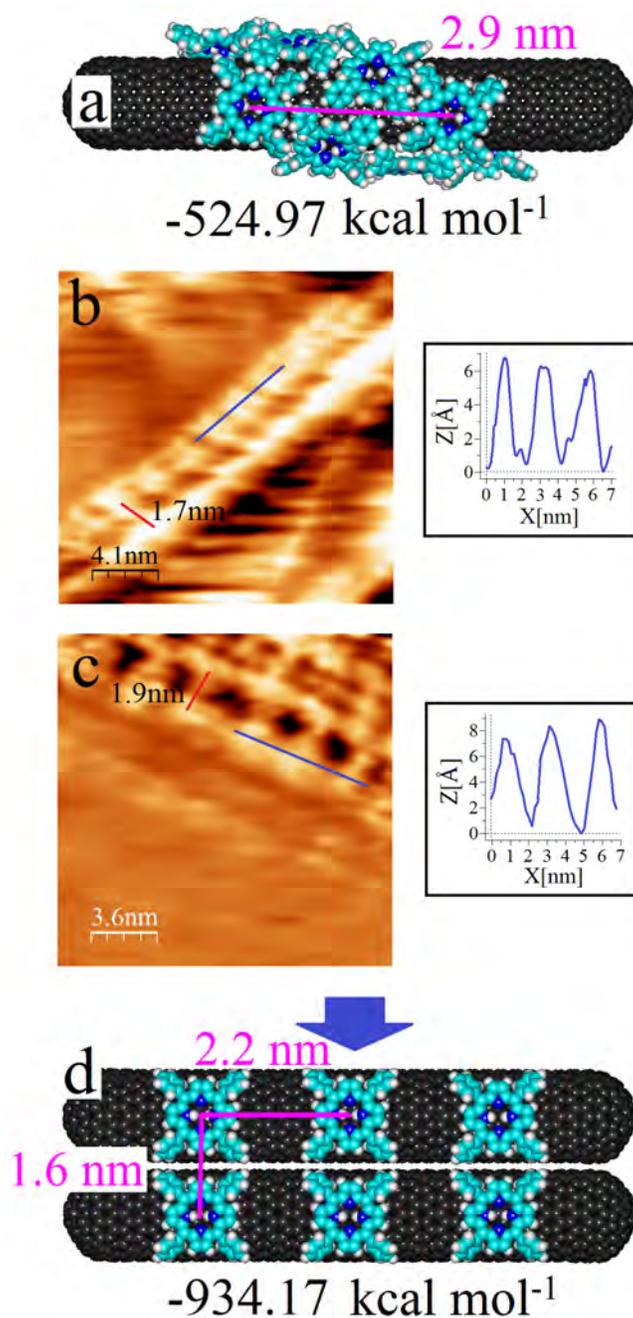


Figura 57. Comparación entre: (a) geometría optimizada del modelo más energéticamente favorable del complejo H₂TPP-SWNTs (a partir del arreglo *q* de la Figura 55), e imágenes topográficas obtenidas por STM de los complejos reales H₂TPP-SWNT (b) y NiTPP-SWNT (c). Según el modelo, se forman hélices con periodicidad de aprox. 2.9 nm entre los centros de H₂TPP contiguas en la misma posición sobre el SWNT. En la realidad, debido a que la adsorción ocurre sobre la superficie de cúmulos de SWNTs, las porfirinas ubicadas sobre SWNTs vecinos interactúan a través de sus grupos C₆H₅, pero se encuentran espaciadas entre sí sobre un mismo SWNT; similar a los ilustrado en el modelo (d). Geometrías de (a) y (d) optimizadas con campo de fuerza MM+. Parámetros de barrido: (b) $I_T = 0.6$ nA, $V = -0.5$ V; (c) $I_T = 0.9$ nA, $V = -0.5$ V.

6.2.2.2 Interacción de hemina con SWNT

6.2.2.2.1 Modelado molecular

Para simular la interacción de la hemina con la superficie de SWNTs, se utilizó un modelo de SWNT de tipo zigzag con puntas cerradas, de 1.2 nm de diámetro y 8.2 nm de longitud; idéntico al empleado para analizar la interacción con H₂TPP. Los arreglos consideraron la adsorción de una hasta ocho moléculas de hemina, y se construyeron con base en las seis geometrías básicas para dos moléculas de hemina; como las utilizadas como base para simular la adsorción de la hemina sobre una hoja de grafeno (detalladas en la Figura 32). Los resultados de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ para los complejos modelados se muestran en las Tablas 10 y 11, se ilustran en las Figuras 58 y 59. Las opciones más favorables se resaltan mediante letra “negrita” en las Tablas, y mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía en las Figuras.

Tabla 10. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol⁻¹, obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ de diferentes geometrías de ensamble para una, dos, tres, cuatro y ocho moléculas de H₂TPP sobre la superficie de un SWNT. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo se resaltan mediante letra “negrita”.

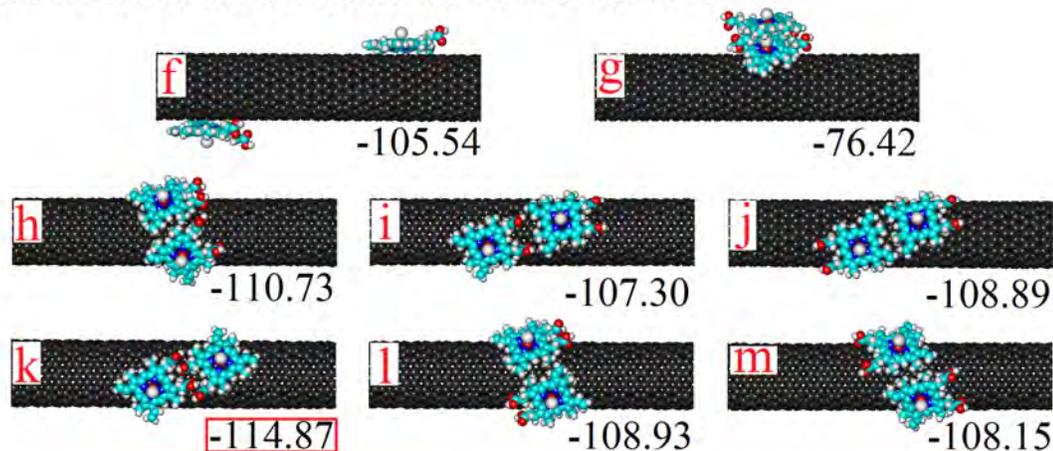
	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{\text{complejo}}$)</i>
<i>Especies separadas</i>		
SWNT (NT)	4348.64	-
Hemina (H)	64.89	-
<i>Complejos de adsorción sobre SWNT</i>		
a NT + 1H: sobre punta, CI hacia abajo	4392.48	-21.05
b NT + 1H: sobre punta, CI hacia arriba	4381.74	-31.79
c NT + 1H: sobre pared, CI hacia abajo	4380.04	-33.49
NT + 1H: sobre pared, CI hacia arriba,	4363.32	-50.21
d -COOH hacia lados		
NT + 1H: sobre pared CI hacia arriba,	4360.60	-52.93
e -COOH hacia puntas		
f NT + 2H: moléculas separadas	4372.88	-105.54
g NT + 2H: moléculas apiladas	4402.00	-76.42
h NT + 2H: interacción 1	4367.69	-110.73
i NT + 2H: interacción 2	4371.12	-107.3
j NT + 2H: interacción 3	4369.53	-108.89
k NT + 2H: interacción 4	4363.55	-114.87
l NT + 2H: interacción 5	4369.49	-108.93
m NT + 2H: interacción 6	4370.27	-108.15
n NT + 4H: interacción 1 en cuadro	4383.73	-224.47
o NT + 4H: interacción 2 en cuadro	4374.46	-233.74

p	NT + 4H: interacción 3 en cuadro	4381.01	-227.19
q	NT + 4H: interacción 4 en cuadro	4377.54	-230.66
r	NT + 4H: interacción 5 en cuadro	4380.26	-227.94
s	NT + 4H: interacción 6 en cuadro	4384.27	-223.93
<hr/>			
t	NT + 4H: interacción 1 en hilera	4383.49	-224.71
u	NT + 4H: interacción 2 en hilera	4390.07	-218.13
v	NT + 4H: interacción 3 en hilera	4383.77	-224.43
w	NT + 4H: interacción 4 en hilera	4369.96	-238.24
x	NT + 4H: interacción 5 en hilera	4385.11	-223.09
y	NT + 4H: interacción 6 en hilera	4387.32	-220.88

Una molécula de hemina sobre un SWNT



Dos moléculas de hemina sobre un SWNT



Cuatro moléculas de hemina sobre un SWNT

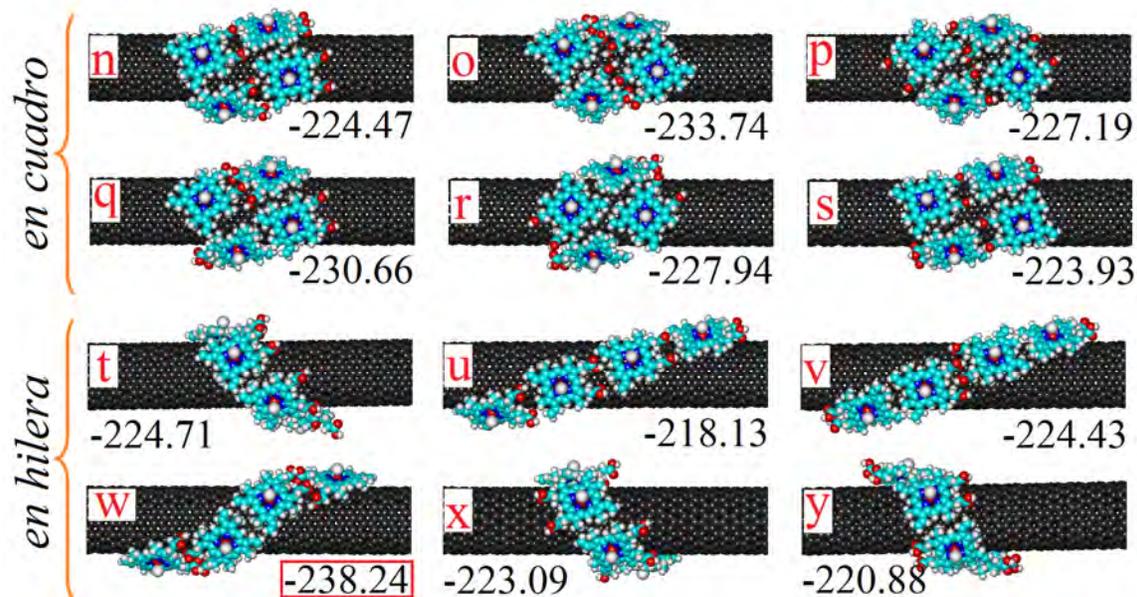


Figura 58. Geometrías optimizadas para diferentes complejos de adsorción de: (a-e) una, (f-m) dos, y (n-y) cuatro moléculas de hemina adsorbidas sobre la superficie de un SWNT. Los arreglos para cuatro moléculas de hemina se disponen en dos grupos: en forma de cuadro (n-s) y en forma de hilera (t-y). Los complejos más energéticamente favorables se resaltan mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Energías de formación en kcal mol^{-1} . Campo de fuerza MM+. Para fines esquemáticos se muestran “recortes” del modelo del SWNT, con tamaño suficiente para acomodar los arreglos ilustrados.

Los resultados de la simulación por mecánica molecular de la adsorción de moléculas de hemina sobre la superficie de un SWNT indican lo siguiente. Una molécula de hemina puede adsorberse sobre la superficie de un SWNT en cinco posiciones distintas: sobre la punta con el átomo de cloro hacia el nanotubo (*arreglo a* de la Tabla 10 y Figura 58) o hacia el lado opuesto del mismo (*arreglo b*); sobre la pared lateral con el átomo de cloro hacia el nanotubo (*arreglo c*), en orientación opuesta con los grupos carboxilo orientados hacia el eje del nanotubo (*arreglo d*) o hacia la punta del mismo (*arreglo e*). Estos cinco arreglos se formaron con energías de -21.05, -31.79, -33.49, -50.21 y -52.93 kcal mol⁻¹, respectivamente; la más estable es la última (*arreglo e*). En este último arreglo, los grupos carboxilo no permanecen dirigidos estrictamente hacia la punta, sino que la molécula encuentra una orientación más estable en diagonal con respecto al eje del SWNT. Partiendo del *arreglo e* como la posición básica para una molécula de hemina, para dos moléculas se simularon opciones de separación (*arreglo f*), apilamiento (*arreglo g*), o en interacción alineadas sobre la pared del SWNT según las seis geometrías básicas de adsorción (*arreglos f-m*). De todas estas posibilidades, la menos favorable fue el apilamiento con -76.42 kcal mol⁻¹ (*arreglo g*), mientras que el arreglo significativamente más estable resultó en que ambas moléculas de hemina se encuentran una frente a la otra sobre la superficie del SWNT interactuando a través de sus grupos carboxilo (*arreglo k*), con una energía de formación de -114.87 kcal mol⁻¹. Los arreglos restantes se formaron con energías entre los -110.73 (*arreglo h*) y -105.54 kcal mol⁻¹ (*arreglo f*). Posteriormente, a partir de las seis geometrías básicas, se modelaron todos los posibles ensambles con cuatro moléculas de hemina (nuevamente, que resultaran en una geometría regular en sistemas más complejos); produciendo seis posibles ensambles en forma de cuadrados (*arreglos n-s*) y en forma de hileras (*arreglos t-y*). Las dos opciones más energéticamente favorables fueron las obtenidas combinando dos pares estabilizados por contactos entre los grupos carboxilo (*arreglo k*) en forma de una hilera (*arreglo w*) con -238.24 kcal mol⁻¹, seguido de un arreglo obtenido también a partir de tales pares pero acomodados en forma de un cuadro (*arreglo o*) con -233.74 kcal mol⁻¹. El *arreglo w* produciría una geometría helicoidal, atribuido a la orientación de la moléculas de hemina en diagonal con respecto al eje del SWNT. Esto indica que, de forma similar a la adsorción sobre el grafeno, sobre la pared lateral de un SWNT las moléculas de hemina también tienen una alta preferencia por formar contactos entre sus grupos carboxilo. Por otro lado, al igual a lo que ocurre en la adsorción de

moléculas de H₂TPP sobre la superficie de un SWNT, las moléculas de hemina semejantemente tienen una preferencia energética por formar arreglos en forma de hélices.

Finalmente, con base en la preferencia energética de la hemina por formar arreglos en forma de hélices estabilizados principalmente por contacto entre los grupos carboxilo (*arreglo w* de la Tabla 10 y Figura 58), se analizó si tales hélices encontrarían un acomodo más estable encontrándose separadas, o alineadas ya sea en proximidad cercana o asociadas entre sí. Los resultados de la minimización de energía para estas opciones se presentan en la Tabla 11 y Figura 59.

Tabla 11. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol⁻¹, obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ para ocho moléculas de hemina sobre la pared lateral de un SWNT, organizadas en dos hélices en tres posibles opciones de interacción. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo se resaltan mediante letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{\text{complejo}}$)</i>
<i>Especies separadas</i>		
SWNT (NT)	4348.64	-
Hemina (H)	64.89	-
<i>Complejos de adsorción sobre SWNT</i>		
a NT + 8H: 2 hélices separadas	4399.53	-468.23
b NT + 8H: 2 hélices cercanas	4399.25	-468.51
c NT + 8H: 2 hélices asociadas	4384.76	-483.00

Ocho moléculas de hemina sobre un SWNT

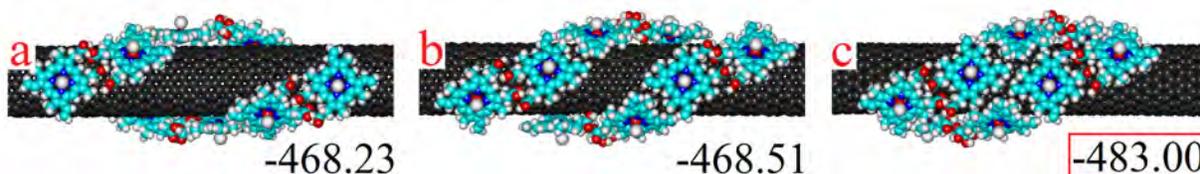


Figura 59. Arreglos para ocho moléculas de hemina sobre un SWNT: dos hileras separadas (a), cercanas (b) o asociadas e interactuando entre sí (c). El arreglo más energéticamente favorable se resalta mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Energías de formación en kcal mol⁻¹. Campo de fuerza MM+. Para fines esquemáticos se muestran “recortes” del modelo del SWNT, con tamaño suficiente para acomodar los arreglos ilustrados.

Los resultados de la minimización de energía indican una preferencia energética significativa hacia la asociación entre las hélices sobre la pared lateral del SWNT (*arreglo c* de

la Tabla 11 y Figura 59), con una energía de $-483.00 \text{ kcal mol}^{-1}$; frente a las opciones en que estén separadas o en proximidad cercana (*arreglos a y b*, con energías cerca de los $-468.00 \text{ kcal mol}^{-1}$).

En conjunto, los resultados obtenidos por mecánica molecular sugieren que una posible secuencia de eventos para el autoensamble de moléculas de hemina sobre la superficie de un SWNT comenzaría por la adsorción de moléculas individuales con el átomo de cloro orientada en posición opuesta del SWNT y en orientación diagonal con respecto al eje del mismo, seguida de la asociación de dos moléculas de hemina para formar pares estabilizados por la interacción entre sus grupos carboxilo. Posteriormente, tales pares se agruparían para formar hélices aisladas, que finalmente se asociarían entre sí hasta posiblemente llevar a una cobertura completa de la pared lateral del SWNT. Nuevamente, cabe mencionar que el modelado por mecánica molecular no está tomando en cuenta las nubes electrónicas de las moléculas analizadas, por lo que estos resultados únicamente indican la geometría óptima sobre un SWNT individual; sin proveer información acerca de la intensidad con que ocurriría la interacción en condiciones experimentales.

6.2.2.2.2 Comparación con los resultados experimentales

Según los resultados de mecánica molecular, el arreglo más favorable para las moléculas de hemina adsorbidas sobre la superficie de un SWNT ocurriría en forma helicoidal, estabilizado principalmente por interacciones entre los grupos carboxilo de moléculas de hemina contiguas (Figura 60a). En tales arreglos, la distancia entre dos moléculas de hemina vecinas en la misma posición sobre el SWNT es de aproximadamente 1.6 nm. En la imagen de STM de un complejo real de hemina-SWNT (Figura 60b), no se observa un arreglo helicoidal puesto que (igual que en el caso de H_2TPP y NiTPP) la adsorción de las moléculas de hemina ocurre en la superficie de cúmulos de SWNTs; mientras que el modelado molecular, por factores como el costo computacional e imprevisibilidad de los sistemas reales, contempló la adsorción de la hemina sobre un SWNT aislado. Según la imagen de STM, las moléculas de hemina se encuentran sobre SWNTs vecinos, con distancias de unos 2.0 nm entre moléculas contiguas sobre el mismo nanotubo (a partir de la distancia entre los picos en el perfil topográfico de la Figura 60b), y aproximadamente 1.7 nm entre moléculas contiguas sobre dos

SWNTs próximos. En este caso, podría ocurrir algo similar a lo observado en las imágenes de STM de los complejos de H₂TPP-SWNT y NiTPP-SWNT: se podría suponer que en la realidad se produce un arreglo semejante al modelo de la Figura 60c, que se construyó procurando representar lo observado por STM (geometría optimizada con campo de fuerza MM+). Según este modelo, las moléculas de hemina encontraron un acomodo estable espaciándose por unos 2.0 nm sobre el SWNT, y estableciendo interacciones con moléculas vecinas sobre el SWNT contiguo, con una distancia de 1.7 nm entre sus centros. Nuevamente, el espaciamiento observado en las imágenes de STM entre moléculas de hemina contiguas sobre el mismo SWNT podría explicarse por factores como la quiralidad de los nanotubos involucrados, la geometría exacta de la molécula de hemina (siendo ambos factores imposibles de considerar realísticamente en la mecánica molecular), o algún otro; causando que en la realidad exista una preferencia por que las moléculas se encuentren a mayor distancia entre sí que lo que sugiere la simulación.

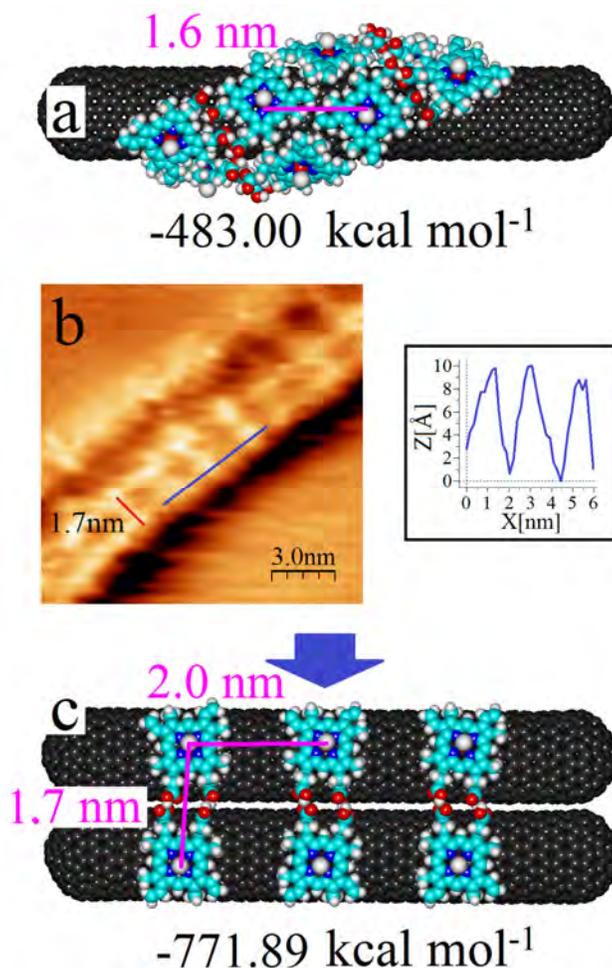


Figura 60. Comparación entre: (a) geometría optimizada del modelo más energéticamente favorable del complejo hemina-SWNT (a partir del *arreglo c* de la Figura 59), y (b) imagen topográfica obtenida por STM del complejo real. Según el modelo, se producen hélices estabilizadas por contacto entre grupos carboxilo, con una periodicidad de aprox. 1.6 nm. En la realidad, debido a que la adsorción de la hemina ocurre sobre la superficie de cúmulos de SWNTs, las porfirinas ubicadas sobre SWNTs vecinos posiblemente interactúan a través de sus grupos carboxilo, pero se encuentran espaciadas entre sí sobre un mismo SWNT; similar a los ilustrado en el modelo de (c). Geometrías de (a) y (c) optimizadas con campo de fuerza MM+. Parámetros de barrido: $I_T = 1.0$ nA, $V = -0.5$ V.

Con todo lo anterior, se puede decir que el modelado por mecánica molecular tiene una capacidad limitada para simular en toda su complejidad real al sistema analizado. El modelado contempló la adsorción de porfirinas sobre SWNTs individuales, puesto que tanto por el costo computacional como por la versatilidad de posibles de arquitecturas de los cúmulos en que se encuentran en realidad los SWNTs (así como los diámetros y quiralidades de los nanotubos involucrados), sería difícil simular más realísticamente estos sistemas. A diferencia del caso de la interacción de porfirinas con la superficie del HOPG donde una simple hoja de grafeno resulta conveniente para representar la superficie en que ocurre la adsorción en condiciones

experimentales; en el caso de la interacción de porfirinas con SWNTs, la mecánica molecular difícilmente podría simular un sistema con SWNTs organizados en cúmulos, y con un contenido impredecible de SWNTs con distintos diámetros y quiralidades. Además, a pesar de que los tres tipos de TPP presentan la misma geometría en términos generales, es factible que exista una influencia significativa de la ausencia o presencia y naturaleza del metal central en las especies de porfirinas analizadas; factores inalcanzables para el método utilizado de mecánica molecular. Es importante recordar que la mecánica cuántica (que sí sería capaz de aproximarse a analizar la influencia del metal central sobre la interacción de las NiTPP, CoTPP y hemina con los SWNTs) tampoco resulta una herramienta disponible para este propósito, dado que el costo computacional de esta técnica admite únicamente la construcción de un nanotubo excesivamente corto, que se asemejaría más a un fullerenoide con un diámetro muy reducido. La estructura resultante sería incapaz de acomodar adecuadamente a una sola molécula de porfirina, y de ninguna forma permitiría analizar arreglos entre varias moléculas. Por esto, se puede decir que la mecánica molecular, a pesar de sus grandes limitantes, resulta la única técnica disponible para simular al sistema de interés y proveer un panorama muy general del posible arreglo de las moléculas de porfirinas sobre un SWNT. Por supuesto, las arquitecturas formadas y las periodicidades dentro de éstas varían, debido a factores como la naturaleza de la porfirina (presencia del metal central) o la adsorción sobre la superficie de cúmulos en lugar de SWNTs individuales.

6.3 INTERACCIONES DE LAS PORFIRINAS CON LA SUPERFICIE DE PELÍCULAS DE FULLERENO C₆₀ (0D) SOBRE HOPG

6.3.1 Resultados experimentales

6.3.1.1 Caracterización de películas de C₆₀ sobre HOPG

Para analizar la interacción de las porfirinas con el fullereno C₆₀, se prepararon películas de este material cerodimensional sobre HOPG mediante PVD (como ya se describió). Inicialmente se ensayaron depósitos de duración corta (aproximadamente 1 min) con el fin de producir una cobertura delgada y uniforme, idealmente en monocapa, de moléculas de C₆₀

sobre el soporte. Sin embargo, dichos intentos produjeron arquitecturas en forma de cúmulos aislados de C_{60} (en lugar de una capa continua) espaciados por áreas extensas de HOPG puro. Tal superficie, parcialmente cubierta con C_{60} , resultaría inconveniente para el depósito de porfirinas, puesto que la adsorción muy probablemente ocurriría tanto sobre los cúmulos de C_{60} como sobre HOPG puro; siendo inviable distinguir mediante STM la superficie en que se encuentran las porfirinas. En principio, es factible obtener depósitos de C_{60} en monocapa; sin embargo, para lograrlo se requiere de un control altamente preciso sobre las condiciones en que ocurre la evaporación (como por ejemplo la temperatura del soporte y la tasa de depósito), por lo que el equipo de PVD utilizado debe ser muy sofisticado. El equipo de PVD disponible para el presente estudio es un equipo “casero”, con un control relativamente limitado sobre las variables experimentales. Por otro lado, el tiempo de depósito de 1 min resultó inconveniente dado que los cúmulos aislados son sumamente difíciles de analizar mediante el STM, que resulta la única técnica analítica disponible para estudiar el sistema de interés. Lo que ocurre es que, durante el análisis de una muestra por STM, la punta barre la superficie de la muestra a una distancia aproximada de 1 nm, necesaria para producirse la corriente de túnel de 1 nA. A tal corriente de túnel, las moléculas de C_{60} pasan “desapercibidas”: la punta del STM interactúa fuertemente con la superficie del HOPG, mientras que se sumerge en la capa de C_{60} (que miden aproximadamente 1 nm de diámetro externo) y en consecuencia se ensucia. Es un hecho bien conocido que las moléculas de C_{60} , por sus propiedades electrónicas y morfológicas, se pueden visualizar mediante el STM únicamente a corrientes de túnel de ≤ 0.2 nA. Al disminuir la corriente de túnel hasta tal valor, la distancia punta-muestra se reduce exponencialmente. Reducir esta distancia significativamente resulta contraproducente al analizar una muestra donde las moléculas de C_{60} se encuentran en cúmulos aislados y espaciados por áreas extensas de HOPG puro, puesto que la punta choca con cualquier heterogeneidad en el relieve del HOPG (como defectos estructurales o impurezas), resultando en la contaminación de la misma y la imposibilidad de la obtención de imágenes. Para evitar este problema, una posible solución es obtener películas en que la superficie del HOPG quede completamente cubierta con una capa gruesa de moléculas de C_{60} , impidiendo una interacción fuerte entre la punta y el HOPG, y posibilitando el uso de corrientes de túnel bajas sin riesgo de chocar con el relieve del HOPG. En consecuencia de todo lo anterior, se recurrió a la obtención por PVD de películas gruesas de C_{60} sobre HOPG, mediante aproximadamente 20 min de evaporación, para producir una cobertura de aproximadamente 70 nm de grosor (referidas como $C_{60}@HOPG$, de aquí en

adelante). Las muestras obtenidas se analizaron por AFM y STM con el fin de caracterizar su morfología, previo al depósito de porfirinas. Como se muestra en la imagen de AFM de la Figura 61a, las películas se encuentran cubriendo completamente el soporte de tal forma que no se observan áreas de HOPG puro. Se puede ver que las películas se componen de múltiples cúmulos sobrepuestos, resultando en un relieve altamente heterogéneo (irregular), con zonas sobresalientes y depresiones (Figura 61b). Cada cúmulo de C_{60} es alargado, con área de aproximadamente 25-40 nm por unos 20-70 nm (Figura 61c). En la Figura 61d se puede ver que la superficie de cada cúmulo no es uniforme, sino que presenta un relieve redondeado pronunciado donde la única área plana es su parte más central.

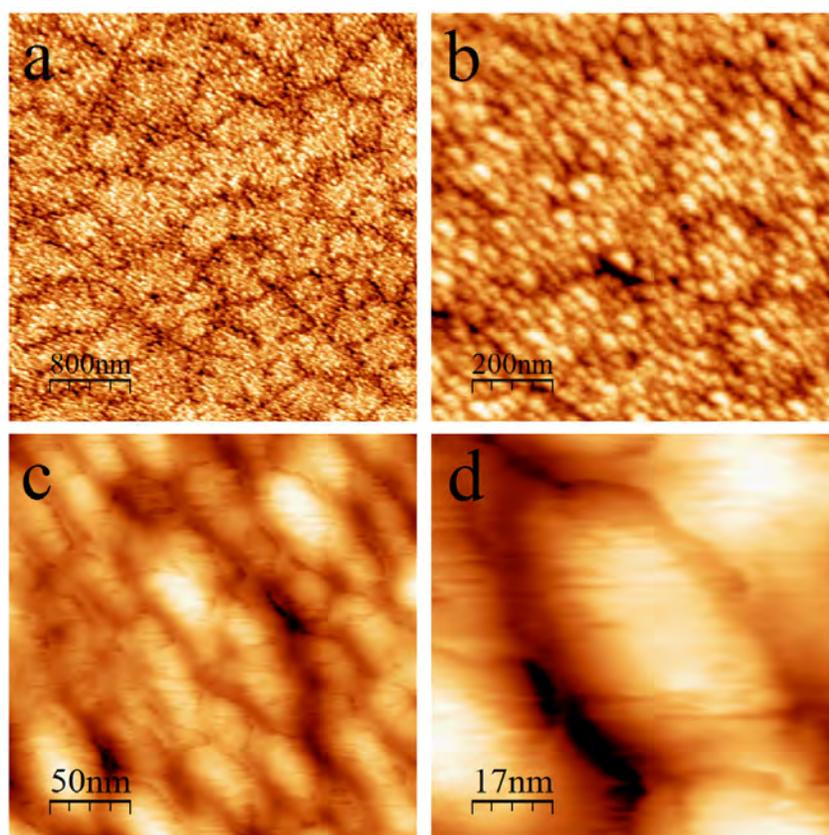


Figura 61. Imágenes topográficas a distintas escalas, obtenidas mediante AFM de películas de C_{60} sobre HOPG construidas a 20 min de depósito por PVD. En (a) se puede ver que la superficie completa del HOPG se encuentra cubierta por moléculas de C_{60} . En (b) se distingue que las moléculas de C_{60} se organizan en forma de cúmulos sobrepuestos. Las dimensiones de los cúmulos son variables, oscilando entre los 25-40 nm de ancho y 20-70 nm de largo (c). En (d) es evidente que la superficie de cada cúmulo es heterogénea, en que la única porción relativamente plana es el centro del mismo. Parámetros de barrido: (a-d) $V_{ref} = -3.0$ V.

El análisis de las películas de C_{60} mediante STM generó resultados similares a los de AFM. Así, también se puede ver una cobertura completa del HOPG por cúmulos de C_{60} (Figura 62a), pero a causa de la interacción con la punta del STM a una corriente de túnel 1 nA (que no se puede reducir en áreas de barrido tan amplias), la apariencia morfológica de los cúmulos resulta distorsionada (Figura 62b). Al reducir más el área de barrido (Figura 62c), se observa que la superficie de cada uno es irregular y abultada. En un área muy pequeña de barrido en la parte central de un cúmulo (Figura 62d), y finalmente reduciendo la corriente de túnel hasta 0.2 nA, se visualizan moléculas individuales de C_{60} , y se alcanza a distinguir que inclusive dentro de un cúmulo, el relieve es altamente heterogéneo (a pesar de que bajo el AFM parece relativamente aplanada).

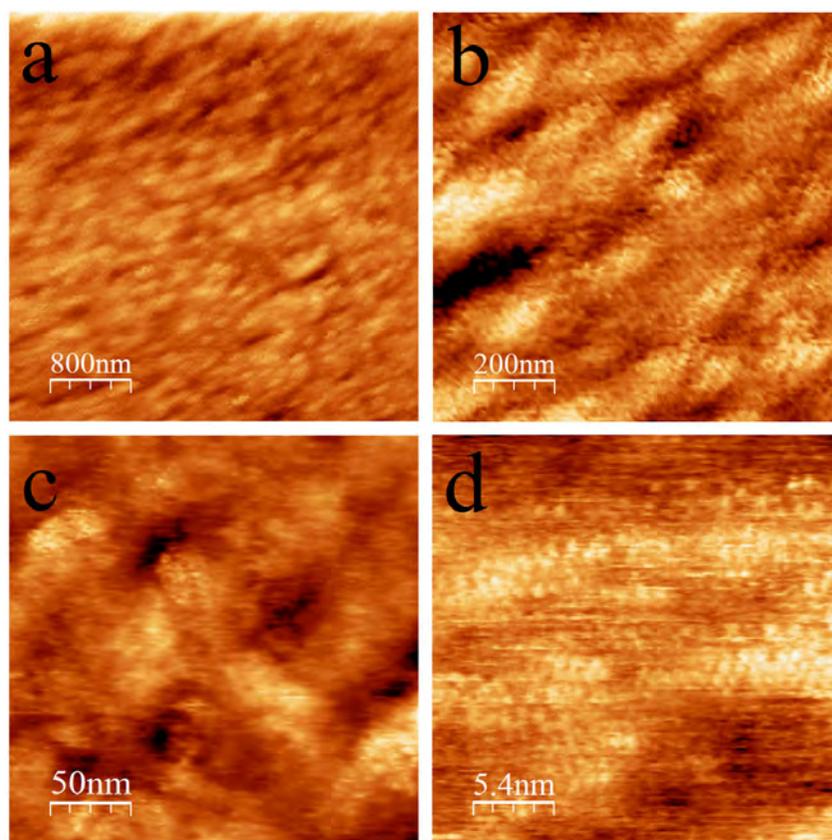


Figura 62. Imágenes topográficas a distintas escalas, obtenidas mediante STM de películas de C_{60} sobre HOPG obtenidas por PVD. La superficie completa del HOPG se encuentra cubierta por moléculas de C_{60} (a), organizadas en cúmulos sobrepuestos con dimensiones variables (b) cuya morfología se distorsiona por interacción con la punta del STM. Cada cúmulo presenta una superficie irregular (c), inclusive en su porción central (d). Parámetros de barrido: (a) $I_T = 1.0$ nA, $V = 0.8$ V; (b) $I_T = 1.0$ nA, $V = 0.8$ V; (c) $I_T = 0.5$ nA, $V = 0.8$ V; (d) $I_T = 0.2$ nA, $V = 0.8$ V.

6.3.1.2 Autoensamble de porfirinas sobre películas de C_{60} sobre HOPG

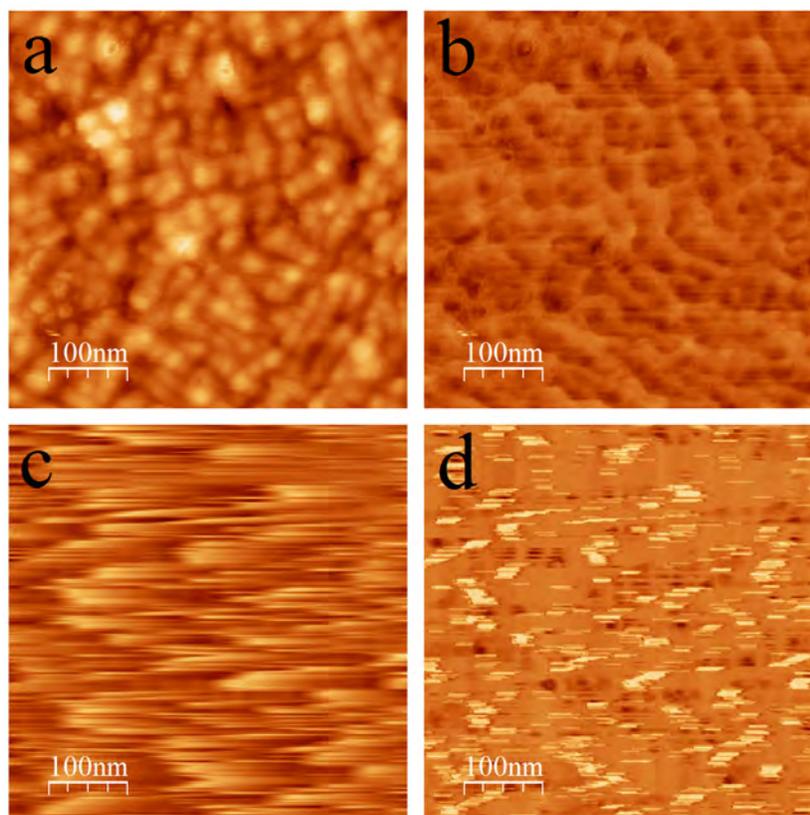


Figura 63. Imágenes topográficas obtenidas por AFM que ilustran la película de $C_{60}@HOPG$ antes (a y b) y después (c y d) del depósito de CoTPP en diclorometano mediante goteo. (a) y (c) son imágenes topográficas, mientras (b) y (d) son imágenes de fase. Es evidente que este método de depósito destruye la arquitectura de los cúmulos de C_{60} . Parámetros de barrido: (a,b) $V_{ref} = -2.8$ V; (c,d) $V_{ref} = -3.0$ V.

La primera aproximación al depósito de porfirinas sobre las películas de $C_{60}@HOPG$ se realizó mediante el goteo de las tres especies de TPP así como de la hemina en distintos disolventes. Por ejemplo, en el caso de CoTPP el depósito se realizó con diclorometano y acetonitrilo (los mejor adecuados para disolver estas moléculas). En todos los casos, las imágenes de AFM muestran que el método de goteo resulta en la destrucción de las películas. Las películas de C_{60} son sistemas estabilizados por interacciones no-covalentes entre C_{60} -HOPG así como entre C_{60} - C_{60} ; por lo tanto, al añadir a dicho sistema especies moleculares como CoTPP cuya estructura química permite interacciones favorables con C_{60} , además en presencia de un disolvente que (aunque no disuelva por sí mismo las películas) provee un ambiente en que las porfirinas se pueden desplazar con libertad, el sistema pierde su integridad. Como se ilustra en las imágenes de AFM de la película de $C_{60}@HOPG$ antes (Figuras 63a y b

para topografía y fase, respectivamente) y después (Figuras 61c y d para topografía y fase, respectivamente) del depósito de CoTPP en diclorometano mediante goteo, los cúmulos de C_{60} no se visualizan al haber perdido su integridad estructural. El mismo efecto se observó después del depósito por goteo de las otras tres especies de porfirinas (*imágenes no presentadas*).

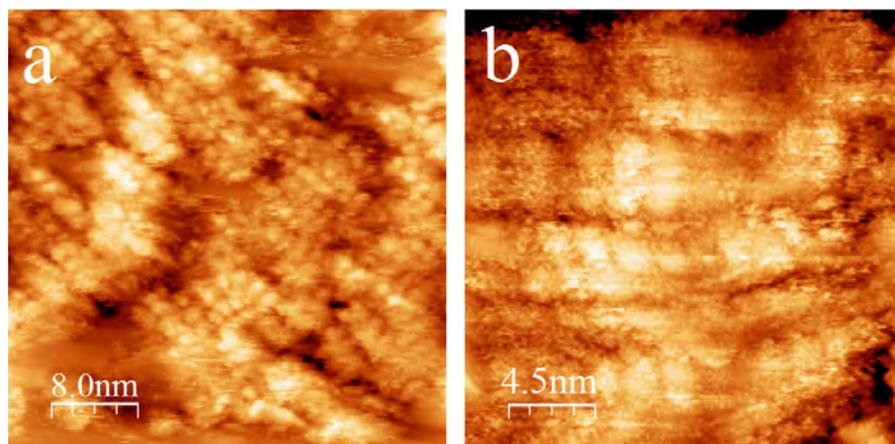


Figura 64. Imágenes topográficas obtenidas por STM de muestras de CoTPP (a) y NiTPP (b) depositadas por PVD sobre películas de C_{60} sobre HOPG. Se observa la adsorción exitosa de ambas porfirinas, formando autoensambles en forma de hileras cortas, con orientación paralela entre sí. Cada molécula de TPP mide aprox. 1.8 nm. Los cúmulos de C_{60} no se distinguen por las corrientes de túnel empleadas para visualizar a las porfirinas. Parámetros de barrido: (a) $I_T = 0.7$ nA, $V = -0.5$ V; (b) $I_T = 0.8$ nA, $V = -0.5$ V.

El fracaso en el depósito de porfirinas por goteo sobre $C_{60}@HOPG$ llevó a la necesidad de utilizar una técnica que permitiera evitar el uso de disolventes, es decir la PVD (misma que se utilizó para obtener las películas). Con esta técnica, se realizó un depósito de H_2TPP , CoTPP y NiTPP puros (en polvo cristalino) por 2 min de evaporación sobre las películas $C_{60}@HOPG$. Como se ilustra en las Figuras 64a y b, para CoTPP y NiTPP, respectivamente, después de la evaporación se observa la presencia de manchas de unos 1.6 a 2.0 nm (la estructura molecular no se distingue con precisión por distorsión causada por la interacción con la punta del STM), en congruencia con las dimensiones de moléculas de TPP, y confirmando la adsorción exitosa de estas especies porfirínicas sobre la película. La corriente de túnel empleada para visualizar a las moléculas de TPP fue de alrededor de 0.8 nA, imposibilitando captar en imágenes a las moléculas de C_{60} (que se visualizan mejor a corrientes ≤ 0.2 nA). Las moléculas de TPP se encuentran formando autoensambles en forma de hileras cortas paralelas entre sí. El hecho de que los autoensambles son tan

pequeños se debe a que, como se explicó antes y como se observa claramente en las imágenes de AFM y STM (Figuras 61 y 62), las películas obtenidas están organizadas en cúmulos con áreas entre 25-40 nm por 20-70 nm, sobrepuestos unos sobre los otros, resultando en un relieve excesivamente irregular para permitir la formación de autoensambles extensos de porfirinas. Por lo tanto, la única área para que se formen los autoensambles es el centro de los cúmulos donde el relieve es relativamente plano; esta área es muy reducida.

El análisis por STM de muestras preparadas por deposición mediante PVD de H₂TPP sobre C₆₀@HOPG produjo resultados inconclusos, posiblemente debido a la ausencia del metal(II) central a diferencia de CoTPP y NiTPP (que permite distinguir claramente estas moléculas al ser depositadas sobre las películas).

En cuanto a la hemina, existe un impedimento sustancial para depositar esta especie porfirínica mediante PVD sobre C₆₀@HOPG. Esta molécula es de origen biológico, de modo que resulta altamente frágil ante condiciones de temperatura elevada (aún en condiciones de alto vacío) que se requiere para el depósito por PVD. En consecuencia, la molécula de hemina perdería su integridad estructural durante la sublimación, manifestándose en el desprendimiento de grupos funcionales esenciales que la componen como los grupos vinilo y carboxilo, así como posiblemente el átomo de cloro central. Por este motivo, el depósito de la hemina mediante PVD no se realizó, puesto que la sublimación resultaría en la obtención de un depósito con estructura química desconocida, y por lo tanto inapropiada para el análisis de la interacción de la hemina con C₆₀.

6.3.2 Resultados de modelado molecular

6.3.2.1 Dos posibles acomodos para porfirinas sobre una película de C₆₀ sobre grafeno

Algo crucial es el hecho de que dos moléculas contiguas, ya sea de H₂TPP o hemina, por sus dimensiones, no pueden encontrarse sobre dos fulerenos contiguos. En consecuencia, como se ilustra en la Figura 65, para que dos moléculas porfirínicas adsorbidas cada una sobre un fullereno se encuentren lo más cerca posible para interactuar, los fulerenos involucrados estarían espaciados ya sea por un fullereno (acomodo A) o por el intersticio entre dos fulerenos intermedios (acomodo B). Por esta razón, en el caso de la hemina, las seis geometrías básicas de adsorción para dos moléculas se construyeron siguiendo ambos tipos de acomodos.

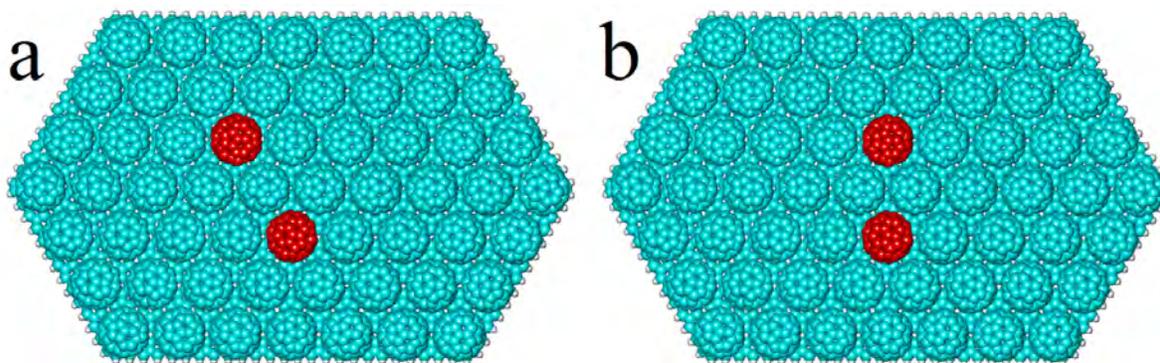


Figura 65. Modelos optimizados de una película de C_{60} sobre grafeno empleada para simular la adsorción de moléculas de H_2TPP y hemina. Los fulerenos marcados en rojo son los involucrados en la interacción entre dos moléculas de porfirina más cercanas cuando cada una se adsorbe por encima de un fulereno. En (a) se resaltan los fulerenos involucrados en el acomodo A, donde las moléculas porfirínicas se adsorben en la superficie de fulerenos espaciados por un fulereno intermedio; y en (b) se resaltan los involucrados en el acomodo B, donde éstas se adsorben en la superficie de fulerenos espaciados por el intersticio entre dos fulerenos intermedios.

6.3.2.2 Interacción de H_2TPP con una película de C_{60} sobre grafeno

6.3.2.2.1 Modelado molecular

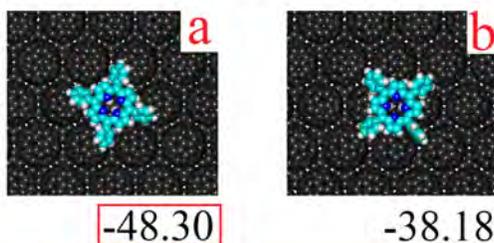
Para esta serie de simulaciones, se utilizó una hoja de grafeno de 9.64×5.94 nm (misma empleada para simular las interacciones de H_2TPP y hemina con grafeno), cubierta con cincuenta y ocho moléculas de C_{60} y representando una película en monocapa sobre HOPG (referida como $C_{60}@G$ de aquí en adelante). Cabe mencionar que el sistema obtenido fue muy complejo estructuralmente, por lo que su costo computacional fue muy elevado. Por la misma razón, no se pudieron construir arquitecturas semejantes a los cúmulos de C_{60} observados en las imágenes de AFM y STM sobre HOPG. De cualquier forma, sería imposible simular dichos cúmulos mediante modelado molecular dado que se desconoce su arquitectura precisa, de forma que los resultados difícilmente podrían ser una aproximación a las condiciones experimentales. Nuevamente, al igual que en el caso de la simulación de la adsorción de H_2TPP sobre grafeno, H_2TPP se utilizó como molécula modelo para representar a las tres especies de TPP. Los arreglos construidos consideraron la adsorción de una hasta ocho moléculas de H_2TPP , en las posibles posiciones que en sistemas con una mayor número de moléculas de porfirinas llevarían a una geometría regular. Los resultados de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ para los arreglos de una, dos, tres, cuatro y ocho moléculas de H_2TPP sobre la superficie de un SWNT se muestran en la Tabla 12, y se ilustran

en la Figura 66. Las opciones más favorables se resaltan mediante letra “negrita” en la Tabla, y mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía en la Figura.

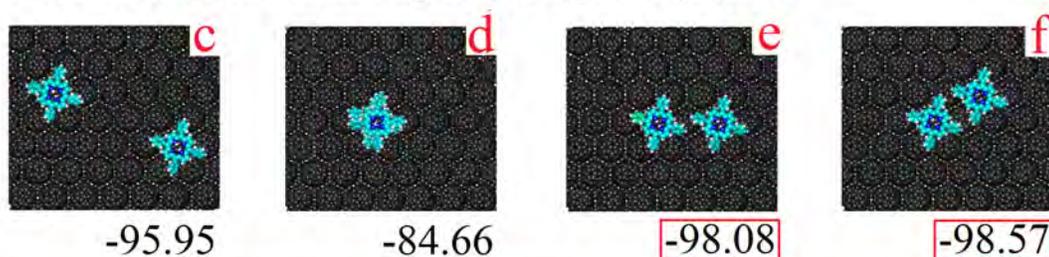
Tabla 12. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol⁻¹, obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ de diferentes geometrías de ensamble para una, dos, tres, cuatro y siete moléculas de H₂TPP sobre la superficie de una película de C₆₀ en monocapa sobre una hoja de grafeno de 9.64×5.94 nm. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo se resaltan mediante letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{\text{complejo}}$)</i>
<i>Especies separadas</i>		
Película de C ₆₀ sobre grafeno (C ₆₀ @G)	11328.00	-
H ₂ TPP (P)	128.49	-
<i>Complejos de adsorción sobre película de C₆₀ sobre grafeno</i>		
a C ₆₀ @G + 1P: sobre C ₆₀	11408.19	-48.30
b C ₆₀ @G + 1P: intersticial	11418.31	-38.18
c C ₆₀ @G + 2P: moléculas separadas	11489.03	-95.95
d C ₆₀ @G + 2P: moléculas apiladas	11500.32	-84.66
e C ₆₀ @G + 2P: acomodo A	11486.90	-98.08
f C ₆₀ @G + 2P: acomodo B	11486.41	-98.57
g C ₆₀ @G + 3P: acomodo A en hilera	11566.35	-147.12
h C ₆₀ @G + 3P: acomodo A en triángulo	11566.15	-147.32
i C ₆₀ @G + 3P: acomodo B en hilera	11566.45	-147.02
j C ₆₀ @G + 3P: acomodo B en triángulo	11562.97	-150.50
k C ₆₀ @G + 4P: acomodo A	11646.54	-195.42
l C ₆₀ @G + 4P: acomodo B	11640.16	-201.80
m C ₆₀ @G + 7P: acomodo A	11885.35	-342.08
n C ₆₀ @G + 7P: acomodo B	11870.57	-356.86

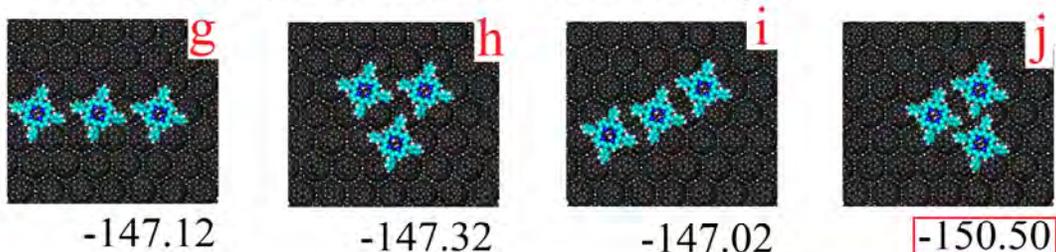
Una molécula de H₂TPP sobre C₆₀@G



Dos moléculas de H₂TPP sobre C₆₀@G



Tres moléculas de H₂TPP sobre C₆₀@G



Cuatro y siete moléculas de H₂TPP sobre C₆₀@G

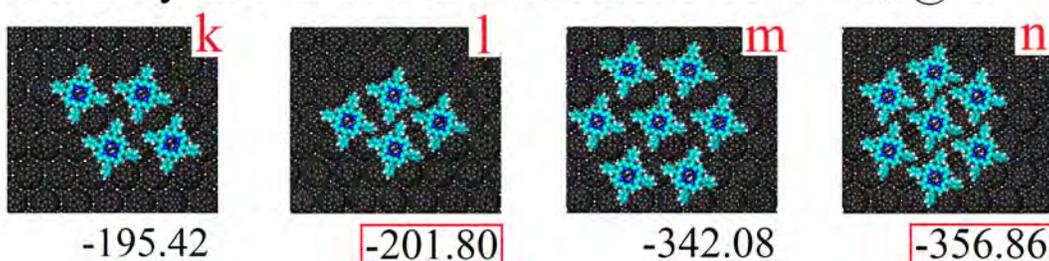


Figura 66. Geometrías optimizadas para diferentes complejos de adsorción para una (*a-b*), dos (*c-f*), tres (*g-j*), cuatro (*k,l*) y siete (*m,n*) moléculas de H₂TPP sobre la superficie de una película en monocapa de C₆₀ sobre grafeno. Energías de formación en kcal mol⁻¹. Campo de fuerza MM+. Para fines esquemáticos se muestran “recortes” del modelo de C₆₀ sobre grafeno, con área suficiente para acomodar los arreglos ilustrados.

Los resultados de la simulación por mecánica molecular de la adsorción de moléculas de H₂TPP sobre la superficie de una película de C₆₀ sobre grafeno (C₆₀@G) indican lo

siguiente. Una molécula de H₂TPP puede adsorberse sobre C₆₀@G ya sea por encima de una molécula de C₆₀ o en el intersticio entre varios fulerenos en la película (*arreglos a y b* de la Tabla 12 y Figura 66), con energías respectivas de -48.30 y -38.18 kcal mol⁻¹; siendo la primera posición la más energéticamente favorable. Dos moléculas de H₂TPP (partiendo de la adsorción sobre un fullereno; *arreglo a*) pueden encontrarse sobre la superficie de C₆₀@G separadas (*arreglo c*), apiladas (*arreglo d*) o en proximidad cercana e interactuando entre sí estando espaciadas ya sea por un fullereno de acuerdo con el acomodo A de la Figura 65 (*arreglo e*) o por el intersticio entre dos fulerenos contiguos de acuerdo con el acomodo B de la Figura 65 (*arreglo f*). De todas estas opciones, los *arreglos e y f* resultaron los más estables, con energías de formación de -98.08 y -98.57 kcal mol⁻¹ (prácticamente isoenergéticos). A cada uno de estos arreglos se puede agregar una molécula de H₂TPP (siguiendo el mismo patrón de acomodo en cuanto a la separación de los fulerenos involucrados en la adsorción) en forma de una hilera o un triángulo, para producir los *arreglos g y h* a partir del *arreglo e* (con energías de formación respectivas de -147.12 y -147.32 kcal mol⁻¹); y los *arreglos i y j* a partir del *arreglo f* (con energías respectivas de -147.02 y -150.50 kcal mol⁻¹). De todas estas últimas opciones, la más estable resultó el *arreglo j*; obtenido a partir de la asociación de tres moléculas de H₂TPP en forma de un triángulo, en que cada dos moléculas porfirínicas se encuentran sobre fulerenos espaciados entre sí por el intersticio entre dos fulerenos intermedios (de acuerdo con el acomodo B ilustrado en la Figura 65b). Esta tendencia se confirmó al analizar la adsorción de cuatro moléculas de H₂TPP en complejos obtenidos agregando una molécula adicional a los *arreglos h y j*, donde nuevamente resultó más estable la geometría en que cada dos moléculas de H₂TPP se adsorben encima de fulerenos espaciados por el intersticio entre dos fulerenos (de acuerdo con el acomodo B), con una energía de formación de -201.80 kcal mol⁻¹ (*arreglo l*); mientras que un arreglo en que se encuentran sobre fulerenos separados por un fullereno intermedio (*arreglo k*) (de acuerdo con el acomodo A) se forma con una energía de -195.42 kcal mol⁻¹. Finalmente, la misma preferencia energética por formar arreglos en que cada dos moléculas de H₂TPP se encuentran sobre moléculas de C₆₀ espaciadas por el intersticio entre dos fulerenos intermedios se volvió a confirmar en un sistema con siete moléculas de H₂TPP, con una energía de formación de -356.86 kcal mol⁻¹ (*arreglo n*), mientras que el complejo alternativo (*arreglo m*) se formó con -342.08 kcal mol⁻¹. A partir de los resultados obtenidos, se puede suponer una posible secuencia de eventos de autoensamble, en que las moléculas de H₂TPP se asociarían entre sí a través de la interacción entre sus grupos

fenilo (C_6H_5) (mediante apilamiento π - π y Van der Waals) para formar arreglos en que cada tres moléculas de H_2TPP forman una especie de triángulos equiláteros (en que las moléculas se adsorben sobre fulerenos espaciados entre sí por el intersticio entre dos fulerenos intermedios; según el acomodo de la Figura 65B), y el autoensamble continúa su crecimiento mediante la asociación de moléculas porfirínicas adicionales al arreglo previamente descrito. El arreglo más energéticamente favorable en forma de triángulos equiláteros pequeños produce la mayor regularidad y compactación posibles, lo cual es altamente favorable para asegurar la interacción óptima entre moléculas de H_2TPP . Por otro lado, este mismo arreglo se puede ver también como la asociación entre varias hileras paralelas de H_2TPP ; dependiendo de la perspectiva desde que se vea.

6.3.2.2.2 Comparación con los resultados experimentales

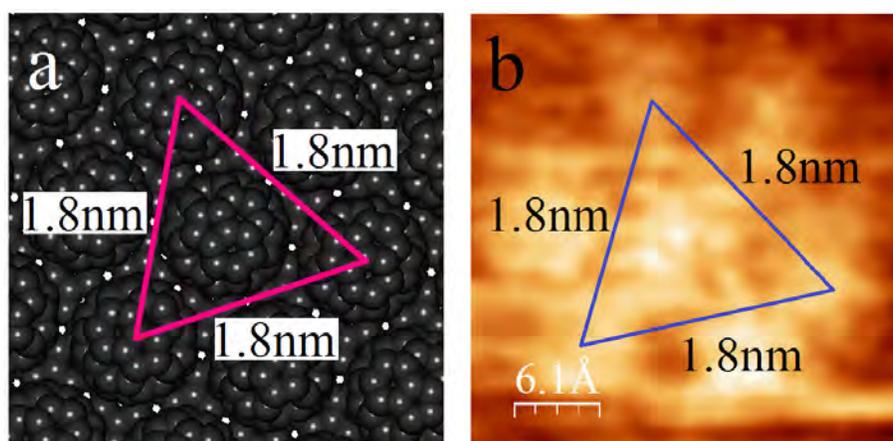


Figura 67. Distancia entre los centros de fulerenos espaciados entre sí por el intersticio entre dos fulerenos intermedios (de acuerdo con el acomodo B de la Figura 65) en: (a) el modelo de una película de $C_{60}@G$, y (b) una imagen de STM que ilustra un sitio “plano” en la porción central de un cúmulo. Las distancias tanto en la imagen de STM como en el modelo son de aprox. 1.8 nm. Parámetros de barrido: (b) $I_T = 0.2$ nA, $V = 0.8$ V.

Según el modelo empleado para representar mediante mecánica molecular una película de C_{60} sobre HOPG, construido en forma de una monocapa uniforme de moléculas de C_{60} sobre una hoja de grafeno, la distancia entre los centros de fulerenos espaciados entre sí por el intersticio entre dos fulerenos intermedios (acomodo B, explicado en la Figura 65) sería de aproximadamente 1.8 nm (Figura 67a). Al revisar en detalle una imagen de STM que ilustra un sitio “plano” (en la porción central de un cúmulo) en que las moléculas de C_{60} se encuentran en

un mismo nivel entre sí (un sitio relativamente “plano” en la película), se puede ver que esta distancia es la misma, de 1.8 nm (Figura 67b). Esto indica que, si en la realidad ocurriera la formación de arreglos semejantes a los que resultaron los más estables según la simulación, y las moléculas de TPP se adsorbieran sobre fulerenos espaciados por el intersticio entre dos fulerenos intermedios, entonces la distancia entre los centros de dos moléculas vecinas de TPP sería de aproximadamente 1.8 nm.

Las películas de $C_{60}@HOPG$ obtenidas resultaron excesivamente heterogéneas en su relieve, por lo que se complica la comparación entre los resultados teóricos y experimentales. Como se explicó, la única superficie relativamente uniforme en las películas está reducida a la parte más central de los cúmulos; y como lo ilustra la imagen de STM de la Figura 62c, aún en tales sitios las moléculas de C_{60} se encuentran en distintos niveles. Una aproximación a la comparación entre los resultados de STM con los modelos teóricos se muestra en la Figura 68. Al extrapolar las geometrías más energéticamente favorables para moléculas de H_2TPP en la superficie de $C_{60}@G$ (arreglo n de la Tabla 12 y Figura 66) a arreglos más complejos, se podría esperar una geometría como la que se muestra en la Figura 68a para doce moléculas. Tal arreglo se forma con una energía de $-607.20 \text{ kcal mol}^{-1}$, y se puede ver como organizado en ya sea triángulos equiláteros o varias hileras paralelas entre sí; en cualquier caso la distancia resultante es de aproximadamente 1.6 a 1.8 nm entre centros de moléculas de H_2TPP contiguas (coincidiendo de gran manera con la distancia entre los centros de moléculas de C_{60} sobre las que se adsorbe cada porfirina). En las imágenes de STM de las muestras de CoTPP (Figuras 68b y c) y NiTPP (Figuras 68c y d) depositados por PVD sobre la película de $C_{60}@HOPG$, aunque la estructura molecular exacta no se distingue con precisión, se puede observar que forman arquitecturas en que la distancia entre centros de moléculas contiguas es entre 1.8 y 1.9 nm para CoTPP, y entre 1.7 y 1.8 nm para NiTPP. En estas arquitecturas, las moléculas de TPP se encuentran acomodadas en una geometría que se puede asemejar a triángulos equiláteros o hileras paralelas cortas. Consecuentemente, se puede decir que la geometría más favorable según el modelado por mecánica molecular es similar a la observada mediante el STM en ensambles reales de TPP sobre HOPG, con ligeras variaciones en la periodicidad que se pueden atribuir tanto a la distorsión de la estructura molecular en las imágenes de STM, como a factores que se presentan en condiciones experimentales y no contemplados en la simulación, como pueden ser la presencia de un metal central en NiTPP y CoTPP, así como la heterogeneidad de la superficie de las películas de C_{60} .

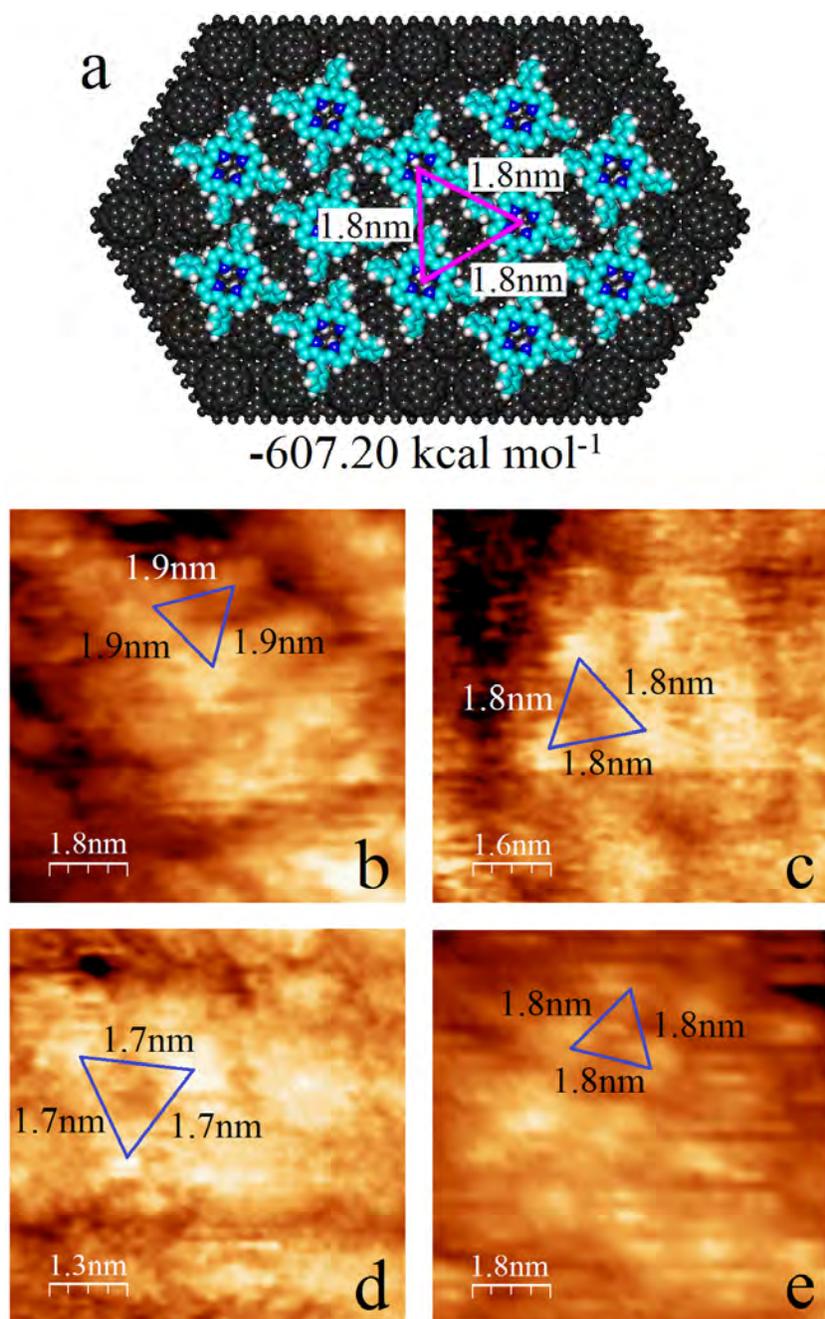


Figura 68. Comparación entre: (a) geometría optimizada por MM+ del modelo más energéticamente favorable para doce moléculas de H₂TPP sobre una película de C₆₀@G (obtenido al extrapolar el arreglo *n* de la Figura 66), y (b-e) imágenes topográficas obtenidas por STM de autoensambles reales de CoTPP (b, c) y NiTPP (d, e) depositados por PVD sobre películas de C₆₀@HOPG. Según el modelo, el arreglo ocurre en forma de triángulos equiláteros o hileras paralelas con una periodicidad de aprox. 1.8 nm entre moléculas de TPP. Las imágenes de STM documentan geometrías similares, con periodicidades entre los 1.7 y 1.9 nm; apoyando al modelo. Parámetros de barrido: (b) $I_T = 0.8 \text{ nA}$, $V = -0.8 \text{ V}$; (c) $I_T = 0.8 \text{ nA}$, $V = -0.5 \text{ V}$; (d) $I_T = 0.7 \text{ nA}$, $V = -0.5 \text{ V}$; (e) $I_T = 0.8 \text{ nA}$, $V = -0.5 \text{ V}$.

6.3.2.3 Interacción de hemina con una película de C_{60} sobre grafeno

6.3.2.3.1 Modelado molecular

Para esta serie de simulaciones, se utilizó una hoja de grafeno de 9.64×5.94 nm, cubierta con cincuenta y ocho moléculas de C_{60} y representando una película en monocapa sobre HOPG (misma empleada para simular la adsorción de H_2TPP). Para dos moléculas de hemina se consideraron las seis geometrías básicas de adsorción (mismas que sobre el grafeno y el SWNT). Los resultados de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ para los complejos modelados se muestran en la Tabla 13, y se ilustran en la Figura 69 (las opciones más favorables se resaltan mediante letra “negrita”, o mediante un cuadro rojo, respectivamente).

Tabla 13. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol^{-1} , obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ de diferentes geometrías de ensamble para una, dos, tres, cuatro y siete moléculas de hemina sobre la superficie de una película de C_{60} en monocapa sobre una hoja de grafeno de 9.64×5.94 nm. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo se resaltan mediante letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{\text{complejo}}$)</i>
<i>Especies separadas</i>		
Película de C_{60} sobre grafeno ($C_{60}@G$)	11328.00	-
Hemina (H)	64.89	-
<i>Complejos de adsorción sobre película de C_{60} sobre grafeno</i>		
a $C_{60}@G + 1H$: Cl abajo, sobre C_{60}	11371.69	-21.20
b $C_{60}@G + 1H$: Cl abajo, intersticial	11356.05	-36.84
c $C_{60}@G + 1H$: Cl arriba, sobre C_{60}	11353.92	-38.97
d $C_{60}@G + 1H$: Cl arriba, intersticial	11356.41	-36.48
e $C_{60}@G + 2H$: moléculas separadas	11380.98	-76.80
f $C_{60}@G + 2H$: moléculas apiladas	11397.75	-60.03
g $C_{60}@G + 2H$: interacción 1A	11385.21	-72.57
h $C_{60}@G + 2H$: interacción 2A	11379.54	-78.24
i $C_{60}@G + 2H$: interacción 3A	11384.46	-73.32
j $C_{60}@G + 2H$: interacción 4A	11377.08	-80.70
k $C_{60}@G + 2H$: interacción 5A	11380.77	-77.01
l $C_{60}@G + 2H$: interacción 6A	11382.89	-74.89
m $C_{60}@G + 2H$: interacción 1B	11379.23	-78.55
n $C_{60}@G + 2H$: interacción 2B	11379.50	-78.28
o $C_{60}@G + 2H$: interacción 3B	11384.38	-73.40
p $C_{60}@G + 2H$: interacción 4B	11371.91	-85.87
q $C_{60}@G + 2H$: interacción 5B	11377.84	-79.94
r $C_{60}@G + 2H$: interacción 6B	11381.44	-76.34

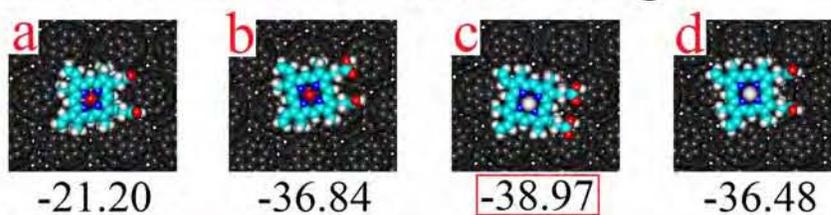
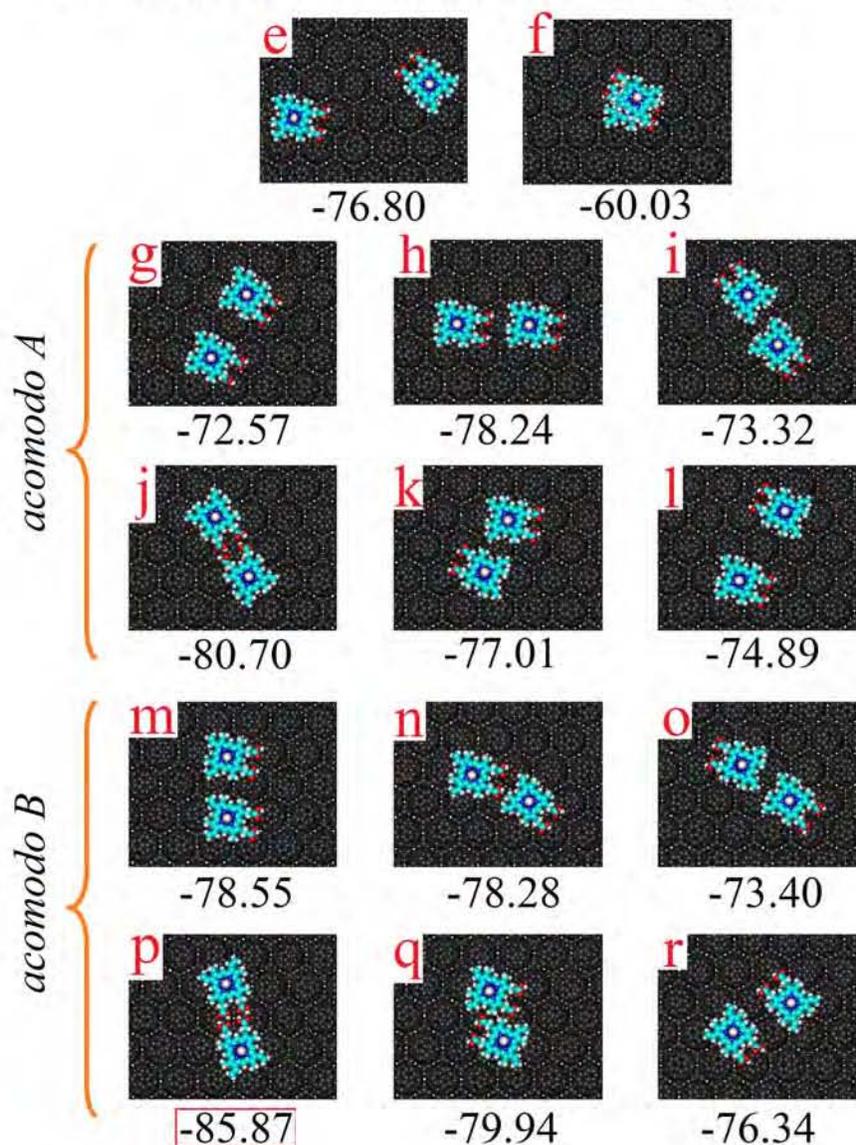
Una molécula de hemina sobre $C_{60}@G$ Dos moléculas de hemina sobre $C_{60}@G$ 

Figura 69. Geometrías optimizadas para distintas posibilidades de arreglo de: una (*a-d*), y dos (*e-r*) moléculas de hemina adsorbidas sobre una película de C_{60} sobre grafeno. Los arreglos (*g-r*) se dividen en dos grupos: acomodos A y B (de acuerdo con los dos posibles acomodos explicados en la Figura 65). Los valores corresponden a la energía relativa, expresada en kcal mol^{-1} . Campo de fuerza MM+. La energía más baja para cada grupo se enmarca en un cuadro rojo. Para fines esquemáticos se muestran “recortes” del modelo de C_{60} sobre grafeno, con área suficiente para acomodar los arreglos ilustrados.

Los resultados de la simulación por mecánica molecular de la adsorción de moléculas de hemina sobre la superficie de una película de C_{60} sobre grafeno ($C_{60}@G$) indican lo siguiente. Para una molécula de hemina, los modelos contemplaron la adsorción con el átomo de cloro orientado hacia la superficie de la película de C_{60} , ya sea centrada en la superficie de un fullereno (*arreglo a* de la Tabla 13 y Figura 69) o centrada por encima del intersticio entre fullerenos contiguos (*arreglo b*); o bien con el átomo de cloro orientado en dirección opuesta de la película, nuevamente, centrada sobre la superficie de un fullereno (*arreglo c*) o encima del intersticio entre éstos (*arreglo d*). La posición más favorable resultó cuando la molécula de hemina se encuentra por encima de un fullereno con el cloro orientado hacia arriba (*arreglo c*) con $-38.97 \text{ kcal mol}^{-1}$, por lo que se utilizó en la construcción del resto de los complejos. En cuanto a dos moléculas de hemina, se analizaron las posibilidades de separación (*arreglo e*), apilamiento (*arreglo f*), o la interacción conforme a las seis geometrías básicas (detalladas en la Figura 32) (cada una según los dos acomodos posibles de fullerenos involucrados en la adsorción, especificados en la Figura 65) resultando en doce distintos complejos (*arreglos g-l* para el acomodo A y *arreglos m-r* para el acomodo B; en la Tabla 13 y Figura 69). De estas posibilidades, se encontró una preferencia energética significativa por el *arreglo p* con una energía de formación de $-85.87 \text{ kcal mol}^{-1}$. Los demás complejos se formaron con energías entre -72.57 y $-80.70 \text{ kcal mol}^{-1}$ (*arreglos g* y *j*, respectivamente); resultando significativamente menos favorables. En el *arreglo p*, ocurre una interacción de tipo 4 (según las geometrías básicas de la Figura 32), donde el contacto entre las dos moléculas de hemina ocurre a través de los cuatro grupos carboxilo, mientras que los fullerenos involucrados en la adsorción de las moléculas de hemina se encuentran espaciados por el intersticio entre dos fullerenos intermedios (acomodo B, explicado en la Figura 65). Esto es similar a lo que ocurre en la adsorción de la hemina sobre grafeno y sobre el SWNT, en cuanto a que existe una alta preferencia energética por la interacción a través de los grupos carboxilo entre dos moléculas de hemina. Sin embargo, en el presente caso, según la mecánica molecular, ocurre la formación de los cuatro posibles puentes de hidrógeno entre los cuatro grupos carboxilo involucrados. Este fenómeno se ilustra en detalle en la Figura 70. Esto se podría atribuir a que, debido a la heterogeneidad del relieve del soporte producido favorece un posicionamiento de las moléculas de hemina adecuado para que los grupos carboxilo se orienten entre sí de tal forma que se forman los puentes de hidrógeno; contrario a lo que ocurre sobre soportes planos con relieve homogéneo como el grafeno o el SWNT.

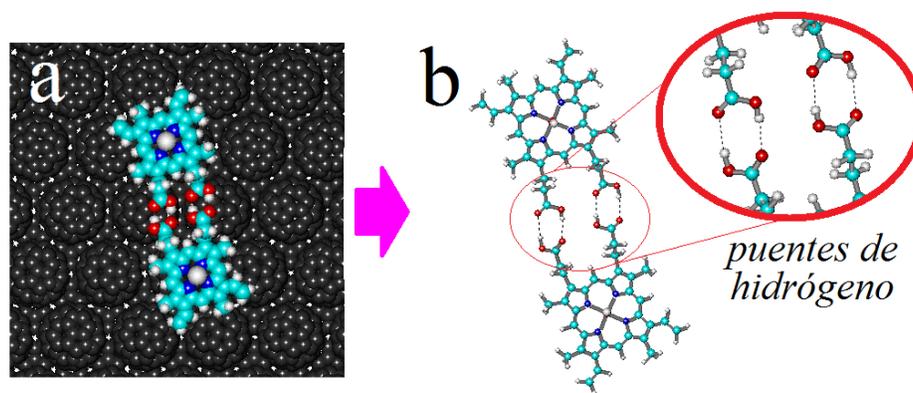


Figura 70. (a) “Recorte” del modelo del arreglo más energéticamente favorable para dos moléculas de hemina sobre una película de $C_{60}@G$ (*arreglo p* de la Tabla 13 y Figura 69); y (b) un extracto del mismo después de la remoción de película de $C_{60}@G$, ilustrando los cuatro puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilo que estabilizan a dos moléculas de hemina vecinas.

Para simulaciones posteriores con cuatro moléculas de hemina se partió del *arreglo p*; el más estable para dos moléculas de hemina. Se modelaron seis opciones de adsorción: cuatro moléculas de hemina individuales completamente separadas sobre la película de C_{60} (únicamente con fines comparativos), o en dos pares de *arreglo p* en cinco posibles posiciones una con respecto a la otra. Los resultados de la minimización de energía se muestran en la Tabla 14 y se ilustran en la Figura 71.

Tabla 14. Energías absoluta y relativa, expresadas en kcal mol^{-1} , obtenidas de la minimización de energía con el campo de fuerza MM+ de diferentes geometrías de ensamble para cuatro moléculas de H_2TPP sobre la superficie de una película de C_{60} en monocapa sobre una hoja de grafeno de 9.64×5.94 nm. Las opciones más energéticamente favorables para cada grupo se resaltan mediante letra “negrita”.

	<i>Absoluta (E_{complejo})</i>	<i>Relativa ($\Delta E_{\text{complejo}}$)</i>
<i>Especies separadas</i>		
Película de C_{60} sobre grafeno ($C_{60}@G$)	11328.00	-
Hemina (H)	64.89	-
<i>Complejos de adsorción sobre película de C_{60} sobre grafeno</i>		
a $C_{60}@G + 4H$: moléculas separadas	11432.27	-155.29
b $C_{60}@G + 4H$: pares 4B aislados	11416.02	-171.54
c $C_{60}@G + 4H$: pares 4B en hilera	11420.51	-167.05
d $C_{60}@G + 4H$: pares 4B perpendiculares	11420.45	-167.11
e $C_{60}@G + 4H$: pares 4B alineados I	11417.84	-169.72
f $C_{60}@G + 4H$: pares 4B alineados II	11417.89	-169.67

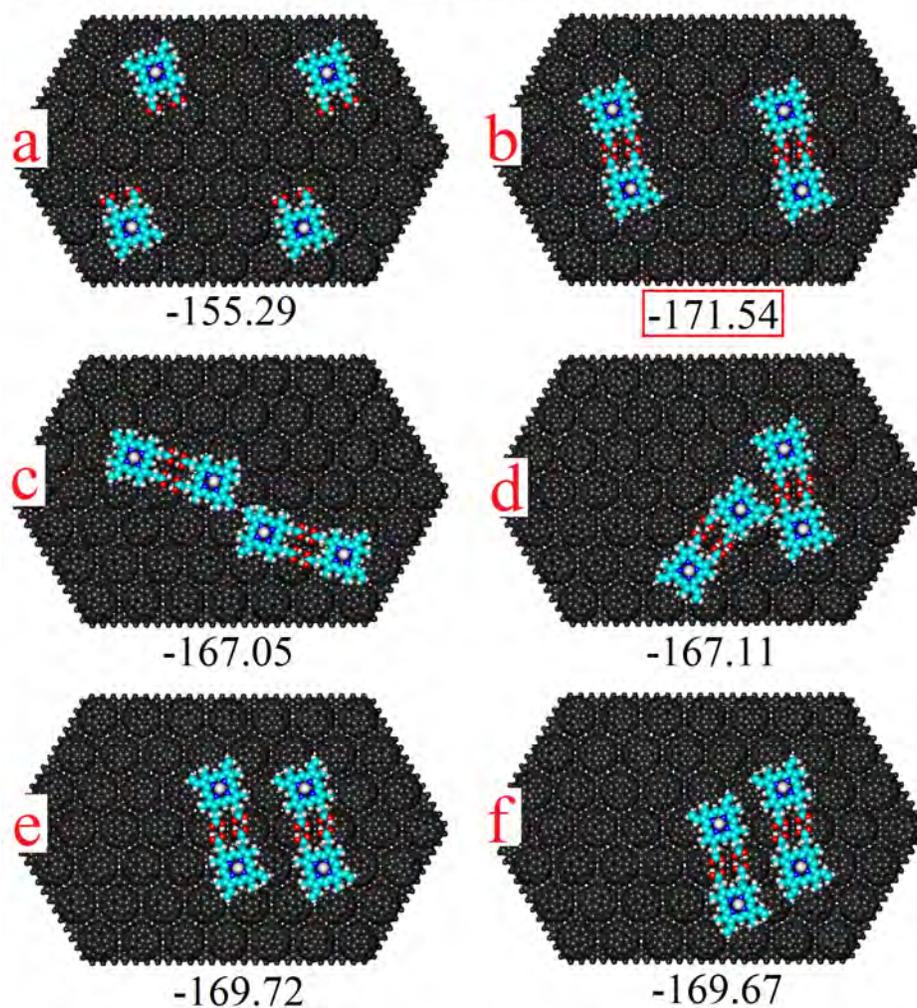
Cuatro moléculas de hemina sobre $C_{60}@G$ 

Figura 71. Geometrías optimizadas para distintas posibilidades de arreglo para cuatro moléculas de hemina adsorbidas sobre una película de C_{60} sobre grafeno. La opción más energéticamente favorable se resalta mediante un cuadro rojo alrededor del valor de energía. Energías de formación en kcal mol^{-1} . Campo de fuerza MM+.

Según los resultados de la minimización de energía para cuatro moléculas de hemina, la opción menos favorable es que se encuentren completamente separadas sobre la película de C_{60} (*arreglo a* de la Tabla 14 y Figura 71). En cuanto a las distintas maneras de acomodar dos pares de *arreglos p*, el resultado es muy interesante: la energía de formación más baja ($-171.54 \text{ kcal mol}^{-1}$) se obtiene cuando los pares de moléculas de hemina se encuentran más espaciadas entre sí sobre la película de $C_{60}@G$ (*arreglo b*). Mientras tanto, otras geometrías que implican una interacción más cercana entre los pares de moléculas de hemina resultan menos favorables, como cuando dichos pares se encuentran formando una especie de hilera (*arreglo c*) o en una

orientación perpendicular entre sí (*arreglo d*), con energías respectivas de -167.05 y -167.11 kcal mol⁻¹. Las energías son más bajas en complejos donde ambos pares del *arreglo p* se encuentran alineados entre sí, formando algo similar a cuadros en dos posiciones distintas (*arreglos e* y *arreglos e* y *f*, con sus correspondientes energías de formación de -169.72 y -169.67 kcal mol⁻¹). Todo lo anterior sugiere que en sistemas con un mayor número de moléculas de hemina muy posiblemente no se producirían autoensambles de un nivel estructural más complejo que el *arreglo p* (Tabla 13 y Figura 69), es decir que el autoensamble se formaría como pares de moléculas de hemina estabilizadas mediante cuatro puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilo, pero aislados entre sí sobre la superficie de la película de C₆₀@G. Tal impedimento para formar autoensambles (que por definición son sistemas ordenados con geometría exacta y regular) más complejos según los resultados de mecánica molecular, podría atribuirse a la heterogeneidad del relieve en una película de C₆₀, combinado con factores como la asimetría de la molécula de hemina.

6.3.2.3.2 Comparación con los resultados experimentales

Los resultados experimentales para la adsorción de la hemina sobre la película de C₆₀@HOPG no fueron posibles de obtener. Esto se debe a dos motivos principales. El primero es que, como se mencionó, el depósito de cualquier especie porfirínica analizada en el presente estudio mediante goteo sobre películas de C₆₀@HOPG obtenidas por PVD resultó en la destrucción de la arquitectura de la misma. El segundo es que, mientras que para el depósito de moléculas de TPP sobre dicho soporte se recurrió a la técnica de PVD, no se pudo realizar la misma aproximación para el depósito de la hemina. En este ámbito, como se discutió anteriormente, la hemina, siendo una molécula de origen biológico, se destruiría al ser sometida a una temperatura elevada, requerida para su sublimación por PVD (aún en condiciones de alto vacío). Por otro lado, en caso de que existiera la disponibilidad de un método apropiado para el depósito de la hemina sobre películas de C₆₀@HOPG que no resultara en la destrucción de la molécula (como la PVD) ni en la pérdida de la arquitectura de cúmulos de C₆₀ (como el goteo), según la preferencia energética obtenida según la simulación por formar pares estabilizados por puentes de hidrógeno pero aislados entre sí, es factible que en la realidad no ocurriría la formación de autoensambles extensos de moléculas de hemina sobre este material.

Finalmente, como se discutió previamente, los modelos utilizados para simular por mecánica molecular la adsorción de la hemina sobre la película de $C_{60}@G$ contemplaron una monocapa de fullerenos (una superficie relativamente plana); sin embargo, como se observa en las imágenes producidas por AFM y STM (Figuras 61 y 62, respectivamente), las películas de $C_{60}@HOPG$ reales están organizadas en cúmulos en que la única superficie relativamente plana se encuentra en la parte central de cada cúmulo. Por esta razón, al igual que lo que ocurre en la adsorción de TPP, sería inviable producir autoensambles que involucren más de un par de decenas de moléculas de hemina sobre este sustrato. La Figura 72 ilustra en tres dimensiones la heterogeneidad del relieve en una película de $C_{60}@HOPG$, haciendo evidente lo inadecuado que resulta este sistema para la formación de autoensambles extensos de cualquier especie porfirínica.

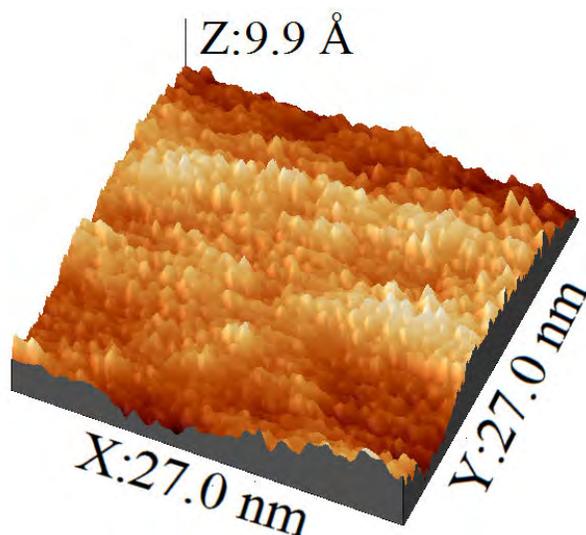


Figura 72. Imagen topográfica en vista 3D obtenidas por STM de una película de C_{60} sobre HOPG preparada por PVD. Es evidente el relieve irregular de la superficie donde las moléculas de C_{60} se encuentran en distintos planos, impidiendo la posibilidad de formación de autoensambles extensos de moléculas depositadas. Parámetros de barrido: $I_T = 0.2$ nA, $V = 0.8$ V.

6.4 DISCUSIÓN GENERAL

En el presente estudio, se analizaron las interacciones de cuatro especies de porfirinas con tres tipos de MCBBD. Como se explicó, el interés en dicho análisis reside principalmente en la necesidad de identificar soportes adecuados para el depósito y manipulación de porfirinas y

sus autoensambles, la funcionalización no-covalente de los nanotubos de carbono y fulerenos, así como en la posibilidad de combinar los MCBBD con las porfirinas para obtener nanomateriales híbridos con diversas aplicaciones.

El HOPG (material 2D) probó ser un soporte adecuado para la formación de autoensambles de porfirinas naturales (hemina) y sintéticas (TPP), que se organizaron predominantemente en forma de cintas, y en ocasiones más escasas, SAMs. Los autoensambles fueron extensos y altamente estables. Lamentablemente, la frecuencia precisa con que se formaron los distintos tipos de autoensambles, ni su extensión sobre el soporte fueron posibles de cuantificar (debido a factores explicados previamente). Atender tales aspectos podría contribuir de manera importante en un conocimiento más profundo de las interacciones de porfirinas con este material 2D. Por otro lado, se observó mediante la STM y se apoyó mediante modelado molecular, que puede existir una adsorción preferencial de las porfirinas en asociación con defectos del HOPG; fenómeno atribuible a la alteración de la estructura electrónica en tales sitios. No se lograron obtener imágenes de STM que permitieran visualizar los detalles acerca de cómo ocurre el contacto entre las moléculas porfirínicas con los defectos del HOPG; aclarar tal aspecto podría ayudar a entender mejor el efecto de la alteración de la estructura electrónica del grafito sobre la adsorción de las porfirinas.

En cuanto a los SWNTs (material 1D), su interacción con las porfirinas y posible uso como soporte para autoensambles de estas moléculas resultó ser estrechamente dependiente de cada especie porfirínica. De las cuatro especies de porfirinas analizadas, la interacción más favorable se produjo con CoTPP, resultando en una cobertura completa sobre las paredes laterales de los SWNTs con formación de arreglos con aparente geometría helicoidal, y produciendo un notable efecto de dispersión sobre los nanotubos. Las diferencias en la intensidad de interacción de las diferentes especies de porfirinas se podrían explicar por la influencia de la presencia y naturaleza del metal central sobre las propiedades electrónicas y geométricas de cada molécula porfirínica, y a la existencia de distintas quiralidades de SWNTs en las muestras. De las cuatro especies de porfirinas analizadas, CoTPP, NiTPP y hemina son metaloporfirinas (conteniendo átomos centrales de Co, Ni y Fe, respectivamente), mientras que H₂TPP es una porfirina libre. En estudios previos [185,186], empleando la DFT, se encontró que la presencia de los metales centrales en TPP influye significativamente en la forma de los orbitales moleculares (el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y más bajo (LUMO)) y en la distribución del potencial electrostático en sus complejos con SWNTs. Los SWNTs

poseen una superficie curva, por lo que su interacción con las porfirinas (moléculas originalmente planares) modifica la geometría de éstas de forma dependiente de sus orbitales moleculares (que a su vez dependen del metal central). Entonces, la forma de los orbitales moleculares puede conferir a las porfirinas distintas posibilidades de “adaptarse” a la superficie de los SWNTs para producir una interacción estable. En dichos estudios también se encontró que la interacción con las diferentes quiralidades de los SWNTs difiere para las porfirinas libres y las metaloporfirinas, exhibiendo las últimas una importante selectividad hacia la quiralidad de los SWNTs; por ejemplo, CoTPP establece una interacción más intensa con SWNTs de tipo zigzag que H₂TPP [186]. Cabe mencionar que por el alto costo computacional de la DFT, los SWNTs empleados en los estudios antes mencionados fueron muy cortos y de puntas abiertas (factores que pueden afectar significativamente a los resultados), por lo que no necesariamente representan con precisión a la realidad, además de que se analizó una gama reducida de combinaciones entre las diferentes especies porfirínicas y quiralidades de los nanotubos; sin embargo, sí indican que puede haber una influencia determinante de los metales centrales de las porfirinas y las quiralidades de los SWNTs en la intensidad de la interacción. También se podría suponer que dichos factores pueden influir significativamente sobre la geometría de los arreglos porfirínicos en la superficie de los SWNTs. En el presente estudio, la simulación se realizó por mecánica molecular, empleando a H₂TPP como molécula modelo para representar a las tres especies de TPP, y un SWNT de tipo zigzag para representar a cualquier nanotubo; ambas abstracciones son permisibles debido a que este método de cualquier forma omite las interacciones entre las nubes electrónicas de las moléculas. Así, el papel de los metales centrales de las metaloporfirinas y la presencia de las distintas quiralidades de SWNTs en la interacción entre ambas especies moleculares no pudo ser analizada.

Por otro lado, las técnicas analíticas empleadas en el presente estudio resultan de las pocas disponibles para analizar experimentalmente las interacciones de las porfirinas con los SWNTs. A pesar de que lo observado representa un avance importante en la caracterización de las interacciones de las porfirinas con los SWNTs, diversos aspectos permanecen sin dilucidarse. Éstos incluyen no solo la influencia de los metales centrales de las porfirinas y las distintas quiralidades de SWNTs en la interacción entre ambas especies moleculares, sino también detalles acerca de la geometría de los arreglos porfirínicos en la superficie de los nanotubos. El aspecto de la geometría de arreglo es difícil de analizar por las limitaciones de la

microscopía. Como se revisó, SEM produce una resolución muy baja para visualizar SWNTs individuales, HR-TEM es destructivo para las porfirinas, mientras que STM, en principio pareciendo ideal para esta tarea, tampoco genera resultados perfectamente informativos por la movilidad de los complejos analizados sobre el soporte. Asimismo, el aspecto de la quiralidad de los SWNTs también representa una incógnita, puesto que aunque se sabe que las muestras analizadas contienen predominantemente nanotubos tipo zigzag y quiral, resulta imposible revelar experimentalmente cuáles especies de porfirinas interactúan de qué manera con cada una de estas quiralidades.

En cuanto a los fulerenos C_{60} (material 0D) en películas sobre HOPG, su uso como soporte para autoensambles extensos de porfirinas probó ser poco conveniente, puesto que para ello las películas tendrían que presentar un relieve relativamente homogéneo. Aunque en principio existe la posibilidad de obtener películas uniformes de C_{60} sobre HOPG por PVD, éstas únicamente podrían existir en monocapa; utilizando aparatos avanzados que permiten el control preciso de las variables experimentales tales como la tasa de depósito y la temperatura no solo del filamento en que se encuentran las moléculas a depositar sino también del soporte. Los depósitos de C_{60} en monocapa presentan una gran desventaja para el propósito del presente estudio dado que la STM (la única técnica adecuada por las propiedades del sistema de interés), especialmente empleando un equipo de mediana sofisticación, difícilmente puede permitir analizar la estructura de una monocapa de fulerenos. Cuando los fulerenos se encuentran en monocapa, la punta del STM establece una interacción con el HOPG (un excelente conductor) sobre el que se encuentran depositados, por lo que los fulerenos mismos (materiales semiconductores) pasan desapercibidos por microscopio mientras que la punta se sumerge dentro de éstos y se ensucia. Así, para obtener películas de C_{60} analizables por STM, se requiere de una cobertura de varias capas de grosor, que permite que la punta establezca una interacción con la capa más externa de la película en lugar del HOPG; sin embargo, en películas gruesas, por su esfericidad los fulerenos naturalmente forman cúmulos, automáticamente impidiendo obtener un relieve homogéneo. Las películas que se emplearon en el presente estudio presentaron una arquitectura organizada en cúmulos sobrepuestos, con una superficie sutilmente aplanada en la parte más central de cada cúmulo (un área muy reducida), por lo que permitieron la formación de autoensambles de TPP poco extensos. Tales autoensambles se formaron como hileras paralelas cortas, ó triángulos equiláteros entre cada tres moléculas porfirínicas; los resultados de modelado por mecánica molecular contribuyeron

a explicar dicha geometría de arreglo. En cuanto a la hemina, no se obtuvieron resultados experimentales por la indisponibilidad de un método adecuado para su depósito sobre las películas de C_{60} . Sin embargo, como es evidente de los resultados de mecánica molecular, la asimetría de la molécula de hemina y la heterogeneidad de la superficie de las películas de C_{60} , organizada en pequeñas esferas (aún en monocapa) complican una “correspondencia” posicional entre las moléculas de la hemina y las de los fulerenos que permita la formación de arreglos regulares y extensos. Según los modelos optimizados, las moléculas de hemina forman pares estabilizados por puentes de hidrógeno pero éstos permanecen separados entre sí. Dado que en un par, cada molécula de hemina se encuentra por encima del centro de un fullereno, y que las dimensiones de una molécula de hemina son mayores al diámetro de una molécula de C_{60} ; entonces, los fulerenos involucrados en la adsorción de las parejas no pueden ser vecinos, impidiendo la formación de autoensambles más extensos.

Una observación interesante es, se podría decir, que los autoensambles de las *meso*-tetrafenilporfinas en la superficie de los tres tipos de MCBBD analizados producen geometrías en forma de hileras. Por ejemplo, en el caso de CoTPP cuya interacción con los tres materiales se pudo analizar en relativamente buen detalle, sobre el HOPG se forman autoensambles en forma de hileras largas que se asocian en orientación paralela para formar a las cintas. Sobre las paredes laterales de los SWNTs, hasta donde permite el análisis por STM y la simulación por mecánica molecular, parece ocurrir la formación de hélices asociadas entre sí; arreglo que también se puede ver como hileras pero ajustadas a la superficie cilíndrica del nanotubo. En la superficie de películas de C_{60} sobre HOPG también ocurre la formación de hileras paralelas de CoTPP, pero en este caso son cortas, limitadas por el área reducida de la superficie de los cúmulos de fulerenos. En este ámbito, la geometría molecular de las *meso*-tetrafenilporfinas y el hecho de que su asociación intermolecular se basa principalmente en las interacciones de los grupos C_6H_5 (Van der Waals y apilamiento π - π), en conjunto conlleva a que sus autoensambles sobre las superficies de los MCBBD (con los que la interacción es favorable) se formen como hileras. Por otro lado, la periodicidad y extensión de los autoensambles dependen estrechamente de la curvatura de cada MCBBD. Así, por ejemplo, en las cintas y SAMs de CoTPP sobre el HOPG las periodicidades son de 1.5 nm entre moléculas alineadas y 2.0 nm en diagonal; sobre la superficie de los SWNTs las distancias entre hélices vecinas son de unos 3.0 a 3.5 nm (la periodicidad de moléculas de CoTPP individuales no se pudo analizar mediante el STM); y en la superficie de la película de C_{60} sobre HOPG la periodicidad es de unos 1.8 nm

entre moléculas de CoTPP vecinas. Lo anterior sugiere la posibilidad de variar la periodicidad y extensión de los autoensambles de *meso*-tetrafenilporfinas utilizando soportes sólidos con distintas curvaturas.

7. CONCLUSIONES

- Las cuatro especies de porfirinas analizadas en el presente estudio (H_2TPP , $NiTPP$, $CoTPP$ y hemina) exhiben una tendencia hacia la formación de cintas autoensambladas sobre el HOPG. La formación de SAMs de porfirinas es un fenómeno menos frecuente, puesto que requiere de condiciones de depósito muy específicas.
- Las cuatro especies de porfirinas analizadas exhiben una adsorción preferencial asociada con defectos estructurales del HOPG.
- Las cuatro especies de porfirinas analizadas se adsorben exitosamente sobre la superficie de las paredes de los SWNTs, resultando en la formación de nanomateriales híbridos. Sin embargo, la interacción más fuerte, reflejada en un efecto de dispersión de cúmulos de SWNTs y la consecuente adsorción de porfirinas sobre la superficie de SWNTs individuales, se obtiene en el complejo de $CoTPP$ -SWNT. Las tres especies de porfirinas restantes establecen interacciones menos fuertes con los SWNTs, por lo que no son capaces de producir un efecto de dispersión; resultando en la adsorción sobre la superficie de cúmulos de SWNTs. Todo lo anterior indica que la morfología y propiedades electrónicas de las porfirinas (determinada, por ejemplo, por la presencia y naturaleza del metal central) influye de gran manera en su interacción con los SWNTs.
- Las moléculas de *meso*-tetrafenilporfinas forman autoensambles en la superficie de películas de C_{60} sobre HOPG, resultando en una geometría que se puede ver como hileras paralelas o triángulos equiláteros entre cada tres moléculas de *meso*-tetrafenilporfinas. Sin embargo, tales autoensambles son poco extensos debido a que el relieve de las películas es altamente irregular, tanto por el arreglo de C_{60} en cúmulos sobrepuestos, como por la heterogeneidad del relieve dentro de cada cúmulo individual.
- En caso de que el relieve de las películas de C_{60} sobre HOPG fuera más uniforme, es factible que las *meso*-tetrafenilporfinas formarían autoensambles más extensos. Sin embargo, para este propósito se requeriría de un equipo de PVD altamente sofisticado, con un control preciso sobre diversas variables experimentales.
- Debido a la indisponibilidad de un método adecuado para el depósito de la hemina sobre películas de C_{60} sobre HOPG, este aspecto carece de resultados experimentales. Según los resultados teóricos, las moléculas de hemina se estabilizan en pares mediante

cuatro puentes de hidrógeno sobre la superficie de una película de C_{60} en monocapa sobre grafeno; mientras que la asociación entre tales pares es poco favorable.

- La periodicidad y extensión de los autoensambles de *meso*-tetrafenilporfinas son altamente dependientes de la curvatura del MCBT empleado como soporte para su depósito.
- En general, se puede concluir que el HOPG (2D) es un soporte adecuado para el autoensamble de porfirinas naturales y sintéticas. Los SWNTs (1D) pueden ser funcionalizados mediante porfirinas para formar nanomateriales híbridos; sin embargo, la elección de la especie porfirínica es un factor crucial, dado que no todas producen complejos igualmente estables con los SWNTs. Las películas de C_{60} sobre HOPG podrían constituir un soporte adecuado para el autoensamble de *meso*-tetrafenilporfinas en caso de que se pudieran obtener películas con superficie relativamente homogénea que permitiera la formación de autoensambles extensos. Por otro lado, se puede suponer que aún películas de C_{60} con relieve regular no podrían servir como soportes apropiados para autoensambles extensos de hemina dado que estas moléculas posiblemente formarían pares estabilizados mediante puentes de hidrógeno, pero éstos permanecerían aislados entre sí.

8. PERSPECTIVAS

El patrón similar observado en el autoensamble de porfirinas tanto simétricas (TPP) como asimétrica (hemina) sobre el HOPG, comprueba la posibilidad de obtener resultados semejantes con diversas otras especies de porfirinas (incluso, a la fecha ya existen varios ejemplos) para aplicaciones específicas, basadas en sus propiedades particulares. El hallazgo de que puede existir una adsorción preferencial de las porfirinas en asociación con defectos del HOPG se podría desarrollar y aplicar a la obtención de arquitecturas con propiedades morfológicas interesantes mediante la modulación del relieve del soporte al introducir defectos estructurales con patrones definidos (por ejemplo, mediante la nanolitografía). Tal aproximación podría utilizarse, por ejemplo, para crear plataformas para la inmovilización de distintas moléculas para formar arquitecturas complejas, y la construcción de sistemas para transferencia de electrones ó sensores; donde el ordenamiento y distribución de las moléculas sobre el soporte juegan un papel central. Sin embargo, tanto la ciencia básica como las aplicaciones en estos ámbitos podrían beneficiarse de la existencia de imágenes de STM con una resolución atómica que permitiera visualizar con precisión la estructura molecular de las porfirinas autoensambladas sobre el HOPG, así como los sitios en que las porfirinas se encuentran en contacto con los defectos estructurales de este soporte. Para ello, se necesitaría reducir la movilidad y vibración térmica de las porfirinas, empleando equipos de STM más sofisticados que pudieran operar en temperaturas de helio líquido y admitieran el uso de puntas ultrafinas. Adicionalmente, la realización de estudios que incorporaran el aspecto cuantitativo; es decir, que se enfocaran en analizar la relación entre la concentración del depósito sobre la cobertura del soporte, la frecuencia, distribución y extensión de los autoensambles, etc.; podría ser de gran utilidad para conocer a mayor profundidad las interacciones entre las porfirinas y el HOPG, así como facilitar la obtención de un resultado en particular de forma reproducible. Para lograr lo anterior, desde un inicio, el aspecto cuantitativo se tendría que establecer como uno de los objetivos del estudio, y a lo largo del mismo se tendría que realizar un muestreo sistemático de distintas áreas de varias muestras de HOPG, capturando en imágenes todos los autoensambles observados; esto, idealmente, se debería realizar empleando equipos de STM que tuvieran la capacidad de registrar las coordenadas de las áreas previamente analizadas (con el fin de no omitir el análisis de regiones extensas, ni analizar una región más de una vez), como por ejemplo podría ser el Omicron VT UHV SPM.

La obtención exitosa y caracterización de nanohíbridos de porfirinas, especialmente CoTPP, con los SWNTs se podría explotar en un futuro para desarrollar para diversas aplicaciones. Por ejemplo, aprovechando el efecto de dispersión de los SWNTs causado por la interacción con las porfirinas, la superficie de estos nanohíbridos se podría emplear para su recubrimiento con otras moléculas. Las propiedades de biocompatibilidad, actividad óptica y de transferencia de electrones, conductividad, actividad en un campo magnético, comportamiento dentro de los sistemas a los que se deseen aplicar, y otras de los nanohíbridos se podrían explorar en detalle para el desarrollo de aplicaciones como la construcción de biosensores, y la posibilidad de transporte de las porfirinas ó SWNTs en sistemas de origen biológico. Finalmente, el éxito en la obtención de los nanohíbridos de porfirinas con SWNTs podría servir como base para aproximaciones similares con otras moléculas bioorgánicas, útiles para aplicaciones basadas en sus funcionalidades y propiedades electrónicas. Cabe aclarar que el presente estudio se enfocó en la caracterización de las interacciones de las porfirinas con los SWNTs, por lo que para desarrollar aplicaciones de los nanohíbridos obtenidos no sólo se tendrían que explorar más a fondo sus propiedades, sino también escalar su obtención hasta cantidades más elevadas.

Para explorar el papel de los metales centrales de las metaloporfirinas y la presencia de las distintas quiralidades de SWNTs en la interacción entre ambas especies moleculares, se tendrían que realizar estudios específicos recurriendo a herramientas teóricas computacional y temporalmente costosas. En caso de contar con tales herramientas posiblemente se podría revelar información muy valiosa para la elección de especies porfirínicas con las características apropiadas para optimizar su interacción con los SWNTs y producir nanohíbridos estables. Por otro lado, para aclarar experimentalmente el aspecto de la geometría de los arreglos porfirínicos en la superficie de los SWNTs, se podría recurrir a la STM ó AFM pero empleando un equipo altamente sofisticado que permitiera un control muy preciso de las variables experimentales, condiciones de ultra-alto vacío a temperaturas de helio líquido, con manipulación automatizada de las puntas y las muestras, y un aislamiento antivibratorio muy avanzado para reducir la distorsión de las imágenes; con tal equipo se podrían, además, utilizar puntas extremadamente finas que permitirían una resolución aún mejor.

En cuanto a la interacción de las porfirinas con C_{60} en películas, se puede suponer que, en caso de que se pudieran obtener depósitos donde la superficie homogénea en cada cúmulo de C_{60} fuera más amplia, las *meso*-tetrafenilporfirinas podrían formar arreglos más extensos

(posiblemente siguiendo patrones de arreglo similares a los observados en el presente estudio). Los depósitos más homogéneos posiblemente se podrían lograr contando con un equipo de PVD avanzado, que permitiera modificar la temperatura del soporte (por ejemplo aumentarla para producir una distribución más homogénea de los fullerenos) y tener un control más preciso sobre la tasa de depósito. Si efectivamente tales depósitos permitieran obtener arquitecturas porfirínicas más extensas, éstas podrían emplearse en aplicaciones como, por ejemplo, la construcción de sistemas colectores de energía ó sensores. En cuanto a la hemina, la asimetría de esta molécula y la heterogeneidad de la superficie de las películas de C_{60} (aún en monocapa) complican una “correspondencia” posicional entre ambas especies moleculares adecuada para la formación de arreglos regulares y extensos; por lo que parece poco prometedor explorar más a fondo la posibilidad de utilizar películas de C_{60} sobre HOPG como soporte para moléculas asimétricas como la hemina.

El hecho de que la periodicidad y extensión de los autoensambles de *meso*-tetrafenilporfinas varían dependiendo de la curvatura del soporte podría ser de utilidad en aplicaciones en que la geometría de arreglo es un factor crucial. Tales aplicaciones podrían incluir la construcción de biosensores, sistemas de transferencia de energía, y plataformas para inmovilización de moléculas.

Finalmente, podría ser interesante recurrir al uso de superficies no carbonadas con distintas curvaturas, como por ejemplo planas, cilíndricas y esféricas (morfológicamente similares a los MCBBD) a manera de “controles” para depositar a las porfirinas y comparar la geometría, periodicidad y extensión de los arreglos resultantes con aquéllos formados sobre la superficie de los MCBBD. Esto podría proporcionar información valiosa sobre qué tanto la geometría, periodicidad y extensión de los autoensambles de porfirinas dependen de sus propiedades intrínsecas (geometría molecular y naturaleza de sus interacciones), y cómo influye el hecho de que el soporte sea un material de carbono.

Referencias

1. United States National Nanotechnology Initiative (NNI). Nanotechnology 101: What is it and how it works. 2011. <<http://www.nano.gov/nanotech-101/what>>. (Septiembre 2011).
2. Dowling A., Clift R., Grobert N., Hutton D., Oliver R., O'Neill O., Pethica J., Pidgeon N., Porritt J., Ryan J., & Seaton A. Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004, 29, 116 pp.
3. Whitesides G.M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small*, 2005, 1:172-179.
4. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., & Yurkov G.Yu. Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties. *Russ. Chem. Rev.*, 2005, 74:489-520.
5. Wickramasinghe N., Choudhary S., & Geisler E. Bionanotechnology: Its applications and relevance to healthcare. *Int. J. Biomed. Eng. Tech.*, 2007; 1:41-58.
6. Biotechnology4U. Introduction. Alam Z.F. 2009. <<http://www.biotechnology4u.com/introduction.html>>. (Septiembre 2011).
7. United States Department of Agriculture (USDA). Biotechnology & Genomics overview. 2009. <http://www.csrees.usda.gov/nea/biotech/biotech_all.html>. (September 2011).
8. Biotechnology Industry Organization (BIO). What is biotechnology? 2011. <<http://www.bio.org/node/517>>. (Septiembre 2011).
9. Feynman R. There's plenty of room at the bottom. *Science*, 1959, 254:1300-1301.
10. Taniguchi N. On the basic concept of "Nano-Technology". *Proc. Int. Conf. Prod. Eng.*, 1974, 2:18-23.
11. Ernest H., & Shetty R. Impact on nanotechnology on biomedical sciences: Review of current concepts on convergence of Nanotechnology with Biology. *AZojono: J. Nanotech. Online*, 2005, 1:1-14.
12. Surhone L.M., Timpledon M.T., & Marseken S.F. Nanobiotechnology: Nanotechnology, Biochemistry, Bionanotechnology, Biotechnology, Biomolecule, Biosensors, Photonics, Biophysics. Betascript Publishing, 2010, 124 pp.
13. Leszczynski J. Bionanoscience: Nano meets bio at the interface. *Nat. Nanotechn.*, 2010, 5:633-634.
14. Muraleedharan H. Nanobiotechnology: Bioinspired devices and materials of the future. *J. Biosci. Res.*, 2010, 1:108-117.
15. Roco M.C. Nanotechnology: Convergence with modern biology and medicine. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2003, 14:337-346.
16. Zhang S. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. *Nat. Biotechnol.*, 2003, 21:1171-1178.
17. Mendoza-Urbe G., & Rodríguez-López J.L. La nanociencia y la nanotecnología: Una revolución en curso. *Perf. Latinoam.*, 2007, 29:161-186.
18. Ochekepe N.A., Olorunfemi P.O., & Ngwuluka N.C. Nanotechnology and drug delivery. Part 1: Background and applications. *Trop. J. Pharm. Res.*, 2009, 8:265-274.
19. Whitesides G.M., Mathias J.P., & Seto C.T. Molecular self-assembly and nanochemistry: A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science*, 1991, 254:1312-1319.
20. Gazit E. Plenty of Room for Biology at the Bottom: An Introduction to Bionanotechnology. Imperial College Press, 2007, 183 pp.
21. Jasty S. Introduction to molecular self-assembly. *Sigma-Aldrich Mat. Matt.*, 2006, 1:3-10.
22. Goodsell D.S. Bionanotechnology: Lessons from Nature. Wiley-Liss, 2004, 337 pp.
23. Hamilton T.D., & MacGillivray L.R. Self-Assembly in Biochemistry. In: Encyclopedia of Supramolecular Chemistry. Atwood J.L., & Steed J.W. (Eds.). Dekker, 2007, 1744 pp.
24. Fraenkel-Conrat H., & Williams R.C. Reconstitution of active tobacco mosaic virus from its inactive protein and nucleic acid components. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1955, 41:690-698.

25. Encyclopedia Britannica Online. Tobacco mosaic virus: schematic structure. 2011. <<http://www.britannica.com/EBchecked/media/696/Schematic-structure-of-the-tobacco-mosaic-virus>>. (September 2011).
26. Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Academic Press Inc., 1991, 442 pp.
27. Service R.F. Biology offers nanotech a helping hand. *Science*, 2002, 298:2322-2323.
28. Greene M.E., Kinser S.R., Kramer D.E., Pingree L.S.C., & Hersam M.C. Application of scanning probe microscopy to the characterization and fabrication of hybrid nanomaterials. *Micr. Res. Tech.*, 2004, 64:415-434.
29. Ruiz-Hitzky E., Darder M., & Aranda P. An Introduction to Bio-Nanohybrid Materials. In: Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., & Lvov Y.M. (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 521 pp.
30. Amritkar A.S., Chaudhari H.S., Narkhede D.A., Jain D.K., & Baviskar D.T. Nanotechnology for biomedical application. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 2011, 8:45-53.
31. Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, 33:419-501.
32. Geim A.K., & Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 2007, 6:183-191.
33. Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications. William Andrew, 1995, 419 pp.
34. Basiuk V.A., Contreras-Torres F.F., Bassiuk M., & Basiuk E.V. Interactions of porphyrins with low-dimensional carbon materials. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 2009, 6:1383-1411.
35. SPI supplies. HOPG Substrate Materials for Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy. 1995. <<http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsub.php>>. (Enero 2012).
36. Inagaki M., & Kang F. Carbon Materials Science and Engineering: From Fundamentals to Applications. Tsinghua University Press, 2006, 610 pp.
37. Bassiuk M., & Basiuk V.A. Microscopía de barrido de efecto túnel: ojos y dedos para *nano*. *Mundo Nano*, 2010, 3:101-121.
38. de Feyter S., & de Schryver F.C. Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy. *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32: 139-150.
39. Möltgen H., Kleinermanns K., Jesorka A., Schaffner K., & Holzwarth A.R. Self-assembly of [Et₂]-bacteriochlorophyll cF on highly oriented pyrolytic graphite revealed by scanning tunneling microscopy. *Photochem. Photobiol.*, 2002, 75:619-626.
40. Bin Y., Gao Y., Xiang J., & Ren B. Immobilization of metallothionein on highly oriented pyrolytic graphite for biosensor design. *Surf. Int. Anal.*, 2009, 41:834-838.
41. Zhao, L., Liu, Z., Zu, Y., Zhou, Z. & Sun, T. Influence of Mg²⁺, Ni²⁺, and Cu²⁺ on DNA assembly on HOPG surfaces: Atomic force microscopy study. *Scanning*, 2011, 33:1-8.
42. Yang H., Fung S.Y., Pritzker M., & Chen P. Ionic-complementary peptide matrix for enzyme immobilization and biomolecular sensing. *Langmuir*, 2009, 25:7773-7777.
43. Popoff A., & Fichou D. Immobilization of paracetamol and benzocaine pro-drug derivatives as long-range self-organized monolayers on graphite. *Elsevier*, 2008, 63:153-158.
44. Radushkevich L.V., and Lukyanovich V.M. The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst. *Zh. Fiz. Khim.*, 1952, 26: 88-95.
45. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth*, 1976, 32:335-349.
46. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354:56-58.
47. Ebbesen TW, Ajayan PM. Large scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992, 358:220-221.
48. Liao H., Paratala B., Sitharaman B., & Wang Y. Applications of carbon nanotubes in biomedical studies. In: Biomedical Nanotechnology: Methods and Protocols. Sarah J. Hurst (Ed.). Springer Verlag, 2011, 726, 448 pp.
49. Daenen M., de Fouw R.D., Hamers B., Janssen P.G.A., Scouteden K., & Veld M.A.J. The Wondrous World of Carbon Nanotubes. Eindhoven University of Technology, 2003, 93 pp.

50. Merkoci A. Carbon nanotubes in analytical sciences. Review. *Microchim. Acta*, 2006, 152:157-174.
51. Zhang Y., Bai Y., & Yan B. Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. *Drug Discov. Today*, 2010, 15:428-435.
52. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Advanced Carbons Division. Synthesis of single-walled carbon nanotubes & ropes by the floating catalytic decomposition hydrocarbons. <<http://carbon.imr.ac.cn/carbonresearch/CNT/e-SWNT-CVD.htm>>. (Enero 2012).
53. Connexions. Carbon nanomaterials. Barron A. 2010. <<http://cnx.org/content/m22580/1.4/>> (Enero 2012).
54. Meyyappan M. (Ed.). Carbon Nanotubes: Science and Applications. CRC-Press, 2005, 304 pp.
55. Dresselhaus M.S., & Avouris P. Introduction to carbon materials research. In: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications. Dresselhaus M., Dresselhaus G., Avouris P. (Eds.). Springer-Verlag, 2001, 447 pp.
56. Humphrey W., Dalke A., & Schulten K. VMD - visual molecular dynamics. *J. Molec. Graphics*, 1996, 14:33-38.
57. Yari M., & Piri H. Carbon nanotubes: Chemistry principles and reactions: Review. *J. NanoStruc. Chem.*, 2010, 1:58-72.
58. Kumar M., & Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: Review on growth mechanism and mass production. *J. Nanosci. Nanotechn.*, 2010, 10:3739-3758.
59. Che G., Lakshmi B.B., Martin C.R., & Fisher E.R. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method. *Chem. Mater.*, 1998, 10:260-267.
60. Liu Z., Tabakman S., Welsher K., & Dai H. Carbon nanotubes in biology and medicine: *In vitro* and *in vivo* detection, imaging and drug delivery. *Nano Res.*, 2009, 2:85-120.
61. Delgado J.L., Herranz M.A., & Martín N. Nanoestructuras de carbono: Un nuevo desafío científico. *An. Quím.*, 2007, 103:5-13.
62. Chen R.J., Zhang Y.G., Wang D.W., & Dai H. Non-covalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123:3838-3839.
63. Nakayama-Ratchford N., Bangsaruntip S., Sun X.M., Welsher K., & Dai H. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes by fluorescein-polyethylene glycol: supramolecular conjugates with pH-dependent absorbance and fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129:2448-2449.
64. Rahman G.M.A., Guldi D.M., Campidelli S., & Prato M. Electronically interacting single wall carbon nanotube-porphyrin nano hybrids. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16:62-65.
65. Basiuk E.V., Basiuk V.A., Santiago P., & Puente-Lee I. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes with porphyrins: *Meso*-tetraphenylporphine and its transition metal complexes. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2008, 7:1530-1538.
66. Guldi D.M., Taieb H., Rahman G.M.A., Tagmatarchis N., & Prato M. Novel photoactive single-walled carbon nanotube-porphyrin polymer wraps: Efficient and longlived intracomplex charge separation. *Adv. Mater.*, 2005, 17:871-875.
67. Chen J., & Collier C. P. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with water-soluble porphyrins. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109:7605-7609.
68. Hasobe T., Fukuzumi S., & Kamat P.V. Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes. J- and H-aggregates to nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127:11884-11885.
69. Bassioui M., Alvarez-Zauco E., & Basiuk V.A. Self-assemblies of *meso*-tetraphenylporphine ligand on surfaces of highly oriented pyrolytic graphite and single-walled carbon nanotubes: Insights from scanning tunneling microscopy and molecular modeling. *J. Nanosci. Nanotechn.*, 2011, 11:5457-5468.
70. Kam N.W.S., Jessop T.C., Wender P.A., & Dai H. Nanotube molecular transporters: Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126:6850-6851.

71. Kam N.W.S., & Dai H. Carbon nanotubes as intracellular protein transporters: Generality and biological functionality. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127:6021-6026.
72. Barone P.W., Baik S., Heller D.A., & Strano M.S. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. *Nat. Mater.*, 2004, 4:86-92.
73. Feazell R.P., Nakayama-Ratchford N., Dai H., & Lippard S.J. Soluble single walled carbon nanotubes as longboat delivery systems for platinum(IV) anticancer drug design. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129:8438-8349.
74. Liu Z., Sun X., Nakayama N., & Dai H. Supramolecular chemistry on water-soluble carbon nanotubes for drug loading and delivery. *ACS Nano*, 2007, 1:50-56.
75. Kam N.W.S., O'Connell M., Wisdom J.A., & Dai H. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2005, 102:11600-11605.
76. Liu Z., Chen K., Davis C., Sherlock S., Cao Q., Chen X., & Dai H. Drug delivery with carbon nanotubes for in vivo cancer treatment. *Cancer Res.*, 2008, 68:6652-6660.
77. Pantarotto D., Partidos C., Hoebeke J., Brown F., Kramer E., & Briand J. Immunization with peptide-functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralizing antibody responses. *Chem. Biol.*, 2003, 10:961-966.
78. Pai P., Nair K., Jamade S., Shah R., Ekshinge V., & Jadhav N. Pharmaceutical applications of carbon tubes and nanohorns. *J. Curr. Pharm. Res.*, 2006, 1:11-15.
79. Zhang Z.H., Yang X.Y., Zhang Y., Zeng B., Wang Z.J., Zhu T.H., Roden R.B.S., Chen Y.S., & Yang R.C. *Clin. Cancer Res.*, 2006, 12:4933-4939.
80. Sirdeshmukh R., Teker K., & Panchapakesan B. Biological functionalization of carbon nanotubes. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2004, 823:W4.1.1-W4.1.6.
81. Chen R.J., Bangsaruntip S., Drouvalakis K.A., Kam N.W.S., Shim M., Li Y., Kim W., Utz P.J., & Dai H. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2003, 100:4984-4989.
82. Wang J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis*, 2005, 17:7-14.
83. Xu J.Z., Zhu J.J., Wu Q., Hu Z., Chen H.Y. An amperometric biosensor based on the coimmobilization of horseradish peroxidase and methylene blue on a carbon nanotubes modified electrode. *Electroanalysis*, 2003, 15:219-224.
84. Sitharaman B., Kissell K. R., Hartman K. B., Tran L. A., Baikalov A., Rusakova I., Sun Y., Khant H.A., Ludtke S.J., Chiu W., Laus S., Toth E., Helm L., Merbach A.E., & Wilson L.J. Superparamagnetic gadonanotubes are high-performance MRI contrast agents. *Chem. Commun.*, 2005, 31:3915-3917.
85. Ou Z., Wu B., Xing D., Zhou F., Wang H., & Tang Y. Functional single-walled carbon nanotubes based on an integrin $\alpha\beta 3$ monoclonal antibody for highly efficient cancer cell targeting. *Nanotechnology*, 2009, 20:105102-105109.
86. Sitharaman B., Shi X., Tran L.A., Spicer P.P., Rusakova I., Wilson L.J., & Mikos A.G. Injectable *in situ* cross-linkable nanocomposites of biodegradable polymers and carbon nanostructures for bone tissue engineering. *J. Biomater. Sci. Polymer.*, 2007, 18:655-671.
87. Hirlekar R., Yamagar M., Garse H., & Vij M. Carbon nanotubes and its applications: A review. *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, 2009, 2:17-27.
88. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., & Smalley R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318:162-163.
89. Thakral S., & Mehta R.M. Fullerenes: an introduction and overview of their biological properties. *Ind. J. Pharm. Sci.*, 2006, 68:13-19.
90. Kharissova O.V., & Ortiz U. La estructura del fullereno C₆₀ y sus aplicaciones. *Ciencia UANL*, 2002, 4:475-479.
91. Partha R., & Conyers J.L. Biomedical applications of functionalized fullerene-based nanomaterials. *Int. J. Nanomed.*, 2009, 4:261-275.

92. Hirsch A., & Brettreich M. Fullerenes: Chemistry and Reactions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, 423 pp.
93. Lieber C.M., Chen C.C. Preparation of fullerene-based materials. *Sol. St. Phys.*, 1994, 48:109-148.
94. Da Ros T., Spalluto G., & Prato M. Biological applications of fullerene derivatives: A brief overview. *Croat. Chem. Acta*, 2001, 74:743-755.
95. Bakry R., Vallant R.M., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C.W., & Bonn G.K. Medicinal applications of fullerenes. *Int. J. Nanomed.*, 2007, 2:639-649.
96. Bolskar R.D., Benedetto A.F., Husebo L.O., Price R.E., Jackson E.F., Wallace S., Wilson L.J., & Alford J.M. First soluble M@C60 derivatives provide enhanced access to metallofullerenes and permit in vivo evaluation of Gd@C60[C(COOH)2]10 as a MRI contrast agent. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125:5471-5478.
97. Sitharaman B., Kissell K. R., Hartman K. B., Tran L. A., Baikalov A., Rusakova I., Sun Y., Khant H.A., Ludtke S.J., Chiu W., Laus S., Toth E., Helm L., Merbach A.E., & Wilson L.J. Superparamagnetic gadonanotubes are high-performance MRI contrast agents. *Chem. Commun.*, 2005, 31:3915-3917.
98. Yamakoshi Y., Umezawa N., Ryu A., Arakane K., Miyata N., Goda Y., Masumizu T., & Nagano T. Active oxygen species generated from photoexcited fullerene (C₆₀) as potential medicines: O₂ versus ¹O₂. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125:12803-12809.
99. Liu J., Ohta S., Sonoda A., Yamada M., Yamamoto M., Nitta N., Murata K., & Tabata Y. Preparation of PEG-conjugated fullerene containing Gd³⁺ ions for photodynamic therapy. *J. Cont. Rel.*, 2007, 117:104-110.
100. Mroz P., Pawlak A., Satti M., Lee H., Wharton T., Gali H., Sarna T., & Hamblin M.R. Functionalized fullerenes mediate photodynamic killing of cancer cells: Type I versus Type II photochemical mechanism. *Free Radic. Biol. Med.*, 2007, 43:711-719.
101. Gharbi N., Pressac M., Hadchouel M., Szwarc H., Wilson S.R., & Moussa F. [60]Fullerene is a powerful antioxidant in vivo with no acute or subacute toxicity. *Nano Lett.*, 2005, 5:2578-2585.
102. Monti D., Moretti L., Salvioli S., Straface E., Malorni W., Pellicciari R., Schettini G., Bisaglia M., Pincelli C., Fumelli C., Bonafè M., & Franceschi C. C₆₀ carboxyfullerene exerts a protective activity against oxidative stress-induced apoptosis in human peripheral blood mononuclear cells. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2000, 277:711-717.
103. Xiao L., Takada H., Gan X.H., & Miwa N. The water-soluble fullerene derivative 'Radical Sponge' exerts cytoprotective action against UVA irradiation but not visible-light-catalyzed cytotoxicity in human skin keratinocytes. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, 16:1590-1595.
104. Dugan L.L., Turetsky D.M., Du C., Lobner D., Wheeler M., Almlı C.R., Shen C.K.F., Luh T.Y., Choi D.W., & Lin T.S. Carboxyfullerenes as neuroprotective agents. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1997, 94:9434-9439.
105. Sijbesma R., Srdanov G., Wudl F., Castoro J.A., Wilkins C., Friedman S.H., DeCamp D.L., & Kenyon G.L. Synthesis of a fullerene derivative for the inhibition of HIV enzymes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115:6510-6512.
106. Marcorin G.L., Da Ros T., Castellano S., Stefancich G., Bonin I., Miertus S., & Prato M. Design and synthesis of novel [60]Fullerene derivatives as potential HIV aspartic protease inhibitors. *Org. Lett.*, 2000, 2:3955-3958.
107. Mashino T., Shimotohno K., Ikegami N., Nishikawa D., Okuda K., Takahashi K., Nakamura S., & Mochizuki M. Human immunodeficiency virus-reverse transcriptase inhibition and hepatitis C virus RNA-dependent RNA polymerase inhibition activities of fullerene derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005, 15:1107-1109.
108. Foley S., Crowley C., Smaihı M., Bonfils C., Erlanger B., Seta P., & Larroque C. Cellular localization of a water-soluble fullerene derivative. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2002, 294:116-119.
109. Isobe H., Nakanishi W., Tomita N., Jinno S., Okayama H., & Nakamura E. Nonviral gene delivery by tetraamino fullerene. *Mol. Pharm.*, 2006, 3:124-134.

110. Richmond R.C., & Gibson. Fullerene coated surfaces and uses thereof. U.J. US Patent 5, 310669, 1994.
111. Grausova L., Vacik J., Vorlicek V., Svorcik V., Slepicka P., Bilkova P., Vandrovцова M., Lisa V., & Bacakova L. Fullerene C₆₀ films of continuous and micropatterned morphology as substrates for adhesion and growth of bone cells. *Diamond Relat. Mater.*, 2009, 18:578-586.
112. Bacakova L., Grausova L., Vandrovцова M., Vacik J., Frazcek A., Blazewicz S., Kromka A., Vanecek M., Nesladek M., Svorcik V., & Kopecek M. Carbon nanoparticles as substrates for cell adhesion and growth. In: *Nanoparticles: New Research*. Lombardi S.L. (Ed.). Nova Science Publishers, Inc., 2008, 412 pp.
113. Vandrovцова M., Vacik J., Svorcik V., Slepicka P., Kasalkova N., Vorlicek V., Lavrentiev V., Vosecek V., Grausova L., Lisa V., & Bacakova L. Fullerene C₆₀ and hybrid C₆₀/Ti films as substrates for adhesion and growth of bone cells. *Phys. Stat. Sol.*, 2008, 205:2252-2261.
114. Lin L.H., & Shij J. S. Immobilized fullerene C₆₀-enzyme-based electrochemical glucose sensor. *J. Chi. Chem. Soc.*, 2011, 58:228-235.
115. Chou F.F., Chang H.W., Li T.L., & Shih J.S. Piezoelectric crystal/surface acoustic wave biosensors based on fullerene C₆₀ and enzymes/antibodies/proteins. *J. Iran. Chem. Soc.*, 2008, 5:1-15.
116. Vallant R.M., Szabo Z., Bachmann S., Bakry R., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Heigl N., Petter C., Huck C.W., & Bonn G.K. Development and application of C₆₀-fullerene bound silica for solid-phase extraction of biomolecules. *Anal. Chem.*, 2007, 79:8144-8153.
117. Prylutska S.V., Grynuk I.I., Matyshevska O.P., Golub A.A., Burlaka A.P., Prylutsky Yu.I., Ritter U., & Scharff P. Effects of photoexcited fullerene C₆₀-composites in normal and transformed cells. In: *Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Cataldo F., & Milani P. (Eds.) Springer, 2008, 408 pp.
118. Kral V., Kralova J., Kaplanek R., Briza T., & Martasek P. Quo vadis porphyrin chemistry? *Physiol. Res.*, 2006, 2:S3-S26.
119. Chakravarti R., Aulak K.S., Fox P.L., & Stuehr D.J. GAPDH regulates cellular heme insertion into inducible nitric oxide synthase. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, 107:18004-18009.
120. Salway J.G. *Metabolism at a Glance*. Wiley-Blackwell, 2004, 128 pp.
121. Heme synthesis chemical details. Heme biosynthesis diagram. 2011. <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Heme-Synthesis-Chemical-Details-NEW.svg>>. (Enero 2012).
122. Altamimi R. 2010. Synthesis and photophysical properties of porphyrin-containing supramolecular systems (Doctoral dissertation). The Graduate Faculty of The University of Akron, Chemistry. 160 pp.
123. Rothemund P. Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57:2010-2011.
124. Lindsey J.S., Hsu H.C., & Schreiman I.C. Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 4969-4970.
125. Lindsey J.S., Schreiman I.C., Hsu H.C., Kearney P.C., & Marguerettaz A.M.J. Rothemund and Adler-Longo reactions revisited: Synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *Org. Chem.*, 1987, 52:827-836.
126. Wijesekera T.P., & Dolphin D. Some preparations and properties of porphyrins. In: *Methods in Porphyrin Photosensitization*. Kessel D. (Ed.). Plenum Press, 1985, 352 pp.
127. Aratani N., Takagi A., Yanagawa Y., Matsumoto T., Kawai T., Yoon Z.S., Kim D., & Osuka A. Giant *meso-meso*-linked porphyrin arrays of micrometer molecular length and their fabrication. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11: 3389-3404.
128. Monti D., Nardis S., Stefanelli M., Paolesse R., Di Natale C., & D'Amico A. Porphyrin-based nanostructures for sensing applications. *J. Sensors*, 2009, 10 pp.
129. Elemans J.A.A.W., van Hameren R., Nolte R.J.M., & Rowan A.E. Molecular materials by self-assembly of porphyrins, phthalocyanines, and perylenes. *Adv. Mater.*, 2006, 18:1251-1266.
130. Socoteanu R., Boscencu R., Hirtopeanu A., Manda G., Sousa-Oliveira A., Ilie M., & Vieira-Ferreira L.F.. Trends in interdisciplinary studies revealing porphyrinic compounds multivalency

- towards biomedical application. In: Biomedical Engineering - from Theory to Applications. Fazel-Rezai R. (Ed.). InTech, 2011, 486 pp.
131. Manda G., Nechifor M.T., & Neagu T.M. Reactive oxygen species, cancer and anticancer therapies. *Curr. Chem. Biol.*, 2009, 3: 342-366.
 132. Ni Y. Metalloporphyrins and functional analogues as MRI contrast agents. *Curr. Med. Imag. Rev.*, 2008, 4:96-112.
 133. Brunner H., & Gruber N. Carboplatin-containing porphyrin-platinum complexes as cytotoxic and phototoxic antitumor agents. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357:4423-4451.
 134. Lin W., Peng D., Wang B., Long L., Guo C., & Yuan J. A model for light-triggered porphyrin anticancer prodrugs based on an o-nitrobenzyl photolabile group. *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 5:793-796.
 135. McCoy C.P., Rooney C., Edwards C.R., Jones D.S., & Gorman S.P. Light-triggered molecule-scale drug dosing devices. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129:9572-9573.
 136. Che C.M., Sun R.W., Yu W.Y., Ko C.B., Zhu N., & Sun H. Gold(III) porphyrins as a new class of anticancer drugs: Cytotoxicity, DNA binding and induction of apoptosis in human cervix epitheloid cancer cells. *Chem. Commun.*, 2003, 21:1718-1719.
 137. Biesaga M., Pyrzynska K., & Trojanowicz M. Porphyrins in analytical chemistry. A review. *Talanta*, 2000, 51:209-224.
 138. Wenwen T., Jianping L., & Huangxian J. Nanoassembly and biosensing of porphyrins. *Prog. Chem.*, 2011, 23:2113-2118.
 139. Atanasov P., Gamburgzev S., & Wilkins E. Needle-type glucose biosensors based on pyrolyzed cobalt-tetramethoxy-phenilporphyrin catalytic electrode. *Electroanalysis*, 1996, 8:158-164.
 140. Li X.H., Xie Z.H., Min H., Xian Y.Z., & Jin L.T. Amperometric biosensor based on immobilization acetylcholinesterase on manganese porphyrin nanoparticles for detection of trichlorfon with flow-injection analysis system. *Electroanalysis*, 2007, 19:2551-2557.
 141. Li, G. Heme protein-based electrochemical biosensors. In: Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials. Kadish K.M., Smith K.M., & Guillard R. (Eds.). World Scientific, 2010, 2440 pp.
 142. Binnig G., & Rohrer H. Scanning tunneling microscopy. *IBM J. Res. Dev.*, 1986, 30, 355-369.
 143. Whitman L.J. Tunneling microscopy and spectroscopy. In: Encyclopedia of Applied Physics. Trigg G.L. (Ed.). Springer-Verlag, 1998, 22, 14576 pp.
 144. Wiesendanger R., & Güntherodt H.J. (Eds.) Scanning Tunneling Microscopy III. Theory of STM and Related Scanning Probe Methods. Springer-Verlag, 1997, 402 pp.
 145. Otero R., Rosei F., & Besenbacher F. Scanning tunneling microscopy manipulation of complex organic molecules on solid surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2006, 57:497-525.
 146. JEOL JSPM-5200 Scanning Probe Microscope, Instructions, JEOL Ltd., Japan, 2003.
 147. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., & Baro A.M. WSxM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, 78: 013705-013713.
 148. Binnig G., Quate C.F., & Gerber C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56:930-933.
 149. Mozafari M.R., Reed C.J., Rostron C., & Hasirci V. A review of scanning probe microscopy investigations of liposome-DNA complexes. *J. Liposome Res.*, 2005, 15:93-107.
 150. Goodhew P.J., Humphreys F.J., & Beanland R. Electron Microscopy and Analysis. Taylor & Francis, London, 2001, 251 pp.
 151. Ruska E., & Knoll M. The magnetic collecting coil for fast electron beams. *Physics*, 1931, 12:389-400.
 152. Erni R. Aberration-Corrected Imaging in Transmission Electron Microscopy: An Introduction. Imperial College Press, 2010, 348 pp.
 153. Gabbott P. (Ed.) Principles and Applications of Thermal Analysis. John Wiley & Sons, 2008, 464 pp.

154. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications (Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry). Springer, 2001, 280 pp.
155. Raman C.V. A new radiation. *Indian J. Phys.*, 1928, 2:387-398.
156. Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation. Elsevier, 2011, 230 pp.
157. Atalla R.H., Agarwal U.P., & Bond J.S. Raman spectroscopy. In: Methods in Lignin Chemistry (Springer Series in Wood Science). Dence C.W., & Lin S.Y (Eds.). Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1992, 620 pp.
158. Stuart B. Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd., 2004, 224 pp.
159. Nadendla R.R. Molecular modeling: A powerful tool for drug design and molecular docking. *Resonance*, 2004, 9:51-60.
160. Young D.C. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. John Wiley & Sons, Inc., 2001, 408 pp.
161. Hehre W.J. A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. Wavefunction, Inc., 2003, 796 pp.
162. Delley B. An all-electron numerical method for solving the Local Density Functional for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92:508-517.
163. Banhart F., Kotakoski J., & Krasheninnikov A.V. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, 2011, 5:26-41.
164. Castro-Neto A.H., Guinea F., Peres N., Novoselov K., & Geim A. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81:109-162.
165. Pong W.T., Bendall J., & Durkan C. Observation of large-scale features on graphite by scanning tunnelling microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, 44:5443-5446.
166. Chang H., & Bard A.J. Observation and characterization by scanning tunneling microscopy of structures generated by cleaving highly oriented pyrolytic graphite. *Langmuir*, 1991, 7:1143-1153.
167. Xhie J., Sattler K., Ge M., & Venkateswaran N. Giant and supergiant lattices on graphite. *Phys. Rev. B*, 1993, 47:15835-15841.
168. Bassioui M., Alvarez-Zauco E., & Basiuk V.A. Theoretical analysis of the effect of surface defects on porphyrin adsorption and self-assembly on graphite. *J. Comp. Theor. Nanosci.*, 2011, *en prensa*.
169. Tierney H.L., Baber A.E., Sykes E.C.H., Akimov A., & Kolomeisky A.B. Dynamics of thioether molecular rotors: Effects of surface interactions and chain flexibility. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113:10913-10920.
170. Cervenka J., & Flipse C.F.J. The role of defects on the electronic structure of a graphite surface. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2007, 61:190-194.
171. Carpio A., Bonilla L.L., de Juan F., & Vozmediano M.A.H. Dislocations in graphene. *New J. Phys.*, 2008, 10:053021-053034.
172. Peres N.M.R., Guinea F., & Castro-Neto A.H. Electronic properties of disordered two-dimensional carbon. *Phys. Rev. B*, 2006, 73:125411-125434.
173. Pong W.T., & Durkan C. A review and outlook for an anomaly of scanning tunneling microscopy (STM): Superlattices on graphite. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, 38:R329-R355.
174. Martin D.S. The adsorption of aromatic acids onto the graphite basal surface. *Surf. Sci.*, 2003, 536:15-23.
175. Guo Q., Yin J., Yin F., Palmer R.E., Bampos N., & Sanders J.K.M. Liquid phase deposition of supramolecular monolayers of zinc porphyrin molecules on graphite. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003, 15:S3127-S3138.
176. Wang Z., Wan L., Zhou C., Fang X., Wang C., & Bai C. Study of β -amyloid adsorption and aggregation on graphite by STM and AFM. *Chin. Sci. Bull.*, 2003, 48:437-440.

177. Lee B., Chen Y., Duerr F., Mastrogiovanni D., Garfunkel E., Andrei E.Y., & Podzorov V. Modification of electronic properties of graphene with self-assembled monolayers. *Nano Lett.*, 2010, 10:2427-2432.
178. Kwon S., Vidic R., & Borguet E. The effect of surface chemical functional groups on the adsorption/desorption of a polar molecule, acetone, from a model carbonaceous surface, graphite. *Surf. Sci.*, 2003, 522:17-26.
179. Belin T., & Epron G. Characterization methods of carbon nanotubes. In: Chemistry of Carbon Nanotubes. V.A. Basiuk, & E.V. Basiuk (Eds.), American Scientific Publishers, 2008, 3: 327 pp.
180. Song O.K., Yoon M.J., Chang J.R., & Kim D. Comparative vibrational spectroscopic studies between nickel, zinc tetraphenylporphyrins and tetraphenylchlorins. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1989, 10:39-47.
181. Boffi A., Das T. K., della Longa S., Spagnuolo C., & Rousseau D.L. Pentacoordinate hemin derivatives in sodium dodecyl sulfate micelles: model systems for the assignment of the fifth ligand in ferric heme proteins. *Piophys J.*, 1999, 77:1143-1149.
182. Lasch P., & Kneipp J. Biomedical Vibrational Spectroscopy. Wiley & Sons, 2008, 385 pp.
183. Minaev B., & Lindgren. Vibration and fluorescence spectra of porphyrin- coredBis(methylol)-propionic acid dendrimers. *Sensors*, 2009, 9:1937-1966.
184. Central Connecticut State University, Department of Chemistry and Biochemistry. Infrared absorptions for representative functional groups. Gladovich N. 2007. <<http://www.chemistry.ccsu.edu/glagovich/teaching/316/ir/table.html>>. (Enero 2012).
185. Basiuk V.A. Interaction of porphine and its metal complexes with C60 fullerene: A DFT B3LYP/LANL2MB study. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 2005, 2:370-377.
186. Basiuk E.V., Basiuk V.A., Santiago P., & Puente-Lee I. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes with porphyrins: *meso*-Tetraphenylporphine and its transition metal complexes. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, 7:1530-1538.

Lista de publicaciones derivadas de la presente investigación

1. **Bassiouk M.**, Alvarez-Zauco E., & Basiuk V.A. Self-assemblies of *meso*-tetraphenylporphine ligand on surfaces of highly oriented pyrolytic graphite and single-walled carbon nanotubes: Insights from scanning tunneling microscopy and molecular modeling. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11:5457-5468.
2. **Bassiouk M.**, Alvarez-Zauco E., & Basiuk V.A. Theoretical analysis of the effect of surface defects on porphyrin adsorción and self-assembly on graphite. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2012, *en prensa* .
3. **Bassiouk M.**, & Basiuk V.A.. Microscopía de barrido de efecto túnel: Ojos y dedos para nano. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria de Nanociencia y Nanotecnología*, 2010, 3:101-121.

Self-Assemblies of *meso*-Tetraphenylporphine Ligand on Surfaces of Highly Oriented Pyrolytic Graphite and Single-Walled Carbon Nanotubes: Insights from Scanning Tunneling Microscopy and Molecular Modeling

Maria Bassioui^{1,*}, Edgar Álvarez-Zauco^{1,2}, and Vladimir A. Basiuk¹

¹Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico

²Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico

Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) - Central Información Científica y Humanística

The self-assembly of porphyrins into highly organized functional arrays supported on appropriate solid substrates is an area of research with multiple potential applications in the “bottom-up” approach to manufacturing. In order to analyze the self-assembly of *meso*-tetraphenylporphine (H₂TPP) on the surfaces of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and single-walled carbon nanotubes (SWNTs), we performed molecular mechanics modeling (by MM+ force field) and scanning tunneling microscopy (STM) imaging. Molecular modeling predicted an energetic preference of the H₂TPP molecules to adsorb in monolayers on the surfaces of graphite and SWNT sidewall, rather than their stacking or separation. On graphite, the most favorable arrays were predicted to be ribbons composed of interacting parallel chains of H₂TPP molecules. On the SWNT sidewall, the energetic preference pointed toward the formation of parallel and interacting long-period helices, resulting in an almost full coverage of the SWNT surface. These preferable arrays on both carbon materials assure the interaction of every porphyrin unit with as many neighbors as possible, thus lowering the potential energy of the adsorption complexes. STM imaging results are in good agreement with molecular modeling predictions. The formation of self-assembled ribbons was a frequently observed phenomenon on the HOPG surface, while on the SWNT surface a full coverage of the exposed portion of the sidewalls was observed, suggesting the formation of interacting long-period helices. A preferential adsorption of H₂TPP molecules near graphite topographic defects was also observed.

Keywords: Porphyrins, *meso*-Tetraphenylporphine, Single-Walled Carbon Nanotubes, Graphite, Scanning Tunneling Microscopy, Molecular Mechanics.

1. INTRODUCTION

Molecular self-assembly is the spontaneous arrangement of molecules without guidance or management from an outside source, a strategy frequently encountered in biological systems. Self-assembly is also referred to as a “bottom-up” manufacturing technique, owing to the fact that the desired structure is determined by the shape and properties of the molecules involved, as compared to the traditional “top-down” approach, where the final structure must be carved out from a larger block of matter.^{1,2} In the area of the fabrication of tailored field-responsive

nanomaterials, molecular sieves, sensors, catalysts, electronic and photonic devices,^{3–5} substituted porphyrins constitute very attractive building blocks, possessing an ample range of advantageous properties, such as a rigid planar geometry, high stability, intense electronic adsorption and emission, a small HOMO-LUMO energy gap, and flexible tunability of their optical and redox properties by appropriate metalation (see Ref. [6] and literature cited therein). Porphyrins are capable of self-assembly into functional arrays and versatile architectures with well-defined geometries.^{7–10} In self-assemblies, porphyrin units are held together by non-covalent interactions such as hydrophobic, van der Waals, hydrogen bonding, π - π stacking, etc.,¹¹ leading to the thermodynamically most

*Author to whom correspondence should be addressed.

stable structure though allowing the possibility of rearrangements and spontaneous self-repair.^{12, 13} Self-assembly of porphyrins is a dynamic and multifactorial process, the understanding of which is crucial for the achievement of the desired outcome.^{14, 15}

The use of such techniques as scanning tunneling microscopy (STM) gives unique insight at a molecular level of the mechanisms that rule the supramolecular ordering of molecules on the supports employed.¹⁵ An important remark is that the self-assembly of porphyrins requires the selection of suitable substrates for their deposition, manipulation, and characterization. For this purpose, highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) is the most popular substrate to work with under ambient conditions: it is electrically conductive, atomically flat, inert and is easy to clean,¹⁵ and its structure is ideal to establish non-covalent interactions with the porphyrin units. To the date there are several interesting reports of self-assembled monolayers (SAMs) of porphyrins on HOPG surface, visualized by STM imaging including highly symmetric tetraphenylporphines without¹⁶ and with substituents in *meso*-phenyl rings,^{17–19} asymmetric natural porphyrins such as [Et,Et]-bacteriochlorophyll c_F and metal protoporphyrin complexes.^{20, 21} Even though SAMs from diverse porphyrins have been obtained on HOPG and characterized in detail by STM, there are still important issues to address, such as the mechanisms of formation and growth of the arrays, starting from separated, non-interacting porphyrin molecules adsorbed on HOPG supports, owing to the high mobility of the porphyrin units until immobilized in well-formed monolayers.²¹ In a limited number of reports, single molecules of 5,10,15,20-tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphine (i.e., *meso*-tetraphenylporphine, H_2TPP hereafter) and [Et,Et]-bacteriochlorophyll c_F at the initial steps of their assembly on HOPG were observed as diffuse spots, without details of their shape,^{20, 22, 23} as well as linear chains^{20, 22} and rod-like assemblies,²⁴ representing intermediate steps toward the well-shaped porphyrin self-assembled arrays, giving some hint to their growth mechanisms.

The interest in the non-covalent interactions of porphyrins with carbon nanotubes (CNTs) originates from the possibility of use of CNTs as an additional support for porphyrin self-assemblies, as well as the functionalization of CNTs to improve their solubility and biocompatibility for biological applications. Also, combining both molecular species could result in the formation of nanohybrids with potential uses as chemical and biological sensors, donor-acceptor devices for electron transfer,^{25, 26} among many others. Though, contrary to the self-assembled arrays on HOPG, porphyrin-nanotube hybrids lack a detailed characterization by STM, with our two recent reports being of the few existing examples.^{22, 27} This can be attributed to the extremely high mobility of both components with respect to the support, probe and each other, which makes their STM imaging extremely complicated.

The gap between the existence of detailed STM images of well-formed porphyrin self-assemblies, and the lack of such data for initial and intermediate steps in their formation, as well as the need for information on the self-assemblies of porphyrin molecules on carbon nanotubes, altogether comprise good motives to appeal to theoretical tools combined with further STM imaging attempts. To address this issue, in the present report we studied the porphyrin interactions with the surfaces of HOPG and single-walled carbon nanotubes (SWNTs). Previously,²² we have analyzed the initial steps in self-assembly of Co(II) complex of H_2TPP (CoTPP) molecules on HOPG surface where we reported that such steps involve the dimerization followed by the elongation into chains of CoTPP molecules and the final formation of ribbons similar to those reported in the present study. We also analyzed the interaction of CoTPP molecules with SWNT sidewalls, observing the formation of helical adsorption complexes of short periodicity. The samples were prepared by deposition of CoTPP solution on an HOPG support with previously deposited SWNTs. The purpose of the present study was to assess the adsorption of a different *meso*-tetraphenylporphine, namely free ligand H_2TPP , onto HOPG and SWNT surfaces, and achieving STM images with better resolution by using a more sophisticated STM equipment. In addition, the purpose was to perform a more detailed study of the interaction between H_2TPP and SWNTs, employing a different sample preparation technique, consisting mainly in having both molecular species together in the same solution previous to deposition in order to increase the possibilities of interaction.

2. MATERIALS AND METHODS

We employed SWNTs obtained by arc-discharge process (95% + purity, diameter 1–1.2 nm and length of a few hundred nm) purchased from ILJIN Co., Inc., Korea. The free ligand *meso*-tetraphenylporphine H_2TPP was obtained from Strem Chemicals, Inc.

Scanning tunneling microscopy imaging was carried out under open-air conditions and a temperature of 17 °C on a JEOL JSPM-5200 instrument, using HOPG supports of ca. 5 × 5-mm and Pt/Ir wire probes of 0.25-mm diameter, both provided with the instrument. Prior to the deposition of SWNTs and porphyrins, the HOPG supports were cleaved in order to remove any impurities that could interfere with future analysis. For the porphyrin solution, approximately 1 mg of H_2TPP powder was dissolved in 1 ml of dichloromethane (CH_2Cl_2) and submitted to ultrasonic bath for 5 min. For the SWNTs suspension, 1 mg of SWNTs were added to 1 ml of CH_2Cl_2 and submitted to ultrasonic bath for 10 min. One drop of this suspension was deposited on a HOPG support for characterizing SWNTs in absence of porphyrin molecules. For analyzing the assemblies of porphyrins on SWNTs, 0.5 ml of the

porphyrin solution and 0.5 ml of the SWNT suspension were added together and ultrasonicated for another 10 min. The resulting solution was left still to stabilize for one hour. The deposition onto HOPG supports was performed by two techniques. The first was by placing one drop of the solution on the HOPG support and leaving it to dry overnight prior to STM analysis. The second was by spin-coating of the solution on the HOPG support at 500 r.p.m. for 99 s. For imaging assemblies of porphyrins on graphite, the deposition of the porphyrin solution on HOPG supports was performed by the same two techniques. STM analysis of the samples was carried out in constant current mode, with a sample bias voltage (V_{SB}) of 0.05 V and an initial tunneling current (I_T) of 1.01 nA, which was later varied according to the necessities. The JEOL WINSPM and Nanotec Electronica WSxM[®] Scanning Probe Microscopy software²⁸ was employed to analyze images acquired.

Theoretical analysis was performed using HyperChem version 8.0 software (Hypercube Inc.), with Polak-Ribiere gradient algorithm and a RMS gradient of 0.005 kcal $\text{Å}^{-1} \text{mol}^{-1}$. The force field employed was MM+. Formation energies for the adsorption complexes of porphyrins with SWNT and graphite models were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{\text{complex}} = E_{\text{complex}} - (E_C + nE_{\text{H}_2\text{TPP}})$$

where E is the corresponding absolute energy, C is the carbon material, being either SWNT or graphite, and n is the number of porphyrin molecules participating in the adsorption complex.

3. RESULTS AND DISCUSSION

For molecular mechanics modeling of the interactions of *meso*-tetraphenylporphine molecules with HOPG and SWNT surfaces MM+ force field was employed. This force field, according to our previous findings²² is the most suitable for modeling the molecular species involved. MM+ produces an ideal planar geometry for the graphite model as well as a straight SWNT, while the surface distortion produced by other force fields would imply the energetic inhomogeneity of the models. Also, MM+ is one of the force fields that give rise to the most realistic optimized geometry of H_2TPP in terms of the value of dihedral angles between C–C bonds of porphine and C_6H_5 rings. HOPG surface was simulated by a single graphene sheet model, owing to the increment in computational time when modeling several sheets of graphene. Also, since the adsorption of porphyrin molecules occurs on the outer layer of HOPG, there is no real necessity in modeling more than one sheet of graphene. After MM+ geometry optimization, the graphene sheet constructed had a size of 9.44×4.05 nm. The SWNT model employed was a closed end zigzag (15, 0) nanotube, of 8.21×1.16 nm after geometry optimization. The adsorption and nanoassembly

of H_2TPP on graphite and SWNT surfaces was studied by calculating and comparing the formation energies for different possible arrangements of a variable number of porphyrin molecules on each carbon material.

For adsorption of H_2TPP molecules on graphite, complexes with up to eight H_2TPP molecules were analyzed. For one H_2TPP molecule, the adsorption energy was of 49.04 kcal mol^{-1} . For two H_2TPP molecules (Fig. 1), there are five different possibilities of array on the graphene sheet: remaining separated from each other (Fig. 1(a)), lined-up flat in close proximity and interacting through π -stacking between their C_6H_5 rings either slightly displaced (Fig. 1(b)) or with the C_6H_5 rings meeting front to front (Fig. 1(c)), and stacking either both molecules aligned in the same position (Fig. 1(d)) or in a crossed manner (Fig. 1(e)). The formation energies for these four adsorption complexes were -98.02 , -104.91 , -100.91 , -90.68 and -89.8 kcal mol^{-1} , respectively, being the laying in close proximity and interacting significantly the most energetically favored arrangement. This suggests the energetic preference of self-assemblies of H_2TPP molecules toward the formation of monolayers of interacting molecules, rather than their scattering or stacking on the graphite surface.

A third H_2TPP molecule can be added to the most energetically favored complex, so that a monolayer of three interacting molecules is obtained. This results in three possibilities of arrangement (Fig. 2): the molecules can be lined in a chain-like manner (Fig. 2(a)), or forming a right (Fig. 2(b)) or an open-angle (Fig. 2(c)) on the graphene

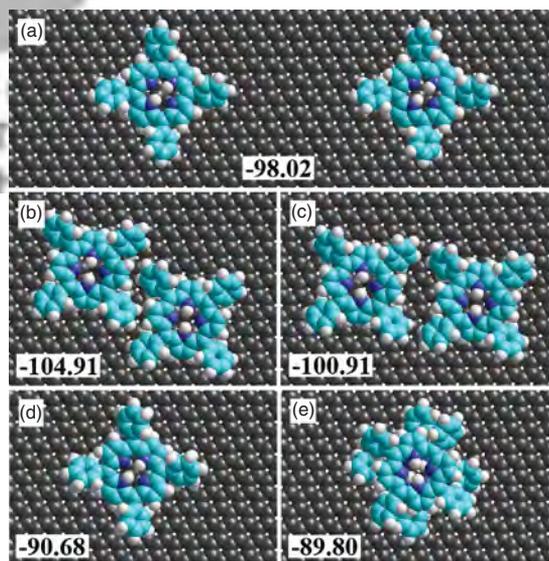


Fig. 1. Five possibilities for an array of two H_2TPP molecules on the graphene sheet: remaining separated from each other (a); laying flat and interacting through π -stacking between their C_6H_5 rings either slightly displaced (b) or with C_6H_5 rings meeting front to front (c); and stacking with both molecules aligned in the same position (d) or in a crossed manner (e). Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol^{-1} .

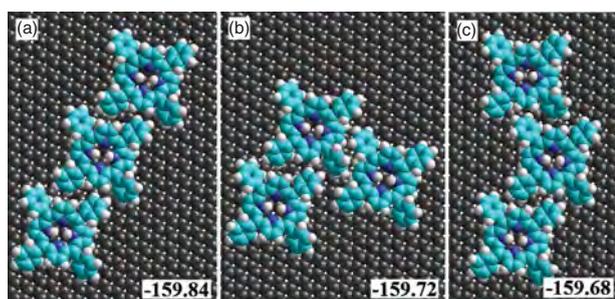


Fig. 2. Three possibilities for an array of three interacting H_2TPP molecules on the graphene sheet: lined-up forming a chain (a), forming a right-angle (b) or an open-angle (c). Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol^{-1} .

sheet, with formation energies of -159.84 , -159.72 and $-159.68 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The three arrangements are almost isoenergetic, with a slightly lesser preference toward the formation of an open-angle. Though, if considering a more complex array consisting of more than three H_2TPP molecules, both the lined-up and the right-angle arrays can lead toward the formation of a self-assembled monolayer with a regular periodicity and the closest possible packing of the molecules involved, ensuring that each molecule would interact with eight neighbors. Meanwhile, the formation of an open-angle would imply an important degree of spacing between contiguous molecules and each H_2TPP molecule would only have five direct neighbors, an option very unlikely to occur in reality considering the high tendency toward intermolecular association of these molecular species. For a system of four H_2TPP molecules adsorbed on the graphene sheet, three geometries were constructed, as shown on Figure 3. A fourth H_2TPP molecule can be added at the end of the three lined-up molecules resulting in a chain (Fig. 3(a)), with a formation energy of $-214.34 \text{ kcal mol}^{-1}$. The fourth molecule can also be added in the middle of the chain of three resulting in a T-shaped array (Fig. 3(b)), with a formation energy of $-216.35 \text{ kcal mol}^{-1}$. Finally, four H_2TPP molecules can be arranged in two rows of two H_2TPP molecules each, representing two interacting chains (Fig. 3(c)), with a formation energy of $-221.88 \text{ kcal mol}^{-1}$. The latter array proved

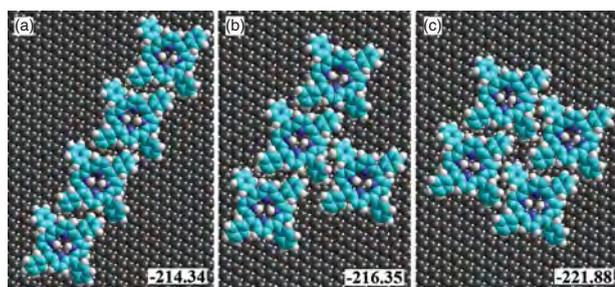


Fig. 3. Three possibilities for an array of four interacting H_2TPP molecules on the graphene sheet: lined-up forming a chain (a); arranged in a T-shaped array (b) or in two rows of two molecules each (c). Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol^{-1} .

to have the lowest potential energy, while the two former arrays increased the energy by 7.54 y $5.53 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. This suggests that the most energetically favored geometry of assembly on the graphene sheet is the formation of interacting chains, which increases the possibility of interaction with as many neighboring molecules as possible. This is most likely the reason why there is no occurrence of isolated chains of H_2TPP molecules on the graphite surface on any of the samples analyzed, and being the simplest ribbons encountered those formed by two interacting chains.

To confirm the above suggestion, two additional adsorption complexes were constructed, consisting of eight H_2TPP molecules arranged in two chains of four molecules each (Fig. 4). In the first array, the chains were separated (Fig. 4(a)), and in the second one, the chains were lined-up in close proximity with each other and interacting on the graphene sheet (Fig. 4(b)). The formation energies were of $-430.44 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $-457.16 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, with a contribution of $-26.72 \text{ kcal mol}^{-1}$ by the interaction of both chains, confirming that this option is the most energetically favored. Altogether, these findings suggest an explanation, in terms of energetic preference, for the presence of long and wide porphyrin ribbons observed on the HOPG surface when STM imaging of the samples is performed. On the other hand, there might be another factor influencing the shape of adsorption complexes observed. It is well known that the HOPG surface, although atomically flat in an ideal case scenario, has the propensity to present certain irregularities, frequently referred to as topological defects, including cleavage steps, ridges, fibers, strands, folded-over flakes, broken graphite pieces, broken carbon particles, super-lattices, etc.²⁹ The presence of such topological defects on or beneath the superficial layer of HOPG may alter the original electronic structure of the layer where the porphyrins adsorb, and, although invisible to STM imaging, may result in the formation of sites of

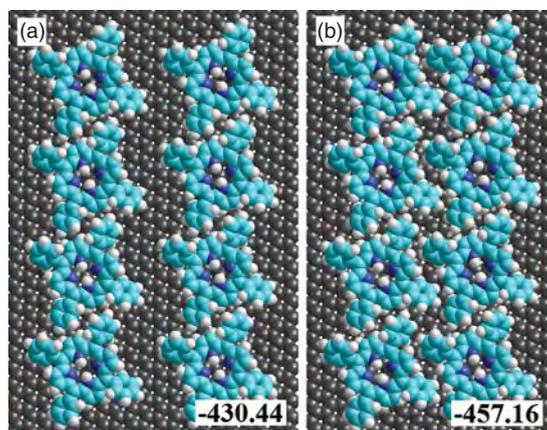


Fig. 4. Two possibilities for an array of two chains of four H_2TPP molecules on the graphene sheet: separated (a) or interacting (b). Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol^{-1} .

preferential adsorption for such molecules as porphyrins, and play a significant role in determining the growth of the self-assemblies. In this scenario, even though the energetic preference points to the formation of long and wide ribbons of H_2TPP molecules, a structural irregularity underneath the upper layer of the HOPG, e.g., a monoatomic step, could favor the growth of the ribbon along this defect, so that the width of the ribbon would be determined by the width of the defect itself. On the other hand, if the HOPG surface is regular and homogeneous, as it was considered for molecular modeling purposes, the formation of wide ribbons or SAMs is most likely to occur.

As to the adsorption complexes of H_2TPP molecules on SWNT surface, the following possibilities were analyzed. A single H_2TPP molecule can be adsorbed either on the SWNT tip or on its sidewall (Fig. 5). The adsorption on the tip (Fig. 5(a)) has a formation energy of $-39.36 \text{ kcal mol}^{-1}$, while the adsorption on the sidewall may occur in two different positions of the H_2TPP molecule: with the C_6H_5 rings open toward either the sides of the SWNT (Fig. 5(b)) or toward its tips (Fig. 5(c)) (obtained by rotating the former position by 90°), with respective formation energies of -56.91 and $-51.71 \text{ kcal mol}^{-1}$. Thus, the adsorption of a single H_2TPP molecule with its C_6H_5 rings open toward the sides of the SWNT is the most energetically favorable option. Also, compared to the position where the C_6H_5 rings are open toward the tips, this position of the H_2TPP molecule gives rise to a less distorted geometry of the porphine ring, representing a more realistic case. This finding is crucial to be considered when constructing adsorption complexes

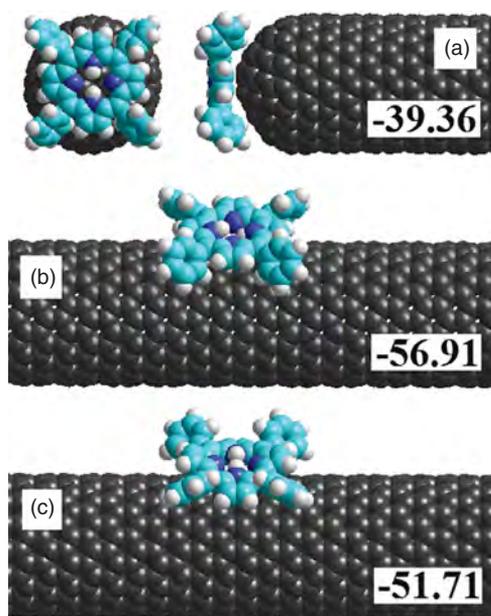


Fig. 5. Three cases of adsorption of a single H_2TPP molecule on the SWNT surface: on the tip (a); on the sidewall with the C_6H_5 ring open towards the sides (b) or toward the tips (c) of the SWNT. Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol^{-1} .

implicating more than one H_2TPP on the SWNT sidewall, in order to maintain this orientation for every porphyrin molecule involved.

As shown in Figure 6, two H_2TPP molecules can adsorb on the SWNT sidewall separated (Fig. 6(a)), and stacking either aligned (Fig. 6(b)) or in a crossed manner (Fig. 6(c)), similar to the case of the adsorption complexes on the graphene sheet, with formation energies of -113.63 , -98.02 and $-99.52 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. Two H_2TPP may also adsorb on the SWNT sidewall next to each other (Figs. 6(d–f)), lined-up with their C_6H_5 rings either meeting front to front (Fig. 6(d)), or slightly displaced and forming such arrays that if continuing adding more H_2TPP with the same pattern, it would result in helices of either long (Fig. 6(e)) or short (Fig. 6(f)) periodicities. The formation energies for these arrays of two H_2TPP molecules were of -116.76 , -121.74 and $-118.61 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. Thus, of all the possible arrangements for two H_2TPP molecules on the SWNT sidewall, the lowest potential energy was obtained for the helical array of long periodicity, followed by the helix of short periodicity, whilst the meeting of C_6H_5 rings front to front, the separation and stacking of the molecules turned out to be the least energetically favored options, so that these arrangements were not considered when modeling and analyzing more complex arrays.

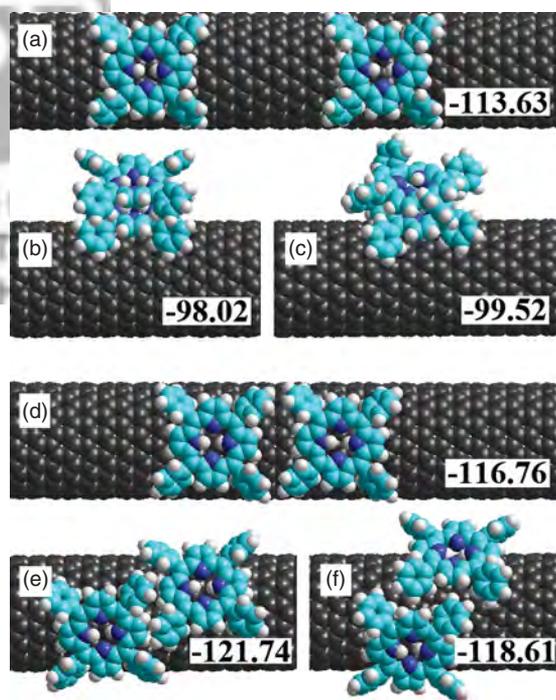


Fig. 6. Six possibilities of array for two H_2TPP molecules on the SWNT sidewall: separated from each other (a); stacking aligned (b) or crossed (c); laying on the SWNT surface and interacting with C_6H_5 rings either meeting front to front (d), or slightly displaced and tending toward the formation of helices of long (e) or short (f) periodicities. Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol^{-1} .

For the adsorption of three H_2TPP molecules on the SWNT sidewall, four possible arrays were analyzed, as shown on Figure 7. Similar to the case of the adsorption complexes on the graphene sheet, three H_2TPP molecules may be arranged forming a right-angle (Fig. 7(a)) or an open-angle (Fig. 7(b)), with corresponding formation energies of -185.30 and -185.09 kcal mol $^{-1}$, resulting almost isoenergetic. The formation of helical arrays of three H_2TPP molecules resulted in formation energies of -180.43 and -186.96 kcal mol $^{-1}$, for short (Fig. 7(c)) and long (Fig. 7(d)) periodicities, respectively. This suggests again that the most energetically favored option is the formation of helical arrays of long periodicity, followed by the arrangements in angles.

When adding a fourth H_2TPP molecule to the arrays of three, the arrangements obtained include the following (Fig. 8). If the fourth H_2TPP molecule is added to the helical arrays (Figs. 8(a, b)), the resulting formation energies are of -243.93 kcal mol $^{-1}$ for the short periodicity (Fig. 8(a)), and -253.03 kcal mol $^{-1}$ for the long periodicity (Fig. 8(b)). The fourth molecule can also be added to the right (Fig. 8(c)) and open-angle (Fig. 8(d)) arrays, resulting in formation energies of -255.36 and -249.78 kcal mol $^{-1}$, respectively. Thus, the least energetically favored arrays are the helix of short periodicity and

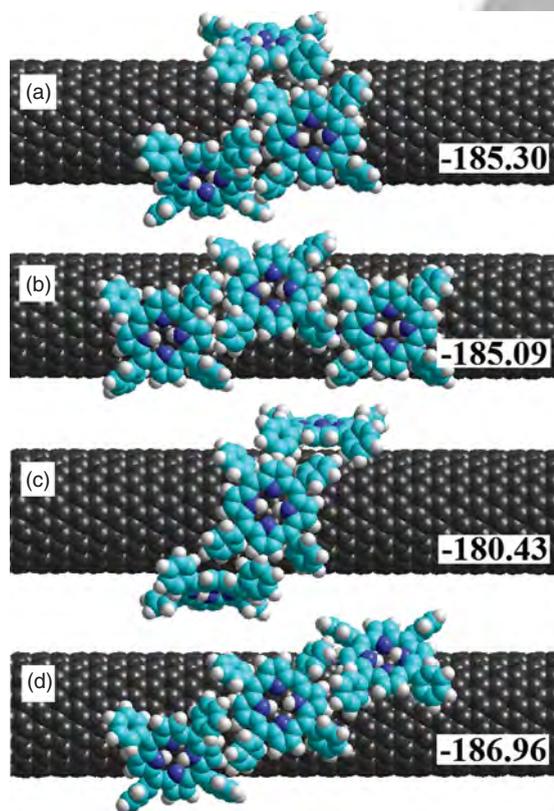


Fig. 7. Four possibilities of array for three interacting H_2TPP molecules on the SWNT sidewall: forming a right-angle (a); an open-angle (b); or helices of short (c) and long (d) periodicities. Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol $^{-1}$.

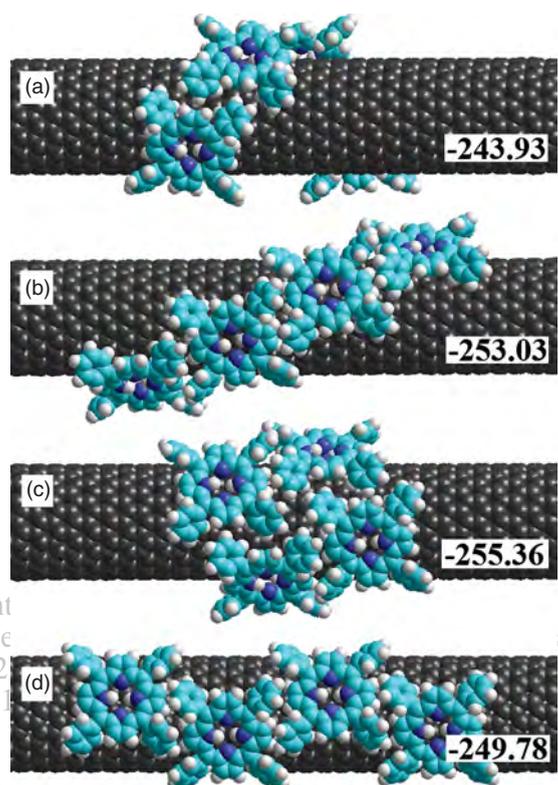


Fig. 8. Four possibilities of array for four interacting H_2TPP molecules on the SWNT sidewall: forming helices of short (a) and long (b) periodicities; a “two rows of two” array where the molecules are positioned at right-angles (c) or an open-angle array (d). Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol $^{-1}$.

the open-angle, whilst the lowest potential energy was obtained for the formation of a right-angle, followed by the helix of long periodicity. An interesting remark is that the right-angle array of four H_2TPP molecules may be also seen as a combination of two helices of long periodicity, each consisting of two molecules. Similar to the case of the “two rows of two” arrangement built on the graphene sheet model (Fig. 3(c)), this array, due to the compacting between the molecules, ensures the interaction of each H_2TPP molecule with as many neighbors as possible, so that the potential energy is lowered. In an STM image, the formation of such arrays would be evidenced by a full coverage of SWNT sidewalls with H_2TPP molecules, or at least of those portions of SWNTs not interacting with the HOPG surface.

Finally, adsorption complexes on the SWNT sidewall involving six H_2TPP molecules were analyzed. For this purpose, the helix of long periodicity (Fig. 9(a)) and the right-angle array (Fig. 9(b)) were contemplated for being the arrangements of lowest formation energy. A short periodicity helix was also modeled (Fig. 9(c)), for comparative purposes as the least energetically favored option for complexes involving three and four porphyrin molecules. The lowest formation energy once again was obtained for the right-angle array, with -391.49 kcal mol $^{-1}$, followed

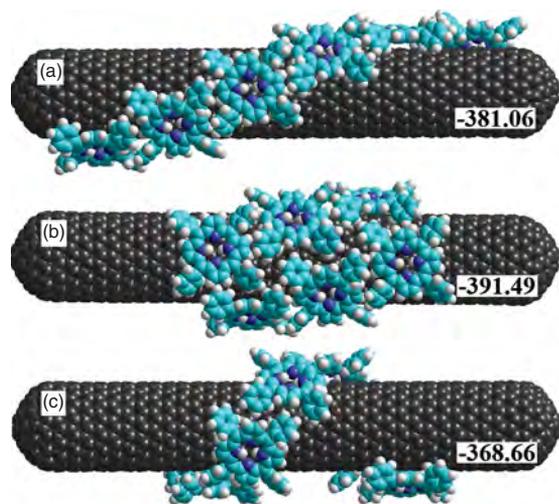


Fig. 9. Three possibilities of array for six interacting H_2TPP molecules on the SWNT sidewall: forming a helix of long periodicity (a); a right-angle array (b); and a helix of short periodicity (c). Geometries optimized with MM+ force field. Formation energies in kcal mol^{-1} .

by the long periodicity helix with de $-381.06 \text{ kcal mol}^{-1}$. The formation of a helix of short periodicity, as expected, was the least favored option, with formation energy of $-368.66 \text{ kcal mol}^{-1}$. These findings altogether confirm a significant energetic preference of H_2TPP molecules

toward forming arrays consisting of helices of long periodicity intercalated and interacting with each other, forming right-angles between each three molecules involved on the SWNT sidewall. This energetic preference becomes more accentuated as the number of molecules participating in the complexes increases. The fact that these arrangements have the lowest potential energy can be attributed to the regular and compact periodicity produced, providing an optimal interaction of each H_2TPP with every possible neighbor. The former type of arrays is followed by the preference to form isolated helices of long periodicity, whilst the helices of short periodicity, stacking, meeting of the C_6H_5 front to front and the separation of H_2TPP molecules prove to be the least energetically favored options.

When performing STM imaging of the samples prepared, the following was observed. As to the interaction of H_2TPP molecules with bare HOPG surface, the formation of self-assembled ribbons was a frequently observed phenomenon, similar to those reported by Scarselli et al.²⁴ The length of the ribbons observed was of several micrometers in all cases, the entire arrays exceeding the maximum scan range. One of these ribbons is shown on Figure 10. This ribbon at some sites measured approximately 8 to 10 nm in width, apparently consisting of about five rows of H_2TPP molecules (Fig. 10(a)), and at some other sites

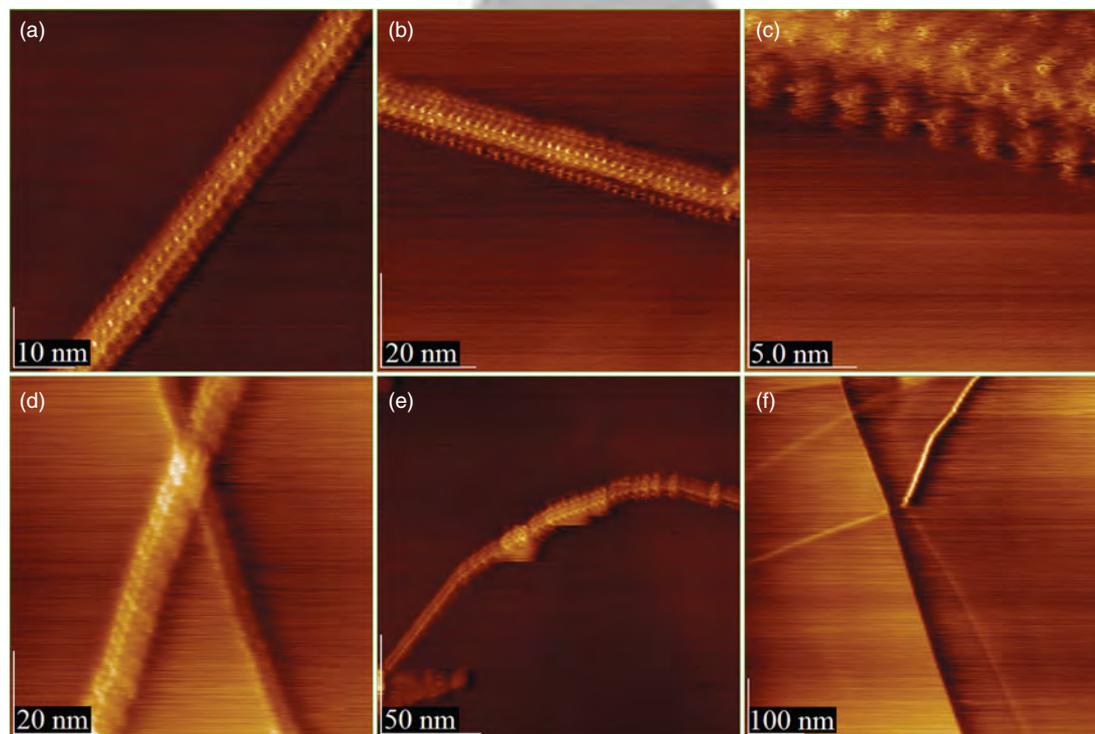


Fig. 10. STM topographic images of a self-assembled ribbon of H_2TPP molecules on HOPG surface: (a) a portion of the ribbon composed of apparently five rows ($I_T = 0.500 \text{ nA}$, $V_{SB} = 500 \text{ mV}$); (b) a portion composed of seven to eight rows of H_2TPP molecules ($I_T = 0.550 \text{ nA}$, $V_{SB} = 500 \text{ mV}$); (c) a close-up to the ribbon showing individual H_2TPP molecules with propeller-like shape ($I_T = 0.550 \text{ nA}$, $V_{SB} = 500 \text{ mV}$). The ribbon (d) crossed graphite topological defects without interruption ($I_T = 0.400 \text{ nA}$, $V_{SB} = 500 \text{ mV}$), (e) changed in periodicity when changing direction ($I_T = 0.440 \text{ nA}$, $V_{SB} = 500 \text{ mV}$), and (f) was originated near topological defects, suggesting a preferential adsorption of H_2TPP molecules at such sites ($I_T = 0.400 \text{ nA}$, $V_{SB} = 500 \text{ mV}$).

up to 15 nm and involving apparently seven or eight rows (Fig. 10(b)). Figure 10(c) shows a close-up to the ribbon, where individual porphyrins are visible as bright spots with regular periodicity along the array. Here, especially along the outer row, individual H_2TPP molecules become visible, with the shape reminding that of a propeller. The approximate diameter of each H_2TPP molecule is 1.8 nm, while the distance between the centers of two neighboring molecules is of approximately 2 nm, a value consistent with the distance between the centers of two interacting H_2TPP molecules, according to the simulation results. When following the ribbon along the support surface, it was observed that this self-assembled array crossed over HOPG topological defects, such as graphite steps and fibers, without interruptions in its continuity, as shown on Figure 10(d). In several sites, where the ribbon was curved and changed its direction (which frequently occurred soon after crossing over a defect), a change in periodicity was observed, forming apparent “corrugations”, and recovering its shape after the curvature was resolved. An example of such a site is illustrated on Figure 10(e), where a corrugation occurs as the ribbon changes its direction. Unfortunately, it was not possible to obtain detailed close-up STM images, probably owing to the drastic change in the electronic structure at these sites. The fact that H_2TPP ribbons are able to cross topological defects on the outer layer of the HOPG remaining uninterrupted (as shown on Fig. 10(d)), it is conceivable that there might exist topological defects under the outer layer, and that such irregularities are serving as preferential sites for porphyrin adsorption. This assumption might also be supported by the fact that, even though it is more energetically favorable for H_2TPP molecules to form wide arrays leading to the formation of SAMs, the ribbons observed here are only 8 to 15 nm wide but several micrometers long, dimensions comparable to those of topological defects possible to encounter on graphite. For this matter, it is feasible to attribute the phenomenon of the ribbon “corrugations” to a yet occurring rearrangement of the H_2TPP molecules, possibly related to the change in curvature as following a defect that is serving as a preferential adsorption site, and causing a high mobility of the H_2TPP on the substrate (thus complicating the achievement of detailed images). Since the ribbons exceeded the maximum scan range, only one ribbon could be followed along the HOPG surface up to one of its ends. As shown on Figure 10(f), this end occurs at a site where two graphite fibers meet, and a graphite strand is also present nearby, which suggests that the resulting change in electronic structure of the substrate’s surface might be causing the formation of a site where the adsorption of H_2TPP molecules is more preferable than on a site free of defects. Thus, it is likely that the formation of ribbon-shaped self-assembled arrays, as those reported in this paper, begins with the preferential adsorption of a certain number of porphyrin molecules at

sites with an altered electronic structure. The growth of the array then continues by the association of porphyrin molecules into single chains, followed by the association of such chains into ribbons, a mechanism similar to that reported by Snitka et al.²³ for the growth of ribbons of $TPPS_4$ molecules on HOPG, and also in good agreement with our molecular modeling results discussed above. The growth of the ribbon may occur following some topological defects under the outer layer of the HOPG, determining its size and direction.

STM imaging of pristine SWNTs on HOPG surface showed the formation of bundles of carbon nanotubes. For example, Figure 11(a) shows the ending part of a large bundle, where SWNTs are found in a parallel orientation with each other, caused by the van der Waals interactions between their sidewalls. Figure 11(b) is a close-up to the side of another bundle formed on the HOPG surface, where several carbon nanotubes are protruding and can be distinguished separately, with a diameter of approximately 1.6 nm. It is evident that the surface of the SWNTs is smooth, and the ends are clearly distinguishable. An interesting case of pristine SWNTs on HOPG surface is shown on Figures 11(c, d). Figure 11(c) shows the middle section of a bundle of aligned SWNTs, with a single carbon nanotube laying on its surface. Figure 11(d) shows the exact same scanning area, where the single SWNT disappears from view. This phenomenon was caused by

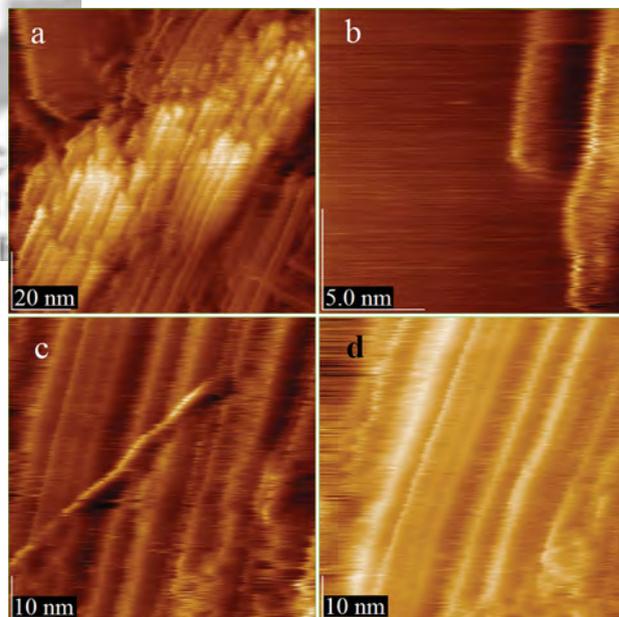


Fig. 11. STM topographic images of SWNTs on HOPG surface: (a) the ending part of a bundle with SWNTs aligned in parallel owing to van der Waals forces ($I_T = 0.300$ nA, $V_{SB} = 500$ mV); (b) two SWNTs protruding from a bundle, showing a flat surface ($I_T = 0.300$ nA, $V_{SB} = 500$ mV); (c) the middle section of a bundle with a single SWNT laying on top ($I_T = 0.310$ nA, $V_{SB} = 500$ mV) and (d) after a few scans the SWNT is swept away by a strong tip-sample interaction ($I_T = 0.310$ nA, $V_{SB} = 500$ mV).

a strong sample-tip interaction, swiping away the SWNT, even though the tunneling current employed was as low as 0.310 nA. For this reason, STM images of pristine SWNTs on HOPG presented in this paper were obtained at tunneling currents ranging from 0.15 to 0.3 nA. At higher currents, the distortion of the images was significant due to the high mobility of SWNTs on the substrate. Lower currents, though, were not enough to produce satisfactory images either. This observation is important for subsequent STM imaging involving SWNTs.

As to STM imaging of the assemblies of H₂TPP molecules on the surface of SWNTs, samples prepared by drop casting and by spin-coating were analyzed. The samples prepared by drop casting exhibit an uneven distribution of the H₂TPP molecules on the HOPG surface; bare areas of the support as well as densely populated areas are present. Figures 12(a, b) show topographic STM images several areas where adsorption complexes can be observed as several elongated structures, with the shape and dimensions of SWNTs, uniformly covered with bright round spots, representing H₂TPP molecules adsorbed on their sidewalls. Another example of adsorption complexes is shown on Figures 12(c) and (d), topographic and current STM images, respectively. A close-up to the latter adsorption complexes is shown on Figure 12(e). When tracing a topographic profile along three of these adsorption complexes (Fig. 12(f)), three peaks of approximately 1.8 to

2 nm in height are observed. This very well corresponds to the sum of heights of both molecular species involved: the SWNTs analyzed measure 1 to 1.2 nm in diameter, while the H₂TPP molecules have an approximate height of 0.6 to 0.7 nm. The quality of the images obtained is not the optimal, owing to two main reasons. The first is the high mobility of porphyrin molecules on the SWNT sidewalls, which only allows them to be observed as diffuse spots when attempting high resolution STM imaging. The second reason is that the best in quality STM imaging of SWNTs was attained at tunneling currents as low as 0.15 to 0.3 nA, while for the H₂TPP molecules these were of ≥ 0.4 nA, which makes difficult to find a tunneling current suitable for both species together, resulting in distorted images. The coverage of SWNT sidewalls appears to be full, at least on the areas where the sidewalls are not contacting the HOPG surface. Correspondingly, the peak heights obtained from the topographic profile are close to the sum of the SWNT diameter and the height of a single H₂TPP molecule, so that most likely there is no H₂TPP coverage in those areas of the SWNT sidewalls involved in the adsorption onto the HOPG support. The distance between the centers of two contiguous H₂TPP molecules is of approximately 2 nm, suggesting the formation of an array similar to that of a right-angle (also viewed as the combination of several intercalated and interacting with each other helices of long periodicity), which was the most energetically favored

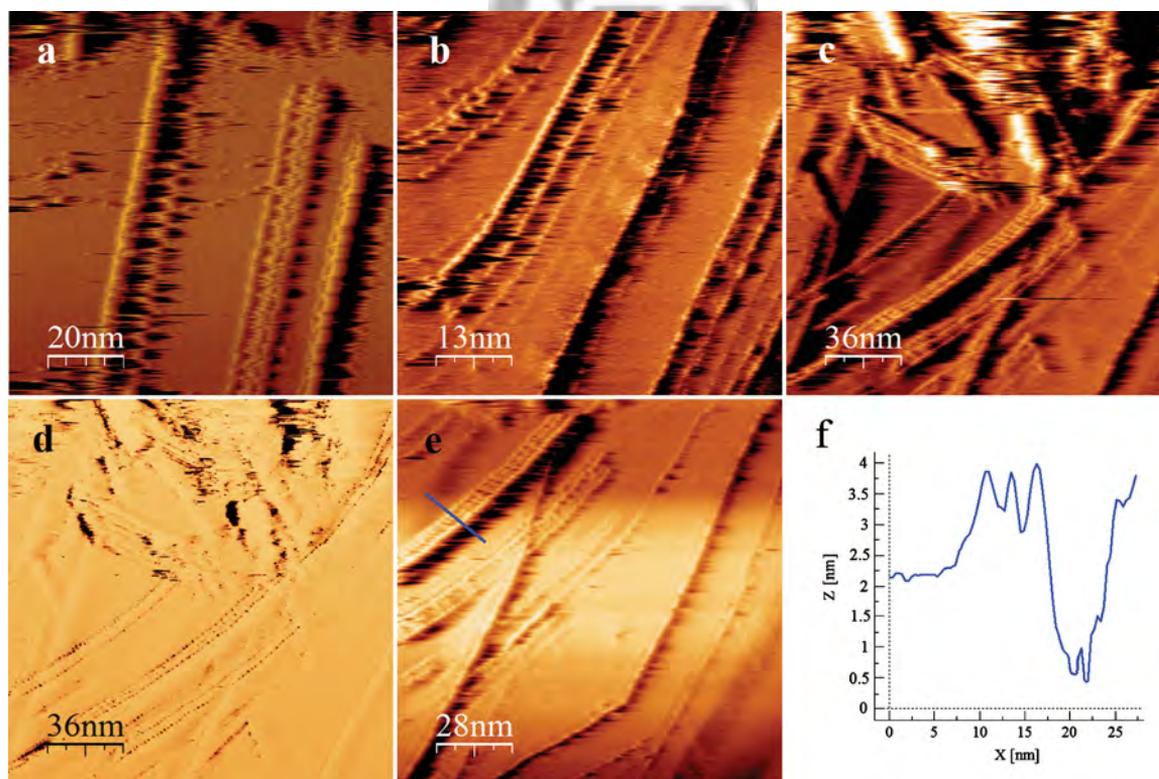


Fig. 12. Topographic (a–c) and current (d) STM images of adsorption complexes of H₂TPP molecules on SWNT sidewalls formed on samples prepared by drop-casting ($I_T = 0.300$ nA, $V_{SB} = 500$ mV), showing SWNT regularly covered in bright round spots; (e) close-up to one of the adsorption complexes ($I_T = 0.300$ nA, $V_{SB} = 500$ mV), and (f) topographic profile along a line crossing several adsorption complexes.

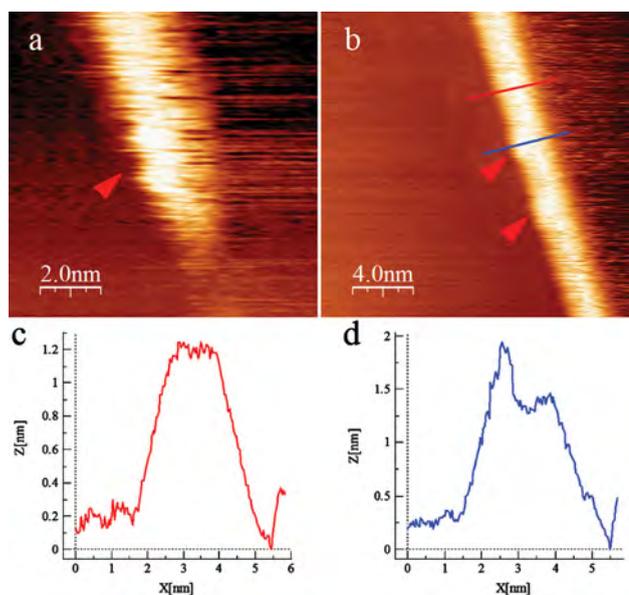


Fig. 13. Topographic STM images of H_2TPP molecules adsorbed on SWNT sidewalls from samples prepared by spin-coating: (a) a single H_2TPP molecule adsorbed near the tip of a SWNT observed as a diffuse bright spot ($I_T = 0.150$ nA, $V_{SB} = 500$ mV); (b) two separate H_2TPP molecules on the middle section of a SWNT sidewall, also observed as bright round spots ($I_T = 0.150$ nA, $V_{SB} = 500$ mV). Topographic profiles of a porphyrin-free portion of the SWNT sidewall (c) and of a site where a H_2TPP molecule is adsorbed (d).

arrangement according to the molecular modeling results. Also, there is an evident debundling effect, owing to the fact that the porphyrin molecules interfere with the van der Waals interactions between the sidewalls that would hold pristine SWNTs together. It is also possible that there is a stacking between the H_2TPP molecules adsorbed on neighboring SWNT sidewalls, which would explain why several of the observed adsorption complexes are very close together (especially those shown on Figs. 12(a, c–e)).

When imaging samples of H_2TPP and SWNTs prepared by spin-coating, the formation of only a few

adsorption complexes was observed, with presence of mainly separated species on the HOPG surface. To explain this phenomenon, it can be assumed that if the main part of the assemblies of H_2TPP on the sidewalls of SWNTs is established once the solution containing both is deposited on the HOPG support, then the spin-coating mechanism may cause a differential migration of the separate molecular species without giving enough time for the assemblies to complete their formation. This conception could explain such STM images as those shown on Figures 13(a, b). Figure 13(a) shows an ending portion of a SWNT, with a bright spot of approximately 2 nm in diameter, representing a single H_2TPP molecule adsorbed on its sidewall near the tip. Unfortunately, a topographic profile of this structure could not be obtained due to the distortion lines present on the entire STM image, which would be erroneously interpreted as real topography by the software employed. The tunneling current employed to visualize the SWNT shown here was of 0.15 nA, which impeded to distinguish clearly the shape of the H_2TPP molecule, so that it is only seen as a diffuse bright spot, reminding a propeller-like shape similar to that observed in the porphyrin ribbons. Figure 13(b) shows a similar case of two separate H_2TPP molecules on the SWNT sidewall. Here, the clarity of the image is far from the optimal, although topographic profiles (Figs. 13(c, d)) provide some useful insight. The topographic profile of a bare portion of the SWNT sidewall, shows a peak of 1 nm (Fig. 13(c)), corresponding to the diameter of a SWNT. The topography along the line traced over one of the H_2TPP molecules adsorbed on the SWNT sidewall (Fig. 13(d)), shows a main peak of 1 nm corresponding to the SWNT on which an additional peak can be distinguished, measuring approximately 0.7 nm in height and 2 nm in width; dimensions comparable to those of a H_2TPP molecule. From both cases described, it is evident that complex assemblies of H_2TPP on SWNT sidewalls were not able to form in samples prepared by spin-coating deposition. It is possible that the

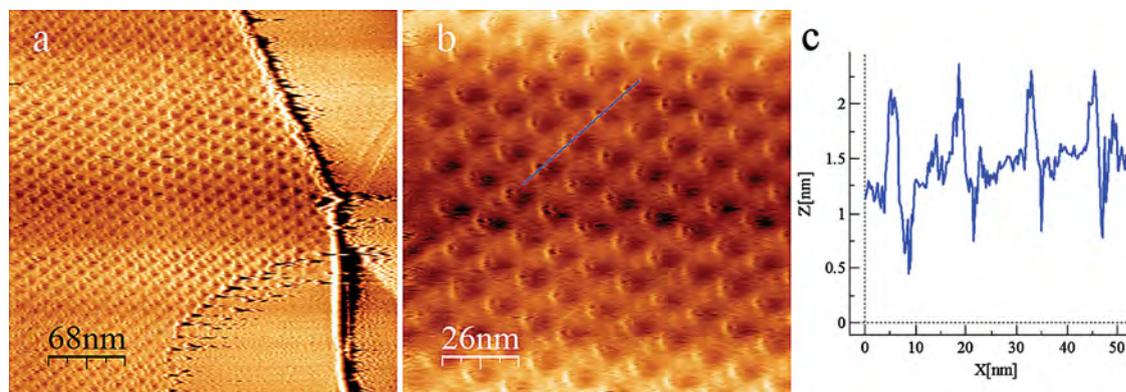


Fig. 14. Topographic STM images of (a) an extensive area of the HOPG covered in bright spots ($I_T = 0.600$ nA, $V_{SB} = 500$ mV); (b) close-up of this area, showing bright round spots with central depressions ($I_T = 0.600$ nA, $V_{SB} = 500$ mV). A topographic profile (c) shows peaks of a height characteristic of H_2TPP molecules although the large periodicity suggests a possible preferential adsorption on a graphite super-lattice rather than a common self-assembled array.

use of lower speeds of spinning could help resolving this problem in future analysis.

A very interesting phenomenon observed on one of the samples of H₂TPP and SWNTs prepared by spin-coating is illustrated on Figure 14(a), where a large area of the HOPG support is covered in bright spots. The periodicity of the spots is about 9 nm, a distance too large as to be representing a normal self-assembly of H₂TPP molecules, based on the interactions between their C₆H₅ rings. The fact that this area is surrounded by several topological defects on the HOPG surface, including what appears to be a graphite fiber and a grain boundary, could suggest that the structure here observed is a super-lattice, originated by displacements of the graphene sheets, covered with adsorbed H₂TPP molecules. At a close-up to this area, shown on Figure 14(b), the bright round spots become visible as round structures with central depressions. A topographic profile (Fig. 14(c)) across a line of neighboring spots shows peaks of 0.6 to 0.8 nm, each consistent with the height of a H₂TPP molecule. In 1993, Xhie et al.³⁰ observed the adsorption of Cu atoms onto β sites of super-lattices formed on HOPG, suggesting that super-lattices formed on graphite could serve as preferential adsorption sites for both atoms and clusters. Thus, we cannot rule out the possibility that the phenomenon here observed represents an array of H₂TPP molecules preferentially adsorbed on the cells of the super-lattice, so that the periodicity of this defect is defining the periodicity of the porphyrin array. Another possibility is that a SAM of H₂TPP molecules based on the interactions between their C₆H₅ rings is actually occurring, although only those molecules coinciding with the protruding sites of the super-lattice are visible. This option is also feasible since in the STM images shown on Figure 14(d) there are several dimmer spots observed between the brightest and protruding ones.

4. CONCLUSIONS

The molecular mechanics modeling here performed predicted a significant energetic preference of the H₂TPP molecules to adsorb in monolayers on the surfaces of graphite and SWNT sidewall, rather than stacking or remaining separated from each other. The most energetically favorable self-assembled monolayers on graphite turned out to occur as interacting parallel, rather than isolated, chains of H₂TPP molecules. On the SWNT sidewall, the most favorable option was the formation of parallel and interacting long-period helixes, where the H₂TPP molecules are positioned at right-angles. These energetically favored arrays assure the interaction of every porphyrin unit with the most neighboring molecules possible, thus lowering the energy of the arrays on both the graphite and SWNT surfaces.

The STM imaging of H₂TPP ligand on bare HOPG surface and the surface of SWNT deposited on HOPG are in

good agreement with the molecular modeling results. Self-assembled ribbons of H₂TPP molecules on the graphite surface were observed. The H₂TPP molecules adsorbed onto SWNT sidewalls were visualized as a series of bright round spots with a complete surface coverage and a regular periodicity, suggesting the formation of arrays similar to those of interacting long-period helixes. A preferential adsorption of porphyrin molecules near graphite topological defects was also observed.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM; grants DGAPA-IN103009 and -IN100610) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (grants CONACYT-U48863-R and -56420) is greatly appreciated. Edgar Álvarez-Zauco is thankful to PROFIP program of DGAPA UNAM for a postdoctoral fellowship. Maria Bassiouk thanks CONACyT for a M. Sc. fellowship:

References and Notes

1. S. Jasty, *Material Matters* 1, 3 (2006).
2. G. M. Whitesides and B. Grzybowski, *Science* 295, 2418 (2002).
3. D. Kim and A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* 37, 735 (2004).
4. P. D. W. Boyd and C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* 38, 235 (2005).
5. K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry, and S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.* 38, 283 (2005).
6. N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, Z. S. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, *Chem.-Eur. J.* 11, 3389 (2005).
7. C. Y. Liu, H. I. Pan, M. A. Fox, and A. J. Bard, *Science* 261, 897 (1993).
8. K. S. Suslick, N. A. Rakov, M. E. Kosak, and J. H. Chou, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 4, 407 (2000).
9. J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *Interface* 10, 28 (2001).
10. C. F. J. Faul and M. Antonietti, *Adv. Mater.* 15, 673 (2003).
11. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science* 254, 1312 (1991).
12. M. C. Lensen, J. A. A. W. Elemans, S. J. T. van Dingenen, J. W. Gerritsen, S. Speller, A. E. Rowan, and R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* 13, 7948 (2007).
13. J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte, and A. E. Rowan, *Adv. Mater.* 18, 1251 (2006).
14. A. Johannes, J. A. A. W. Elemans, M. C. Lensen, S. J. T. van Dingenen, J. W. Gerritsen, H. van Kempen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, and S. Speller, *AIP Conf. Proc.* 696, 508 (2003).
15. S. de Feyter and F. C. de Schryver, *Chem. Soc. Rev.* 32, 139 (2003).
16. M. Scarselli, P. Castrucci, D. Monti, and M. de Crescenzi, *Surface Sci.* 601, 5526 (2007).
17. H. Wang, C. Wang, Q. Zeng, S. Xu, S. Yin, B. Xu, and C. Bai, *Surf. Interface Anal.* 32, 266 (2001).
18. M. Linares, P. Iavicoli, K. Psychogyiopolou, D. Beljonne, S. de Feyter, D. B. Amabilino, and R. Lazzaroni, *Langmuir* 24, 9566 (2008).
19. S. B. Lei, C. Wang, S. X. Yin, H. N. Wang, F. Xi, H. W. Liu, B. Xu, L. J. Wan, and C. L. Bai, *J. Phys. Chem. B* 105, 10838 (2001).
20. H. Moltgen, K. Kleinermanns, A. Jesorka, K. Schaffner, and A. R. Holzwarth, *Photochem. Photobiol.* 75, 619 (2002).
21. N. J. Tao, G. Cardenas, F. Cunha, and Z. Shi, *Langmuir* 11, 4445 (1995).

22. V. A. Basiuk and M. Bassiouk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 259 (2008).
23. V. Snitka, M. Rackaitis, and R. Rodaite, *Sens. Actuators, B* **109**, 159 (2005).
24. M. Scarselli, G. Ercolani, P. Castrucci, D. Monti, G. Bussetti, M. Russo, C. Goletti, P. Chiaradia, R. Paolesse, and M. de Crescenzi, *Surface Sci.* **601**, 2607 (2007).
25. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, N. Tagmatarchisc, and M. Prato, *Chem. Commun.* 2038 (2005).
26. H. Murakami, T. Nomura, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 481 (2003).
27. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, P. Santiago, and I. Puente-Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 1530 (2007).
28. I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
29. H. Chang and A. J. Bard, *Langmuir* **7**, 1143 (1991).
30. J. Xhie, K. Sattler, M. Ge, and N. Venkateswaran, *Phys. Rev. B* **47**, 15835 (1993).

Received: 11 November 2009. Accepted: 5 January 2010.

Delivered by Ingenta to:
Universidad Nacional Autonoma de Mexico (UNAM) - Central Informacion Cientifica y Humanistica
IP : 132.248.29.219
Wed, 18 May 2011 21:29:15





Theoretical Analysis of the Effect of Surface Defects on Porphyrin Adsorption and Self-Assembly on Graphite

Maria Bassiouk¹, Edgar Álvarez-Zauco², and Vladimir A. Basiuk^{1,*}

¹Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico

²Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico

Previous scanning tunneling microscopy (STM) observations of porphyrin submonolayers deposited onto highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) repeatedly detected the formation of self-assembled porphyrin ribbons. An important observation was that these nano-sized ribbons were frequently found in contact with topological defects in graphite; in particular, this was the case of *meso*-tetraphenylporphine (H₂TPP), its nickel(II) and cobalt(II) complexes, and hemin. These STM results led us to suggest that the modification in the electronic structure of HOPG caused by the presence of topological (e.g., surface curvature) and oxidized defects, might result in the preferential adsorption of porphyrin molecules, therefore serving as the starting points or nucleation sites for the self-assembled ribbons. In order to support this possibility, we performed first-approach theoretical calculations with both molecular mechanical (MM + force field) and density functional theory (DFT; PWC/DN theoretical level) methods to simulate two different kinds of defects on the graphene surface, and analyze their effects on the adsorption of H₂TPP as a model porphyrin molecule.

Keywords: Porphyrins, Molecular Self-Assembly, Graphite, Defects, Molecular Mechanics, Density Functional Theory, Scanning Tunneling Microscopy.

1. INTRODUCTION

In the “bottom-up” approach to nanofabrication, the smaller and simpler components (i.e., atoms or molecules) are added up to produce larger and more complex materials or devices; consequently, the final desired structure is determined by the size, shape and properties of the components involved. In this approach, a central role is played by molecular self-assembly, defined as the spontaneous association of molecules into stable and well-defined arrays joined by non-covalent bonds.¹ Among a variety of molecules capable of self-assembly, porphyrins represent a particularly appealing example. To date, there have been multiple reports on porphyrin-based self-assembled nanostructures with diverse architectures, namely rods, rings, sheets, wires, and tubes (see Ref. [2] and literature cited therein). An important fact is that in self-assemblies, the porphyrin units are held together and immobilized on the substrate by means of non-covalent interactions (i.e., hydrophobic, van der Waals, hydrogen bonding, π - π stacking, solvophobic and surface effects); resulting in the formation of the most thermodynamically stable structure, at the same time capable of rearrangements and

self-repair.³ Besides, porphyrins exhibit several advantageous properties, including a rigid planar geometry, high stability, intense electronic adsorption and emission, a small HOMO–LUMO energy gap, and flexible tunability of their optical and redox properties by appropriate metalation (see Ref. [4] and literature cited therein). For the latter reasons, porphyrins comprise attractive building blocks for diverse applications, such as the fabrication of field-responsive nanomaterials with potential optoelectronic applications (e.g., energy transfer, optical communications, data storage and electro-optical signal processing), and chemo-responsive nanomaterials, for instance molecular sieves, catalysts and sensors,⁵ among others. In order to exploit many of the potential applications of porphyrins in nanofabrication, the selection of an adequate solid support for their deposition, manipulation and characterization plays a fundamental role. For this purpose, highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) has been widely employed: it is electrically conductive, atomically flat, inert and is easy to clean,⁶ with an electronic structure ideal to establish non-covalent interactions with porphyrin molecules while allowing them the sufficient mobility to find the most energetically favorable position. Another crucial challenge in porphyrin-based nanofabrication is to achieve detailed knowledge of the complex and dynamic process of

*Author to whom correspondence should be addressed.

self-assembly, and the factors engaged.⁷ Scanning tunneling microscopy (STM) has been one of the most powerful analytical tools available to characterize porphyrin self-assemblies on solid supports, and has greatly contributed to the understanding of intermolecular and substrate-molecule interactions.^{8,9} Up to date, there have been numerous interesting reports regarding well-formed and complex arrays such as self-assembled monolayers (SAMs) of porphyrins on HOPG surface, studied with detail and frequently with submolecular resolution by STM (see Ref. [9] and literature cited therein). However, due to the high mobility of scattered porphyrin molecules on the substrate until they are immobilized within well-formed monolayers,¹⁰ there is still a significant lack of STM images documenting the intermediate steps leading from separated, non-interacting porphyrin molecules, up to the formation of extensive SAMs. A greater amount of data on the intermediate steps would provide a more profound understanding of the entire process of porphyrin self-assembly, contributing to the possibility of directing it into a desired outcome.

To address this issue, we have recently¹¹ analyzed the intermediate steps of self-assembly of *meso*-tetraphenylporphyrine (H_2TPP) on the surface of HOPG, employing molecular mechanics modeling (by MM+force field) combined with STM imaging. Molecular modeling predicted an energetic preference of the H_2TPP molecules to form monolayered ribbon-shaped arrays composed of interacting parallel chains on graphite surface. STM imaging was consistent with the predictions, demonstrating the formation of self-assembled ribbons on the HOPG surface. An important observation was that these ribbons were frequently found adsorbed contacting graphite defects. Similarly, our recent STM imaging results (unpublished data) showed that self-assembled ribbons of NiTPP, CoTPP, and hemin porphyrins, also adsorb near defects of the HOPG surface. Figure 1 shows several STM images where blue arrows exemplify sites where the porphyrin self-assembled ribbons are interacting with different graphite surface defects.

It is a well known fact that the HOPG often presents structural defects, which may be intrinsic perturbations of the crystal architecture, for instance point defects

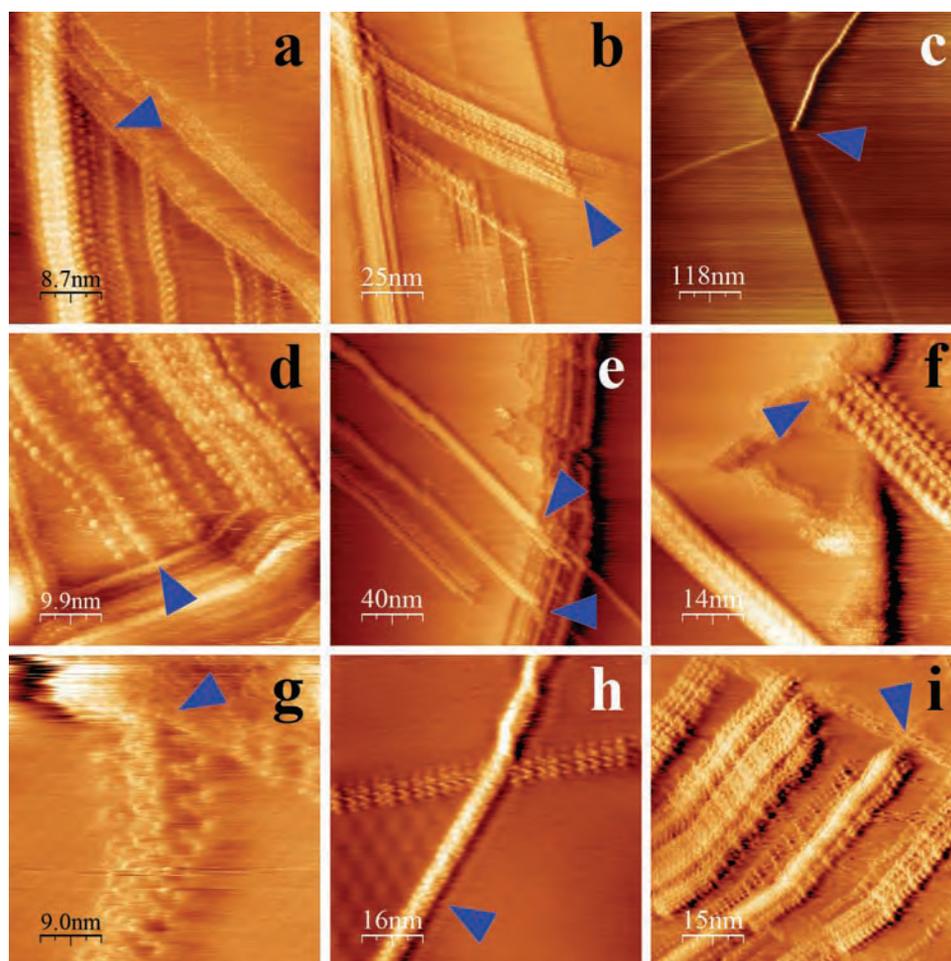


Fig. 1. Topographic STM images of self-assembled ribbons of porphyrins on HOPG surface: H_2TPP (a)–(c), NiTPP (d)–(f), CoTPP (g), (h) and hemin (i). The blue arrows exemplify sites where the ending parts of self-assembled ribbons are interacting with different graphite surface defects.

(Stone-Wales, single and multiple vacancies, adatoms, etc.), dislocations, edges, grain boundaries, inclusions and voids, to mention a few.^{12,13} Some other HOPG defects may originate upon its cleavage, for example steps, ridges, graphite strands, folded-over flakes and pieces, broken graphite pieces and broken carbon particles.¹⁴ In addition, some dislocations occurring during the graphite crystal growth or cleavage, may result in the formation of super-periodic hexagonal structures called superlattices.¹⁵ It has been shown that defects on the whole may significantly modify the electronic structure, and therefore the chemical, optical, magnetic, mechanical and other properties of graphene.^{12,13,16–20} The nanoscale defects in graphite may occur at or below the superficial graphene layer, whereas the defects in the subsuperficial layers can manifest in the change of the electronic structure of the topmost surface, modifying its density of states.¹⁵ For that matter, several studies have evidenced that graphite structural defects, for instance steps and edges, may serve as sites for the preferential adsorption of aromatic acids,²¹ zinc porphyrins,²² and in some cases even cause defect-mediated nucleation in self-assemblies of β -amyloid(1-42)(A β 42) into fibrils,²³ and alkylsilane into SAMs,²⁴ among other interesting examples. It has also been proposed that superlattices could also serve as preferential adsorption sites for both atoms and clusters, offering a way for preparing templates for the adsorption of external atoms or molecules.²⁵

Our STM imaging observations, together with the facts mentioned above, lead us to suggest that the modification in the electronic structure of HOPG caused by the presence of defects, might result in the preferential adsorption of porphyrin molecules, therefore serving as the starting points or nucleation sites for the self-assembled ribbons. In order to explore this possibility, we performed theoretical calculations with both molecular mechanical and quantum mechanical methods to simulate two different kinds of defects on the graphene surface, and analyze their effects on the adsorption of H₂TPP molecules.

2. MATERIALS AND METHODS

meso-Tetraphenylporphine (H₂TPP), and its metal(II) complexes NiTPP and CoTPP were obtained from Strem Chemicals, Inc. Hemin was purchased from Fluka (98% HPLC pure). The crystalline powders of H₂TPP, NiTPP, CoTPP and hemin were dissolved in dichloromethane (CH₂Cl₂), acetonitrile (CH₃CN), chloroform (CHCl₃) and acetone ((CH₃)₂CO), respectively, at variable concentrations ranging from 1 to 70 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Each solution was deposited by drop casting onto freshly cleaved HOPG support of ca. 5 \times 5 mm. STM imaging was carried out on a JEOL JSPM-5200 instrument, in constant current mode, under open-air conditions and a temperature of 17 $^{\circ}\text{C}$, using Pt/Ir wire probes of 0.25-mm diameter. The STM images were analyzed employing the Nanotec Electronica WS \times M[®] Scanning Probe Microscopy software.²⁶

Theoretical calculations were performed with both molecular mechanical and quantum mechanical methods (density functional theory, DFT). For molecular mechanics simulations we used HyperChem version 7.01 software (from Hypercube, Inc.), applying the MM+ force field with Polak-Ribiere gradient algorithm and a root mean square gradient of 0.005 kcal $\text{\AA}^{-1} \text{mol}^{-1}$. As a porphyrin model, we employed metal-free *meso*-tetraphenylporphine H₂TPP. The defective HOPG surface was simulated by a graphene sheet slightly curved at its middle (representing a feature caused by a subsuperficial step edge), obtained as will be discussed in Section 3. Also, as it will be discussed, since the graphene sheet geometry was frozen during the simulations, the energy values presented here correspond to the absolute energy (E) of the adsorbed H₂TPP.

All DFT results presented in this report were obtained by using the DMol3 numerical-based density-functional module implemented in the Materials Studio 3.2 package from Accelrys Inc.^{27–30} The DFT functional of choice was Perdew-Wang (PWC)³¹ local density approximation (LDA), since it proved to be the most adequate to describe the geometry and stability of porphyrin-fullerene C₆₀ complexes,^{32–35} which are quite similar systems in many regards. The PWC functional was used in conjunction with the double numerical basis set DN.³⁰

The potential energy surfaces typical for the topologically flat systems derived from graphene models are computationally challenging. To facilitate self-consistency field (SCF) convergence, a very useful methodology is to employ electron smearing, which creates an energy window around the Fermi level, and all the molecular orbitals inside this window are allowed to have fractional occupation numbers. In a strict protocol, after this broadening parameter helped to achieve the SCF convergence, it is then gradually reduced to zero, since the true self-consistency can only be achieved when the energy window width is set to zero, and correspondingly all the occupation numbers become integers.^{36,37} In our DFT calculations, SCF convergence was considerably facilitated by first setting the electron smearing value at the default value (in DMol3) of 0.005 Ha, then reducing it to 0.0001 Ha, and finally to zero (Fermi occupation). The purpose was not only to accelerate calculations, but also to verify our recent conclusion that only smearing values as small as 0.0001 Ha can guarantee precise and stable computation results (energies first of all).³⁸

The building of graphite models and defects will be explained in detail in the next section. Formation energies for the adsorption complexes of porphyrin with the graphite models were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{G_i+H_2TPP} = E_{G_i+H_2TPP} - (E_{G_i} + E_{H_2TPP})$$

where E is the corresponding absolute energy, and G_i is the graphite model.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As exemplified in Figure 1, our STM imaging experiments have shown that it is a common occurrence for self-assembled ribbons of porphyrins, particularly H₂TPP, NiTPP, CoTPP and hemin, to adsorb on HOPG in close association with surface defects. Several examples are presented in Figure 1, where arrows point to sites where the ending parts of self-assembled ribbons of H₂TPP (Figs. 1(a)–(c)), NiTPP (Figs. (d)–(f)), CoTPP (Figs. (g), (h)) and hemin (Fig. 1(i)) molecules are interacting with diverse graphite structural defects. These observations, together with numerous reports demonstrating that HOPG defects may serve as sites for the preferential adsorption and nucleation of diverse organic molecules (see above), lead us to consider that the modification in the electronic structure of HOPG caused by the presence of defects, might result in the preferential adsorption of porphyrin molecules, therefore serving as the starting points or nucleation sites for the self-assembled ribbons. To explore this consideration, we performed theoretical calculations with both molecular and quantum mechanical methods to simulate two different cases of defects on the graphene surface, and analyze their effects on the adsorption of H₂TPP molecules.

For molecular mechanics simulations we applied the MM+ force field. This force field produces an ideal planar geometry for the graphene sheet model, as well as the most realistic optimized geometry of H₂TPP in terms of the dihedral angles between C–C bonds of porphine and C₆H₅ rings.³⁹ A defective HOPG surface was simulated by a graphene sheet slightly curved at the middle, representing a structure that might have been caused by a subsuperficial step edge. The sheet employed in the simulations was obtained as following (summarized in Fig. 2(a)). First, the geometry of one long graphene sheet was optimized, resulting in a size of 6.1 × 2.4 nm (hereafter referred to as sheet A). Next, a similar graphene sheet was cut in approximately a half in a diagonal manner producing a zigzag edge (sheet B, hereafter), optimized, and stacked up on top of sheet A to give rise to a model simulating an HOPG step edge. In experimental conditions, in a real HOPG support, sheet A would remain straight due to the

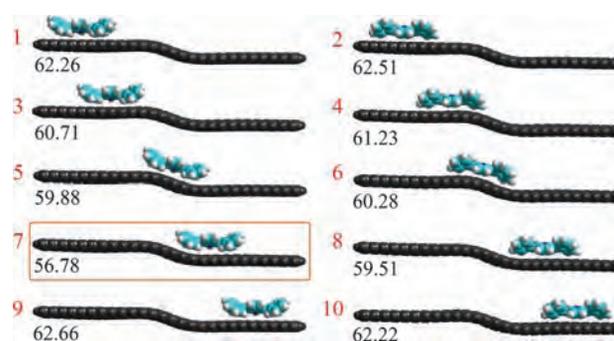


Fig. 3. Ten adsorption positions for an H₂TPP molecule on a curved graphene (sheet C). The positions modeled represent different proximities to the defect (symbolizing a subsuperficial step edge), on two levels of the sheet obtained, and with two different rotations with respect to the plane of the porphine. The corresponding absolute energies are expressed in kcal mol⁻¹. Position 7 (framed with a rectangle) turned out to be the most energetically favorable. All geometries were optimized with MM+ force field.

interaction with the lower graphene sheets; therefore to prevent it from bending during the geometry optimization of sheet B, sheet A was kept “frozen”. Subsequently, an additional long graphene sheet identical to sheet A (sheet C, hereafter) was added on top of the step edge model, and its geometry was optimized while keeping sheets A and B frozen. This resulted in a sheet C curved at its middle, representing a defective superficial graphene sheet that could have been originated due to a subsuperficial step edge in a real HOPG sample, or any other subsuperficial defect causing a change in the curvature on the outer layer. Similar features have been observed in several cases in STM images, as the one exemplified in Figure 2(b). Finally, sheets A and B were removed from the model, and only sheet C was utilized in simulating the adsorption of H₂TPP. Incidentally, since the adsorption of porphyrin molecules occurs on the outer layer of HOPG, there is no real necessity in modeling more than one sheet of graphene. The optimization of H₂TPP geometry by the MM+ force field, resulted in an absolute energy of 128.49 kcal mol⁻¹. The H₂TPP molecule was placed in ten different positions on sheet C (Fig. 3), and its geometry was optimized while

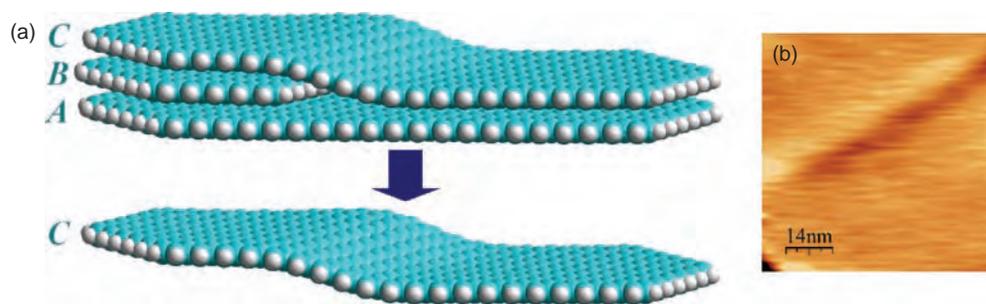


Fig. 2. (a) MM+ optimized geometry of the model employed to simulate a graphite subsuperficial step edge. Only graphene sheet C was used in simulating the adsorption of an H₂TPP molecule. Geometries optimized with MM+ force field. (b) Topographic STM image of an HOPG defect, possibly attributed to a subsuperficial step edge or a ridge, manifested as a change in the curvature of the topmost graphite layer.

Table I. Ten different adsorption positions for an H₂TPP molecule on a curved graphene sheet (see optimized geometries in Fig. 3). E is the absolute energy of each adsorption position. ΔE_7 is the energy relative to that of the most favorable position 7.

Position	E (kcal mol ⁻¹)	ΔE_7 (kcal mol ⁻¹)
1	62.26	5.48
2	62.51	5.73
3	60.71	3.93
4	61.23	4.45
5	59.88	3.1
6	60.28	3.5
7	56.78	0
8	59.51	2.73
9	62.66	5.88
10	62.22	5.44

keeping the graphene frozen in order to maintain the curvature previously acquired; consequently, the values making sense and presented here correspond to the absolute energy (E) of the adsorbed H₂TPP molecule, instead of relative or formation energies of adsorption complexes with the graphene sheet. Additionally, the energy relative to that of the most favorable position (position 7, as it will be discussed next) was calculated (ΔE_7), in order to make more evident the difference with all the less stable adsorption positions. The set of ten positions analyzed and the corresponding E values are presented in Figure 3. The E and ΔE_7 values are listed on Table I. The models comprised the H₂TPP molecule located on the upper level of the sheet away from the defect, near the defect, right on top of the defect, and on the lower level near the defect and away from it (represented in Fig. 3 as positions 1, 3, 5, 7 and 9, respectively). Then, the H₂TPP molecule was rotated by 90° with respect to its center, and all the same positions were repeated in the same order (shown in Fig. 3 as positions 2, 4, 6, 8 and 10, respectively). The energies obtained after the geometry optimization suggest that when the H₂TPP molecule is adsorbed on the upper level away from the defect, the energy is slightly elevated for both rotations (positions 1 and 2, with the corresponding energies of 62.26 and 62.51 kcal mol⁻¹). As the adsorbed molecule approaches the defect, the energy decreases for both rotations (positions 3 and 4, with energies of 60.71 and 61.23 kcal mol⁻¹, respectively), as well as when the H₂TPP molecule is positioned exactly on top of the site of changed curvature, also true for both rotations (positions 5 and 6, with energies of 59.88 and 60.28 kcal mol⁻¹, respectively). When the H₂TPP molecule descends to the lower level (position 7), the energy drops significantly to 56.79 kcal mol⁻¹, followed by the other rotation in the same location (position 8) which drops only slightly to 59.51 kcal mol⁻¹. As the porphyrin molecule moves farther away from the defect on the lower level of the curved graphene sheet, the energies are once again elevated for both rotations (positions 9 and 10, with the corresponding energies of 62.66 and 62.22 kcal mol⁻¹). Consequently, as a general tendency, the least stable adsorption position is when

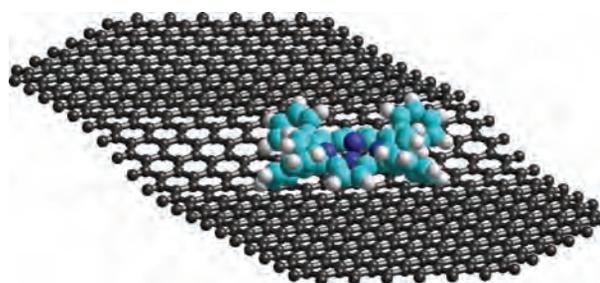


Fig. 4. A more detailed view of position 7 for an H₂TPP molecule adsorbed on a curved graphene sheet; the most energetically favorable from the ten positions modeled. It is evident how the C₆H₅ rings are establishing a more close contact with the curved graphene, very convenient for π -stacking. Geometry optimized with MM+ force field.

the H₂TPP molecule adsorbs farther away from the defect, but as approaching the defect or adsorbing upon it, the energy decreases, being the most notably low in position 7. In this latter position (illustrated in a more detailed view in Fig. 4), the porphine of the H₂TPP molecule lies flat on the surface, while the phenyl (C₆H₅) rings are oriented toward the bent site of the graphene sheet, resulting in a more efficient contact and therefore favoring non-covalent interactions with the support, i.e., van der Waals and π -stacking. Besides, structural defects on HOPG may result in a locally increased reactivity of the π -electron system.¹² Therefore, a change in the reactivity of the π -electron system could intensify the π -stacking between the two interacting species and cause a significantly stronger adsorption in the vicinity of defects. This altogether provides a possible explanation for the energetic preference toward the adsorption position 7. An interesting fact is that the adsorption position 8, where the H₂TPP molecule was located as well on the lower level near the defect, similarly to position 7 but rotated by 90°, did not turn out to be as energetically favorable (surpassing the energy of position 7 by 2.71 kcal mol⁻¹). This could be attributed to the angle at which the C₆H₅ rings meet the angle of graphene sheet along the defect, providing a less efficient contact between the interacting species than that in position 7, but a more efficient one than in all the remaining positions modeled (1–6, 9 and 10). The strong energetic preference of H₂TPP molecule to adsorb in a close proximity to the defect simulated, suggests that the self-assembly of porphyrins into ribbons on HOPG surface possibly initiates with a preferential adsorption of a few molecules in sites with a modified electronic structure caused by the presence of defects (either intrinsic or formed upon cleavage), corresponding to the nucleation of self-assembly. This initial step would be followed by the adsorption of additional porphyrin molecules, interacting with the first ones that absorbed onto or in proximity to surface defects, and representing a step of elongation of the self-assembled ribbon. The nucleation near defects and elongation into ribbons altogether would stand for intermediate steps of self-assembly of porphyrins.

On the other hand, one could assume that changes in the curvature of the topmost sheet might be comparatively caused by diverse structural defects, such as ridges or fibers on the graphite surface, subsuperficial dislocations or grain boundaries, or any other perturbation leading to a change in the planarity of the topmost layer of graphite where the porphyrin molecules adsorb. In this regard, an interesting observation is that, in some cases, the self-assembled ribbons can be found in parallel orientation to each other (as exemplified in Figs. 1(e) and (i), NiTPP and hemin, respectively). Accordingly to what we previously discussed, the occurrence of several parallel superficial or subsuperficial graphene intrinsic line defects is feasible, dislocations or grain boundaries for instance, that despite of being hardly visualized on the STM images, slightly modify the electronic structure causing the preferential adsorption of porphyrin ribbons. Another intriguing case is illustrated in Figure 1(h), where a self-assembled ribbon of CoTPP is adsorbed exactly coinciding with the border of a superlattice, suggesting a preferential adsorption. This might be caused either by the transition between the normal periodicity of HOPG and the modified periodicity (superperiodicity) of the superlattice, or by a possible presence of a grain boundary (frequently associated to these structures, but impossible to visualize due to the adsorbed ribbon). Both options could be serving as line-shaped sites for the preferential adsorption of the CoTPP ribbon.

All the above considerations by no means imply that we necessarily associate the adsorption of porphyrin molecules and the beginning of their self-assembly with graphite structural defects only. Incidentally, in some cases the ribbons were observed to cross surface defects, without neither interruption nor evident preferential adsorption.

The defects modeled in the DFT quantum mechanical simulations represent a case of multiple vacancies, resulting in the formation of a hole. In reality, the holes tend to produce dangling bonds, which normally become either passivated with hydrogen atoms¹² (unlikely under ambient measurement conditions), or with the formation of oxygen-containing functional groups⁴⁰ (more relevant the case of ambient atmosphere) that can either enhance or reduce the adsorption capacity of a carbonaceous surface, depending on the adsorbate.⁴¹ Our DFT calculations considered two possibilities regarding the location of the multiple vacancies: the topmost layer, and the subsuperficial layer of graphite. For comparison, we also modeled a double layer of intact (or pristine) graphite. All the models (Fig. 5) were based on a hexagonal graphene sheet (six aromatic rings on each side, with dangling bonds capped with hydrogen atoms). To simulate pristine (defect-free) graphite, the latter was duplicated (Figs. 5(a), (c)), and geometry optimization was run again; hereafter the model will be referred to as G_p . Since an exact chemical nature of oxidized graphite is unknown, but logically might contain ether, ester and carbonyl groups, all these functionalities were introduced approximately at the center of the

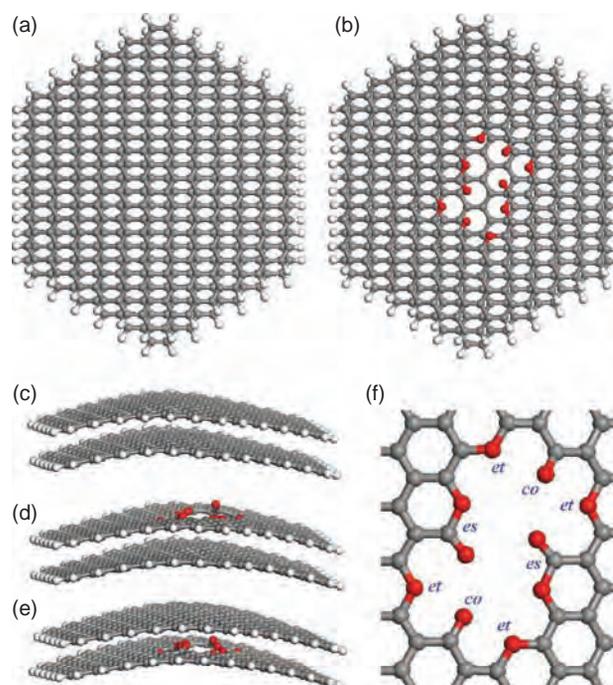


Fig. 5. Double-layer graphite models used in DFT calculations, whose geometries were optimized at the PWC/DN level of theory (Fermi occupation): (a) top and (c) side view of the pristine graphite model (G_p); (b) top and (d) side view of the model with oxidized defect in the top layer (G_{dt}); (e) side view of the model with oxidized defect in the bottom layer (G_{db}); (f) an amplified view of the oxidized defect, composed of four ether (et), two ester (es) and two carbonyl groups (co). Atom colors: grey, carbon; white, hydrogen; red, oxygen.

hexagonal graphene sheet model in the way explained in Figure 5(f). The resulting single oxidized sheet was stacked to the pristine graphene model.

At this point, we have to comment on a fortuitous result of geometry optimization of the single (both pristine and defect-containing) graphene sheet models. It turns out that their geometry optimization does not produce atomically flat structures, but instead the sheets bend to a significant degree as illustrated in Figures 5(c)–(e). We do not have a reasonable explanation for this distortion, and can only suppose that it results from the features of spherical atomic orbitals in DMol3. In our context, it brings a clear advantage since allows to spontaneously produce a convex model surface associated with many types of defects in graphite, without appealing to the freezing ‘tricks’ like the one employed in MM + simulations (Figs. 2–4).

Thus, the optimized G_p model for pristine graphite was not flat, similarly to the two oxidized defect-containing, two-layer models (Figs. 5(b), (d), (e)). The two-layer model with oxidized defect in the top layer (G_{dt} ; Figs. 5(b), (d)) and its counterpart with oxidized defect in the bottom layer (G_{db} ; Fig. 5(e)) were built by stacking the optimized defect-containing model onto the convex and concave surface, respectively, of the optimized pristine sheet; after that, the resulting two-layer models were optimized again.

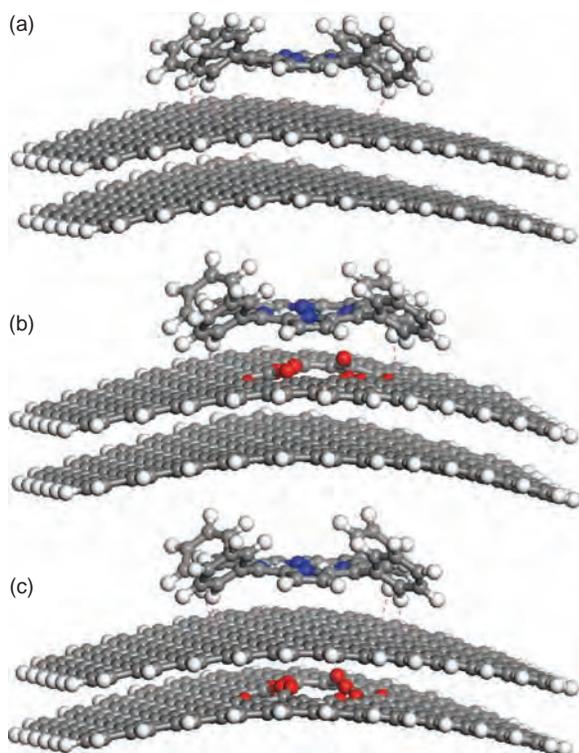


Fig. 6. Optimized structures of double-layer graphite models interacting with H_2TPP molecule on the convex surface: (a) $G_p + H_2TPP$; (b) $G_{dt} + H_2TPP$; (c) $G_{db} + H_2TPP$. The geometries were optimized at the PWC/DN level of theory (Fermi occupation). Close contacts shown (rose dashed lines) are 2.225–2.398 Å. Atom colors: grey, carbon; white, hydrogen; red, oxygen; blue, nitrogen.

To perform a comparative study of the interactions with H_2TPP , the latter molecule was always placed onto the convex side close to the center of graphene sheet. The final optimized structures (PWC/DN theoretical level, Fermi occupation) are shown in Figure 6, although the final optimization step was preceded by computations first with the electron smearing value of 0.005 Ha and then 0.0001 Ha. Setting up the latter value was shown to produce the results very close to those obtained with Fermi occupation for doxorubicin interacting with single-walled carbon nanotube models.³⁸ In the present case, we also checked the reproducibility of calculated parameters upon varying electron smearing. The detailed data, including total energies, HOMO, LUMO and HOMO–LUMO gap energies, as well as the formation energies of $G_p + H_2TPP$, $G_{dt} + H_2TPP$ and $G_{db} + H_2TPP$ complexes are presented in Table II. For all of them, the variations are more evident when the electron smearing was reduced from 0.005 to 0.0001 Ha, than when the value of 0.0001 Ha was changed to Fermi occupation. In particular, the energies ΔE of complex formation, which are of primary interest for the present study, behaved in the following way. For $G_p + H_2TPP$ complex, the highest value (i.e., lowest absolute value) of -41.72 kcal mol⁻¹ was obtained at 0.005-Ha smearing, whereas decreasing the latter to 0.0001 Ha resulted in lowering the energy to -66.52 kcal mol⁻¹, which is essentially the same as the one of -66.59 kcal mol⁻¹ obtained with Fermi occupation. On the contrary, the formation energies for $G_{dt} + H_2TPP$ and $G_{db} + H_2TPP$ complexes increased (i.e., absolute values

Table II. Total energies (E), HOMO, LUMO and HOMO–LUMO gap energies for H_2TPP , two-layer graphite models (G_p , G_{dt} and G_{db}) and their porphyrin complexes ($G_p + H_2TPP$, $G_{dt} + H_2TPP$ and $G_{db} + H_2TPP$), as well as formation energies (ΔE) of the complexes. The parameters were calculated at the PWC/DN theoretical level, with the electron smearing of 0.005, 0.0001 Ha or zero (Fermi occupation).

Model	Electron smearing (Ha)	E (Ha)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	HOMO energy (Ha)	LUMO energy (Ha)	HOMO–LUMO gap energy (Ha/eV)
H_2TPP	0.005	-1896.586884		-0.163751	-0.101694	0.062057/1.69
	0.0001	-1896.586785		-0.163751	-0.101764	0.061987/1.69
	0	-1896.586785		-0.163751	-0.101764	0.061987/1.69
G_p	0.005	-16362.600554		-0.141774	-0.126523	0.015251/0.42
	0.0001	-16362.591904		-0.142056	-0.126311	0.015745/0.43
	0	-16362.592075		-0.142104	-0.126302	0.015802/0.43
G_{dt}	0.005	-16429.250927		-0.140632	-0.128285	0.012347/0.34
	0.0001	-16429.239915		-0.140188	-0.128286	0.011902/0.32
	0	-16429.240032		-0.140188	-0.128242	0.011946/0.33
G_{db}	0.005	-16429.243351		-0.140538	-0.127527	0.013011/0.35
	0.0001	-16429.236139		-0.140641	-0.127206	0.013435/0.37
	0	-16429.236207		-0.140694	-0.127072	0.013622/0.37
$G_p + H_2TPP$	0.005	-18259.253918	-41.72	-0.140926	-0.125595	0.015331/0.42
	0.0001	-18259.284693	-66.52	-0.141483	-0.124599	0.016884/0.46
	0	-18259.284975	-66.59	-0.141465	-0.124675	0.016790/0.46
$G_{dt} + H_2TPP$	0.005	-18325.927843	-56.50	-0.139049	-0.126827	0.012222/0.33
	0.0001	-18325.914390	-55.02	-0.134701	-0.127936	0.006765/0.18
	0	-18325.914665	-55.12	-0.134758	-0.127883	0.006875/0.19
$G_{db} + H_2TPP$	0.005	-18325.935606	-66.12	-0.139541	-0.126159	0.013382/0.36
	0.0001	-18325.924395	-63.67	-0.139858	-0.126280	0.013578/0.37
	0	-18325.924631	-63.78	-0.139922	-0.126242	0.013680/0.37

decreased) when the smearing value was reduced from 0.005 to 0.0001 Ha, from -56.50 to -55.02 kcal mol $^{-1}$ and from -66.12 to -63.67 kcal mol $^{-1}$, respectively. And finally, when Fermi occupation was set up, the formation energies exhibited only insignificant decrease by ca. 0.1 kcal mol $^{-1}$ as compared to those calculated with 0.0001-Ha smearing.

When changing the smearing from 0.005 to 0.0001 Ha, the HOMO–LUMO gap energies increased by ca. 10% for $G_p + H_2TPP$ complex, decreased roughly by half for $G_{dt} + H_2TPP$, and remained almost unchanged for $G_{db} + H_2TPP$. At the same time, there was essentially no difference between the values of HOMO–LUMO gap calculated with the electron smearing of 0.0001 Ha and Fermi occupation. All the above results support our previous conclusion that 0.0001 Ha is the most appropriate smearing value which, on one hand, allows for saving the computational time, and on the other hand, provides the calculated parameters, closely approaching those obtained with realistic Fermi occupation.

By analyzing the most precise energies of complex formation obtained with Fermi occupation, one can say that the most favorable option for the adsorption of H_2TPP turns out to be onto pristine graphite model G_p (-66.59 kcal mol $^{-1}$). This option is followed by the H_2TPP adsorbed onto the model in which the oxidized defect is located in the bottom layer (G_{db} ; -63.67 kcal mol $^{-1}$). The least favorable adsorption position was found to be the oxidized defect located at the topmost graphite layer (G_{dt} ; -55.12 kcal mol $^{-1}$). This altogether suggests that, when an oxidized defect is present on the topmost layer of graphite, the modified electronic structure becomes less favorable to accommodate the H_2TPP molecule, and the highly efficient non-covalent interactions between the porphyrin system and the graphene sheet are notably weakened. Nevertheless, all these calculated energies of porphyrin complex formation are negative and very low (i.e., very high absolute values), and the adsorption process is highly thermodynamically favorable.

4. CONCLUSIONS

HOPG defects in general modify significantly its electronic structure, which may result in the formation of sites for the preferential adsorption of molecules like porphyrins, and therefore play a significant role in the growth of self-assemblies of these molecular species. Some structural defects may serve as the nucleation sites where the first porphyrin molecules adsorb, a step possibly followed by the elongation into architectures such as self-assembled ribbons. The nucleation near defects and elongation into ribbons would represent intermediate steps in porphyrin self-assembly. A detailed and thoroughly evidenced knowledge of these steps in the future may contribute to directing this process into a desired outcome.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM; grant DGAPA-IN100610), from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT, grant 127299), and from the Institute of Science and Technology of the Federal District Government (grant ICyTDF 333/2009) is greatly appreciated. The authors acknowledge DGSCA UNAM for computer resources. Maria Bassiouk is thankful to CONACyT for a Ph.D. fellowship.

References

1. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science* 254, 1312 (1991).
2. D. Monti, S. Nardis, M. Stefanelli, R. Paolesse, C. Di Natale, and A. D'Amico, *J. Sensors* (2009), Article ID 856053 (2009); doi:10.1155/2009/856053.
3. J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte, and A. E. Rowan, *Adv. Mater.* 18, 1251 (2006).
4. N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, Z. S. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, *Chem.-Eur. J.* 11, 3389 (2005).
5. K. S. Suslick, N. A. Rakov, M. E. Kosak, and J. H. Chou, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 4, 407 (2000).
6. S. de Feyter and F. C. de Schryver, *Chem. Soc. Rev.* 32, 139 (2003).
7. G. M. Whitesides and B. Grzybowski, *Science* 295, 2418 (2002).
8. C. M. Drain, A. Varotto, and I. Radivojevic, *Chem. Rev.* 109, 1630 (2009).
9. V. A. Basiuk, F. F. Contreras-Torres, M. Bassiouk, and E. V. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 1383 (2009).
10. S. B. Lei, C. Wang, S. X. Yin, H. N. Wang, F. Xi, H. W. Liu, B. Xu, L. J. Wan, and C. L. Bai, *J. Phys. Chem. B* 105, 10838 (2001).
11. M. Bassiouk, E. Alvarez-Zaucó, and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2011), in Press.
12. F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* 5, 26 (2011).
13. A. H. C. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
14. H. Chang and A. J. Bard, *Langmuir* 7, 1143 (1991).
15. W. T. Pong and C. Durkan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, R239 (2005).
16. D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *Nano Lett.* 8, 4373 (2008).
17. J. Cervenka and C. F. J. Flipse, *J. Phys.: Conf. Ser.* 61, 190 (2007).
18. A. Cortijo and M. A. H. Vozmediano, *Europhys. Lett.* 47, 47002 (2007).
19. A. Carpio, L. L. Bonilla, F. de Juan, and M. A. H. Vozmediano, *New J. Phys.* 10, 053021 (2008).
20. N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. C. Neto, *Phys. Rev. B* 73, 125411 (2006).
21. D. S. Martin, *Surf. Sci.* 536, 15 (2003).
22. Q. Guo, J. Yin, F. Yin, R. E. Palmer, N. Bampos, and J. K. M. Sanders, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, S3127 (2003).
23. Z. Wang, L. Wan, C. Zhou, X. Fang, C. Wang, and C. Bai, *Chin. Sci. Bull.* 48, 437 (2003).
24. B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogianni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei, and V. Podzorov, *Nano Lett.* 10, 2427 (2010).
25. J. Xhie, K. Sattler, M. Ge, and N. Venkateswaran, *Phys. Rev. B* 47, 15835 (1993).
26. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705 (2007).
27. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990).
28. B. Delley, *J. Phys. Chem.* 100, 6107 (1996).
29. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 113, 7756 (2000).
30. B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, and D. Post, *Phys. Rev. B* 27, 2132 (1983).

31. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
32. Y. Kolokoltsev, O. Amelines-Sarria, T. Yu. Gromovoy, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 1095 (2010).
33. O. Amelines-Sarria, Y. Kolokoltsev, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 1996 (2010).
34. V. A. Basiuk, O. Amelines-Sarria, and Y. Kolokoltsev, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 2322 (2010).
35. V. A. Basiuk, Y. Kolokoltsev, and O. Amelines-Sarria, *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2011), in Press.
36. M. C. Michelini, R. P. Diez, and A. H. Jubert, *Int. J. Quantum. Chem.* 70, 693 (1998).
37. A. Migliore, P. H.-L. Sit, and M. L. Klein, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 307 (2009).
38. V. A. Basiuk, *Int. J. Quantum Chem.* (2011), in Press.
39. V. A. Basiuk and M. Bassiouk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 259 (2008).
40. S. Kwon, R. Vidic, and E. Borguet, *Surf. Sci.* 522, 17 (2003).
41. R. C. Hall and R. J. Holmes, *Carbon* 30, 173 (1992).

Received: 14 April 2011. Accepted: 30 April 2011.