



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**FUNCIONALIZACIÓN QUÍMICA DE NANOMATERIALES DE CARBONO CON
COMPUESTOS MACROCÍCLICOS**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA:
M. EN C. LAURA VERÓNICA HENAO HOLGUÍN**

**TUTOR:
DR. VLADIMIR BASIUK EVDOKIMENKO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

**COMITÉ TUTOR:
DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO (INSTITUTO DE CIENCIAS
NUCLEARES, UNAM)
DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA (INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM)**

MÉXICO D.F. OCTUBRE DE 2015



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.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Nanomateriales E-01, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. José Manuel Saniger Blesa	CCADET, UNAM
Vocal	Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Inv. Materiales, UNAM
Vocal	Dra. Margarita Rivera Hernández	Instituto de Física, UNAM
Secretario	Dra. María del Pilar Carreón Castro	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

PUBLICACIONES

1. **L.V. Henao-Holguín**, V. Meza-Laguna, T.Y. Gromovoy, E.V. Basiuk, M. Rivera, V.A. Basiuk. Solvent-Free Covalent Functionalization of Fullerene C60 and Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Crown Ethers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **Accepted**.
2. **L.V. Henao-Holguín**, V.A. Basiuk. Interaction of a Ni(II) tetraazaannulene complex with elongated fullerenes as simple models for carbon nanotubes. *Journal of Molecular Modeling*. **2015**, 21:146.
3. V.A. Basiuk., **L.V Henao-Holguín**. Dispersion-Corrected DFT Calculations of meso-Tetraphenylporphine–C60 Complex by Using DMol3 Module. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. **2014**, 11 (7), 1609-1615.
4. V.A. Basiuk., **L.V Henao-Holguín**. Effects of Orbital Cutoff in DMol3 DFT Calculations: A Case Study of meso-Tetraphenylporphine–C60 Complex. *Journal of computational and Theoretical Nanoscience*. **2013**, 10 (5), 1266-1272.
5. V.A. Basiuk., **L.V. Henao-Holguín**., E. Álvarez-Zauco, M. Bassiuk, E.V. Basiuk. Gas-phase noncovalent functionalization of carbon nanotubes with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex. *Applied Surface Science*. **2013**, 270, 634–647.

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

1. **L.V. Henao-Holguín**, V.A. Basiuk. Funcionalización No Covalente de Nanotubos de Carbono de Pared Sencilla con Tetrametiltetraazaanuleno de Níquel (II). QuimiUNAM 2015. México D.F. Abril 22-24 de **2015**. P 23.
2. **L.V. Henao-Holguín**, V.A. Basiuk. Interaction of a Ni(II) tetraazaannulene complex with spherical and elongated fullerenes: A DFT study. 249th ACS National Meeting & Exposition. Denver, Colorado- Estados Unidos. Marzo 22-26 de **2015**. P105.
3. **L.V. Henao-Holguín**, V. Meza-Laguna, T.Gromovoy, E.V Basiuk, V.A Basiuk. Solvent-Free Covalent Functionalization of Carbon Nanomaterials with Amino-Crown Ethers. Materials Research Society Spring Meeting and Exhibit. San Francisco, California. Estados Unidos. Abril 21-25 de **2014**. P MM4.07.
4. **L.V. Henao-Holguín**, V.A. Basiuk. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with a Ni (II) tetraazaannulene complex: A DFT study. Materials Research Society Spring Meeting and Exhibit. San Francisco, California. Estados Unidos. Abril 21-25 de **2014**. P MM4.08.
5. **L. V. Henao-Holguín**, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, E. V. Basiuk, and V. A. Basiuk. Covalent Functionalization of Carbon Nanomaterials with Crown Ethers. Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG). Cancún, México Junio 10-13 de **2013**. P3.
6. V. A. Basiuk, **L.V. Henao-Holguín**, E. Álvarez-Zauco, M. Bassiouk, and E. V. Basiuk. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes with a Ni(II) Tetraaza[14]annulene Complex. Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) Cancún, México. June 10-13 de **2013**. P6.

AGRADECIMIENTOS

- ◆ A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por permitirme realizar mis estudios de doctorado.
- ◆ Al Instituto de Ciencias Nucleares, por proporcionar las instalaciones y el espacio para llevar a cabo la presente investigación.
- ◆ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca 241437, otorgada para la realización de mis estudios de doctorado y por la beca mixta para la ejecución de la estancia de investigación en el departamento de Química de la Universidad de Tufts (Boston-Massachusetts).
- ◆ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los rubros concedidos en el proyecto CONACyT-127299.
- ◆ A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico de la UNAM por los fondos otorgados a través de los proyectos PAPIIT DGAPA-IN100815 y DGAPA-IN101313.
- ◆ A la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM, por la beca PAEP concedida para la presentación de los resultados obtenidos en el congreso internacional *spring meeting* MRS 2014 y por el apoyo con la beca de movilidad para la realización de la estancia.
- ◆ A mi asesor, el Dr. Vladimir Basiuk E. por brindarme la oportunidad de ingresar a su grupo de investigación y dirigir mi doctorado con total sabiduría y paciencia.
- ◆ A la Dra. Elena Golovataya del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, por su incondicional apoyo para la realización de este proyecto.
- ◆ A la Dra. Elena Rybak del Departamento de Química de la Universidad de Tufts (Boston-Massachusetts), por abrirme las puertas de su grupo de investigación, para la realización de la estancia investigativa.
- ◆ Al Dr. Víctor H. Meza-Laguna por su soporte con las distintas técnicas de caracterización, a lo largo de esta investigación.
- ◆ Al Dr. Edgar Álvarez Z. de la Facultad de Ciencias de la UNAM, por su gran apoyo durante el primer año de doctorado.

- ◆ A los miembros de mi comité tutorial: Dra. Pilar Carreón, Dr. Marcos Martínez y Dr. Vladimir Basiuk, por su valiosa asesoría durante mi formación doctoral.
- ◆ A los miembros del Honorable Jurado: Dr. José M. Saniger Blesa, Dr. Juan Raúl A. Idaboy, Dra. Lioudmila Fomina, Dra. Margarita Rivera H. y Dra. M^a del Pilar Carreón C. por dedicar parte de su apreciable tiempo a la revisión de esta tesis y los aportes enriquecedores dados a la misma.
- ◆ A la Dra. Margarita Rivera H. del Instituto de Física de la UNAM y al M en C. Iván Puente Lee de la Facultad de Química de la UNAM, por su apoyo en la Microscopia Electrónica de Transmisión.
- ◆ Al personal del Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo administrativo siempre.
- ◆ A mi familia por su apoyo constante en cada una de mis decisiones.
- ◆ A mi esposo Iván D. Rojas M. por querer caminar junto a mi y compartir la carrera científica.
- ◆ A mi familia Rojas-Montoya por el amparo que siempre he podido encontrar en ellos.
- ◆ A las familias Valle-Altamirano y Molina-Espíritu por recordarme el calor de hogar.
- ◆ A los amigos que me dejó el doctorado y mi estancia en este bello país, tuve la fortuna de crear familia lejos de casa.

*A mis familias Henao-Holguín y Rojas-Montoya. Toda mi gratitud para ellos
A mi esposo, que con su amor suaviza las asperezas que contiene la vida*

RESUMEN

La funcionalización química de nanomateriales de carbono (NMC), implica un reto en la química de estas nanopartículas, puesto que su funcionalización requiere altos volúmenes de disolventes, tiempos de reacción prolongados y distintos procesos para su aislamiento. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo fue ensayar la factibilidad de una metodología de un solo paso, libre de disolventes para funcionalizar NMC con distintos compuestos macrocíclicos. Para tal efecto, se tomaron dos amino-éteres corona para realizar la funcionalización covalente de MWNTs prístinos, SWNTs oxidados, nanodiamantes y fulereno C₆₀. Para la funcionalización se preparó una mezcla de NMC/amino-éter corona, se calentó durante 4 horas a 165 °C bajo vacío. La unión covalente propuesta, se basa en la activación térmica de los NMC, en lugar de la activación química, esto permite evitar el uso de disolventes tóxicos comúnmente usados en la activación química. Los mecanismos específicos para la unión covalente dependen del material de carbono empleado. Así para el fulereno C₆₀ la reacción de adición tuvo lugar sobre la subunidad de piracileno; tomando en cuenta lo anterior, se presume que la reacción de adición sobre los MWNTs ocurre por la misma vía y probablemente en los defectos estructurales presentes. En el caso de los SWNTs oxidados y de los nanodiamantes, la reacción procede vía formación de amidas, a través de los grupos carboxílicos presentes en la superficie de ambos materiales de carbono. Los nuevos materiales obtenidos, se caracterizaron por distintas técnicas espectroscópicas y microscópicas.

Otro sistema macrocíclico utilizado bajo la misma metodología de funcionalización, fue el sistema π conjugado tetrametil tetraazaanuleno de níquel (II) (NiTMMTA), debido a su estabilidad térmica y baja temperatura de sublimación. Dadas las características de este sistema y basados en las interacciones π - π , la funcionalización llevada a cabo fue de tipo no covalente sobre SWNTs. La funcionalización se probó a dos temperaturas de sublimación diferentes, 220 °C y 270 °C, encontrándose que a una mayor temperatura de sublimación el NiTMTAA puede encapsularse dentro de los SWNTs. Adicionalmente a las técnicas de caracterización espectroscópicas y microscópicas, el sistema se estudió por medio de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, para entender las interacciones del material híbrido NiTMTAA-SWNTs. En el estudio se tuvieron en cuenta las distintas posiciones que podía adoptar el NiTMTAA sobre un sistema modelo de SWNT, ya que al poseer una estructura tipo “silla de

montar”, el NiTMTAA puede comportarse como un receptor heterotópico divergente. Como resultado, se encontró que las interacciones predominantes entre los dos componentes son las interacciones π - π y CH- π . Además la posición preferencial del NiTMTAA sobre el SWNTs modelo es aquella donde el NiTMTAA “abraza” al nanotubo.

ABSTRACT

Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials involves a challenge to the chemistry of these nanoparticles, because functionalization requires large amounts of solvents, long reaction times and, different auxiliary operations for their isolation. Therefore, the main goal of this study was to test the feasibility of a one-step and solvent-free methodology for CNM functionalizing with macrocyclic compounds. Two amino crown ether were taken for covalent functionalization of pristine MWNTs, SWNTs oxidized, nanodiamonds and fullerene C₆₀. A mixture of CNM/amino crown ether was prepared, heated for 4 hours at 165 °C under vacuum. Covalent attachment proposal is based on the thermal activation of the CNM, instead of chemical activation; this avoids the use of commonly toxic solvents used for chemical activation. The specific covalent bonding mechanism depends on the carbon material employed. Thus, for fullerene C₆₀ an addition reaction took place on pyracylene motifs. Taking into account the above, it is assumed that the addition reaction occurs on the MWNTs by the same route and probably by structural defects present as well. In the case of SWNTs oxidized and nanodiamonds, the reaction proceeds via amides formation through the carboxylic groups present on the surface of both carbon materials. The new materials obtained were characterized by different spectroscopic and microscopic techniques.

Other macrocyclic system used under the same functionalization methodology was the Ni(II)-tetramethyldibezotetraaza[14]annulene complex (NiTMMTA), because of its thermal stability and low sublimation temperature. Due to the characteristics of this system and based on π - π interactions, the non-covalent functionalization was carried out on SWNTs at two selected temperatures of 220 °C and 270 °C. According to the results, a higher sublimation temperature helps NiTMTAA to penetrate inside the nanotube cavities. In addition to spectroscopic and microscopic characterization, Density Functional Theory was used for understanding the interactions of the hybrid material NiTMTAA-SWNTs. The study took into account the various positions of the saddle-shaped NiTMTAA molecule with respect to SWNT models. As a result, it was found that the predominant interactions between the two components are the π - π and CH- π interactions. Besides the most preferential position of NiTMTAA on SWNTs models is the one where the NiTMTAA "embraces" the nanotube.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	1
1 ANTECEDENTES	
<i>1.1 Estructura y Reactividad de los Nanomateriales de Carbono</i>	5
<i>1.1.1 Fullerenos</i>	7
<i>1.1.1.1 Reactividad</i>	8
<i>1.1.1.2 Ensamblajes supramoleculares</i>	10
<i>1.1.2 Nanotubos de Carbono</i>	10
<i>1.1.2.1 Propiedades</i>	12
<i>1.1.2.2 Reacciones Químicas y Funcionalización</i>	13
<i>1.1.3 Nanodiamantes</i>	18
<i>1.1.3.1 Propiedades</i>	19
<i>1.1.3.2 Reacciones químicas y Funcionalización</i>	20
<i>1.2 Teoría de los Funcionales de la Densidad</i>	23
<i>1.2.1 Aproximación Local de la Densidad</i>	27
<i>1.2.2 Aproximación de Gradiente Generalizado</i>	27
<i>1.2.3 DFT con corrección de dispersión</i>	28
<i>Referencias</i>	29
2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	35
3 HIPOTESIS DE INVESTIGACIÓN	37
4 ESTUDIO DEL SISTEMA MODELO C₆₀-H₂TPP POR DFT	
<i>4.1 Objetivos</i>	39
<i>4.1.1 Objetivo General</i>	39

4.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	39
4.2 <i>Cálculos sin corrección de dispersión</i>	39
4.2.1 <i>Metodología</i>	39
4.2.2 <i>Resultados y discusión</i>	40
4.3 <i>Evaluación de la corrección de dispersión</i>	48
4.3.1 <i>Metodología</i>	48
4.3.2 <i>Resultados y Discusión</i>	48
4.4 <i>Conclusiones</i>	53
<i>Referencias</i>	54
5 FUNCIONALIZACIÓN NO COVALENTE DE SWNTs CON NiTMTAA	
5.1 <i>Objetivos</i>	57
5.1.1 <i>Objetivo General</i>	57
5.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	57
5.2 <i>Materiales y Métodos</i>	57
5.3 <i>Resultados y Discusión</i>	59
5.3.1 <i>Resultados Experimentales</i>	59
5.3.2 <i>Resultados Teóricos</i>	65
5.3.2.1 <i>Interacción fullereno-NiTMTAA</i>	65
5.3.2.2 <i>Interacción SWNT-NiTMTAA</i>	71
5.4 <i>Conclusiones</i>	80
<i>Referencias</i>	81
6 FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE DE NANOMATERIALES DE CARBONO CON ÉTERES CORONA	
6.1 <i>Objetivos</i>	83

6.1.1 <i>Objetivo General</i>	83
6.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	83
6.2 <i>Materiales y Métodos</i>	83
6.3 <i>Resultados y Discusión</i>	85
6.3.1 <i>Funcionalización de fullereno C₆₀</i>	85
6.3.2 <i>Funcionalización de MWNTs</i>	94
6.3.3 <i>Funcionalización de SWNTs</i>	101
6.3.4 <i>Funcionalización de Nanodiamantes</i>	107
6.4 <i>Conclusiones</i>	112
<i>Referencias</i>	113
7 CONCLUSIONES GENERALES	115
8 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	117

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento del fullereno C_{60} se impulsó el interés en las estructuras nanométricas basadas en carbono, no solo por su arquitectura y tamaño sino también por las propiedades mecánicas, físicas y químicas que cada alótropo nanométrico del carbono mostró. La exploración de dichas propiedades motivó de manera creciente la investigación de los nanomateriales de carbono (fulerenos, nanotubos, nanodiamantes), en las distintas áreas de la ciencia; debido a sus propiedades mecánicas la inclusión de nanotubos de carbono en polímeros, generó una ventana en la búsqueda de materiales funcionales; por razones similares los nanodiamantes, al tener características de material superduro, poseen un alto potencial en aplicaciones tribológicas y reológicas. Por otro lado, las propiedades físicas de los fulerenos y nanotubos, incluyendo las características electrónicas y fotofísicas, hacen de estos materiales unos excelentes candidatos para el desarrollo de dispositivos electrónicos y fotovoltaicos, abriendo la oportunidad en la obtención e investigación de materiales híbridos que conduzcan al desarrollo de nuevas tecnologías, entre estas se pueden mencionar, los dispositivos fotovoltaicos y los biosensores. Adicionalmente, el tamaño y la alta estabilidad química que poseen los nanomateriales de carbono, dirigen su atención hacia el área biomédica creando la posibilidad de encontrar terapias dirigidas, la detección oportuna de algunas enfermedades, entre otras.

Sin embargo, otras de las propiedades inherentes a los nanotubos y los nanodiamantes es su tendencia a agregarse, dificultando de esta manera su manejo y procesamiento, haciendo casi imposible su integración en medios orgánicos o acuosos, lo cual es imprescindible para el aprovechamiento de sus propiedades en algunas de las aplicaciones ya mencionadas. Es aquí donde la exploración química de los nanomateriales de carbono juega un rol fundamental, tomando ventaja de la funcionalización química, promoviendo de este modo su solubilización/dispersión y la posibilidad de generar nuevos materiales híbridos que mejoren o modulen las características originarias de los nanomateriales de carbono e incluso la provisión de características nuevas.

La funcionalización química de los nanomateriales de carbono ofrece dos estrategias principales para tales efectos y cada una presenta su utilidad de acuerdo a las necesidades del material final que se requiera. La funcionalización covalente, la cual se puede realizar directamente sobre la estructura de los nanotubos de carbono y el fullereno o a través de la

derivatización química de los grupos funcionales que presenten en la superficie tanto nanotubos como nanodiamantes, producto de pos-tratamientos de purificación. Por su parte, la funcionalización no covalente de nanotubos y fulerenos, brinda la posibilidad de mantener la estructura de los nanomateriales intacta, permitiendo así que sus propiedades electrónicas no se vean afectadas, en esta parte se ha recurrido al uso de la química computacional, que permita entender la forma como interactúan los dos componentes y las propiedades del material final, esto debido a que las técnicas convencionales de caracterización tienen sus limitaciones.

Por otro lado, cabe mencionar que el proceso de funcionalización representa un trabajo desafiante debido a los altos volúmenes de disolvente requeridos, los tiempos de reacción prolongados y procesos de aislamiento. Por esta razón es importante implementar métodos de síntesis alternativos más responsables con la generación de desechos y menos demandantes; por lo tanto fue motivación de este trabajo realizar la funcionalización de nanomateriales de carbono, con sistemas macrocíclicos térmicamente estables que se pudieran emplear en fase gas, usando un proceso de un solo paso y así evitar el uso de disolventes, como una alternativa a las técnicas de funcionalización convencionales. Adicionalmente se empleó la Teoría de los Funcionales de la Densidad para abordar el estudio de los sistemas supramoleculares originados, tomando como modelo fundamental al fullereno.

El presente documento está constituido por 8 partes: La primera parte es una revisión de las propiedades de los nanomateriales de carbono y las estrategias de funcionalización más relevantes para el desarrollo de este trabajo, además de una breve introducción a los métodos teóricos empleados, para el estudio computacional de los sistemas supramoleculares de interés. El segundo y tercer punto del documento consta de un planteamiento del problema y la hipótesis de investigación, respectivamente. A partir del cuarto punto y hasta el sexto punto, se muestra el desarrollo de la propuesta de investigación de la siguiente manera; en el punto 4 se presenta el desarrollo y los resultados obtenidos en el estudio computacional sistemático realizado al sistema modelo C_{60} - H_2 TPP, para así extrapolar los resultados a sistemas supramoleculares con nanotubos de carbono y otros compuestos macrocíclicos de interés, al finalizar se sacan las conclusiones obtenidas en esta parte. El quinto punto contiene los resultados experimentales y teóricos de la funcionalización no covalente de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs) con el sistema macrocíclico NiTMTAA con sus respectivas conclusiones.

En el punto 5 se discuten los resultados obtenidos de la funcionalización covalente de nanotubos de pared múltiple (MWNTs) y fullereno C₆₀ como modelo para entender mejor la química de los MWNTs, así como también la derivatización química de SWNTs oxidados y nanodiamantes con los amino-éteres corona AB15C5 y AB18C6. En el ítem 7 se tratan unas conclusiones generales del trabajo. Finalmente, el punto 8 proporciona los métodos empleados para la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo.

1

ANTECEDENTES

1.1 Estructura y Reactividad de los Nanomateriales de Carbono

La habilidad del carbono para enlazarse consigo mismo provee una variedad de estructuras con diferentes formas alotrópicas. El grafito y el diamante son las dos formas alotrópicas principales del carbono a gran escala y la diferencia en el arreglo estructural de estos alótropos genera grandes diferencias en sus propiedades físicas. En la estructura del grafito, los enlaces fuertes son formados en un plano, entre un átomo de carbono y otros tres átomos de carbono vecinos, con la participación de los orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$, lo que se conoce como hibridación sp^2 (Figura 1.1). El electrón remanente en el orbital $2p_z$ es el que provee un enlace débil interplanar y es también el responsable del comportamiento semimetálico en el grafito¹. En contraste, los átomos de carbono en la estructura del diamante están unidos en una geometría tetraédrica, usando la combinación lineal de los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ dando la configuración sp^3 y confiriendo la propiedad aislante al diamante.

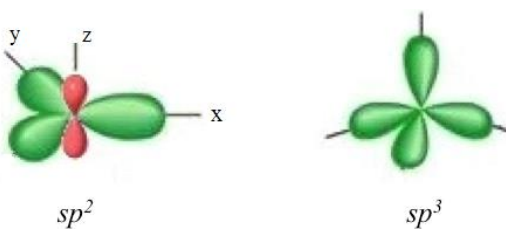


Figura 1.1. Representación esquemática de la hibridación sp^2 y sp^3 . Los lóbulos verdes denotan los enlaces fuertes y los lóbulos rojos los enlaces débiles. Modificado de la Ref. 1.

Además de los ya mencionados, otros alótropos del carbono se han descubierto sucesivamente, iniciando con el fullereno C_{60} descubierto en 1985² creando una nueva rama de la química del carbono e inspirando la búsqueda de nuevos alótropos como los nanotubos de carbono y el grafeno, abriendo una nueva era para los materiales basados en carbono y la nanotecnología³. Aunque el grafeno fue descubierto en el 2003 desde 1987 se acuñó el término

“grafeno” para describir las capas de grafito⁴ como una monocapa de átomos de carbono arreglados en una red de dos dimensiones tipo panel; partiendo de esta descripción, el grafeno es considerado como la unidad básica para la construcción de los demás materiales grafiticos de otras dimensiones⁵ (Figura 1.2).

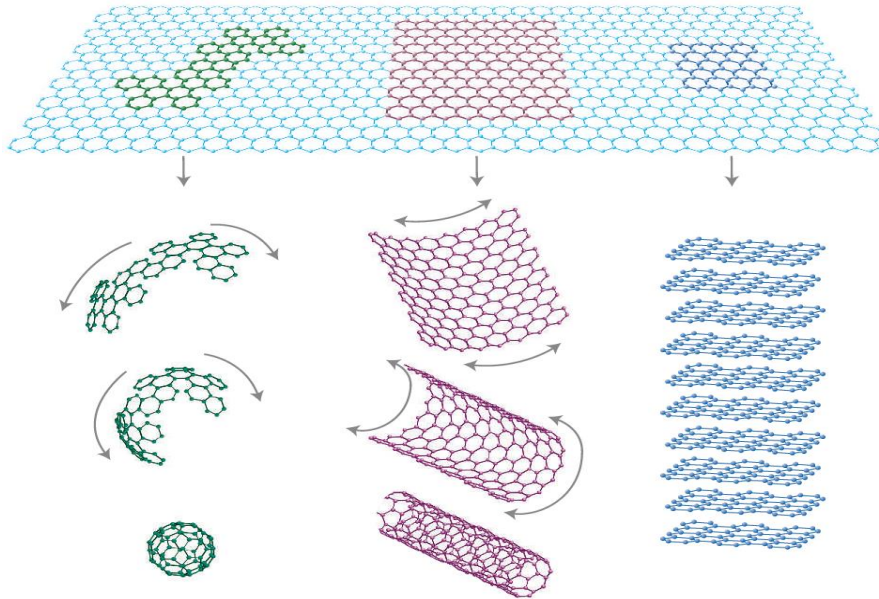


Figura 1.2. Representación esquemática del grafeno como bloque de construcción para los demás materiales de carbono. De izquierda a derecha, el fullereno (0D), los nanotubos (1D) y el grafito (3D). Tomado de la Ref 5.

En ese orden de ideas, el grafeno se envuelve produciendo un sistema cerrado con una gran curvatura y altamente confinado generando los fullerenos cero dimensionales (0D). En la construcción de los nanotubos, el grafeno es enrollado formando estructuras tubulares, las cuales presentan una elevada relación longitud/diámetro por lo que se consideran materiales unidimensionales (1D).

En las dos décadas pasadas los nanomateriales de carbono han llamado la atención hacia diversas áreas y numerosas aplicaciones, debido a las interesantes propiedades físicas y químicas que presentan⁶. Sin embargo, estos son poco solubles en disolventes orgánicos y disoluciones acuosas. Los nanotubos de carbono (NTC) tienen a agregarse formando manojos, debido a las fuerzas de van der Waals y las fuertes interacciones hidrófobas permiten el apilamiento π en casi

toda clase de disolvente. Esta propiedad es inherente en los NTC dificultando su separación uno de otro. En el caso de los nanodiamantes, además del tamaño y la forma los distintos fenómenos de superficie, tales como fuerzas capilares y fuerzas de van der Waals, permiten la agregación de las partículas individuales de nanodiamante, incluso después de la funcionalización de la superficie⁷.

Esta tendencia a la agregación limita el procesamiento de los materiales de carbono, dificultando seriamente su integración en medios acuosos, lo cual es indispensable para aplicaciones biomédicas. Así también, otras áreas requieren de la manipulación de nanopartículas individuales, por ejemplo en la fabricación de *cantilevers* basados en NTC para microscopia de fuerza atómica⁸.

La funcionalización química, ya sea de manera covalente o no covalente, puede promover la solubilidad e inducir la desagregación/dispersión y por lo tanto su procesabilidad, mejorando sus características originarias o proveyendo características nuevas.

1.1.1 Fullerenos

Los fullerenos constituyen una subclase de poliedranos, los cuales consisten de estructuras de jaulas cerradas de átomos de carbono tricoordinados que tienen 12 caras pentagonales y $n/2 - 10$ ($n \geq 20$) caras hexagonales, en el que cada pentágono es rodeado de solo hexágonos⁹.

Los *clusters* de carbono fueron descubiertos por astrofísicos y espectroscopistas quienes identificaron una emisión inusual en el infrarrojo de algunas estrellas de carbono. Por la misma época, Smalley y colaboradores trabajaban en la síntesis de *clusters* de carbono, usando la técnica de vaporización por laser; esto sugirió la posibilidad de crear *clusters* que dieran el mismo espectro infrarrojo observado en las estrellas de carbono, conformando la cooperación entre Kroto, Smalley y colaboradores, dando como resultado el descubrimiento del *cluster* formado por 60 átomos de carbono^{2, 10}.

Los 60 átomos de carbono en el C₆₀ están localizados en los vértices de un icosaedro truncado donde todos los átomos de carbono son equivalentes, siendo consistente con la observación de una sola señal en el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13¹¹. Sin embargo el C₆₀ presentan dos longitudes de enlace diferentes (Figura 1.3a), localizados en la unión de dos hexágonos y en la unión de un hexágono con un pentágono, denominadas unión 6:6

y 5:6 respectivamente. La representación estructural mínima de dos hexágonos y dos pentágonos se conoce como piracileno (Figura 1.3b) y por lo tanto es catalogada como una subunidad del C_{60}^{12} . Los pentágonos (uniones 5:6) consisten de enlaces más largos y por lo tanto constituyen la región deficiente en electrones. Por su parte los enlaces en la unión 6:6 son cortos y de mayor orden de enlace con significativa densidad electrónica¹³.

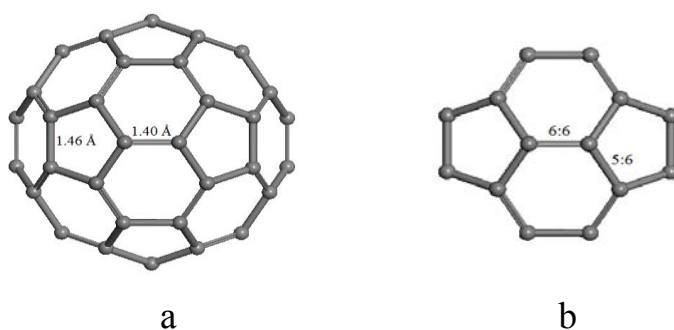


Figura 1.3. a) Fulereno C_{60} con sus respectivas distancias de enlace y b) unidad de piracileno indicando las uniones 6:6 y 5:6.

De manera similar al grafeno, cada átomo de carbono se une a otros 3 átomos de carbono en un modo casi trigonal derivado de una configuración electrónica sp^2 , no obstante esta unión sp^2 ocurre en una superficie curvada, lo que conduce a dar cierto carácter de configuración sp^3 al enlace¹².

1.1.1.1 Reactividad

Muchas de las propiedades que exhibe el C_{60} están directamente relacionadas a la alta simetría de la molécula. Debido a las cortas distancias C-C es de esperarse que la molécula de C_{60} sea casi incompresible, no obstante en el estado sólido (fulerita), debido a los espacios entre las moléculas de C_{60} , resulta en un sólido bastante fácil de comprimir, manteniendo su estructura estable a presiones altas¹⁴. Esta resistencia ofrece un gran potencial para varias aplicaciones mecánicas y tribológicas¹⁵.

Electrónicamente el C_{60} se describe por tener una configuración de capa cerrada, constituida por 30 orbitales moleculares con 60 electrones π , de los cuales el HOMO se encuentra \approx de 1.5 a 2.0 eV por debajo del LUMO¹⁶. Este último, triplemente degenerado, hace al C_{60} un

buen aceptor de electrones, con capacidad para alojar 6 electrones, haciendo al C₆₀ un excelente electrófilo, proclive para llevar a cabo reacciones de adición¹⁷. Dadas las características electrónicas del fullereno, es un candidato ideal para el desarrollo de dispositivos moleculares o supramoleculares donador-aceptor o en sensores electroquímicos en los cuales la transducción electrónica es llevada a cabo por el fullereno¹⁸.

La reactividad química del C₆₀, es la de un polialqueno deficiente en electrones con un alto número de dobles enlaces localizados¹⁹. El sitio más reactivo en el fullereno, en la mayoría de los casos, es el doble enlace C=C localizado en la fusión de los dos anillos hexagonales en la unidad de piracileno²⁰ (Figura 1.3b). Las reacciones de adición y cicloadición se han usado ampliamente para la funcionalización de los fullerenos, sin embargo también se encuentran otro tipo de reacciones las cuales involucra radicales libres, carbenos y complejación η^2 con varios metales transicionales. En tales aductos, los átomos de carbono funcionalizados, cambian su hibridación desde una configuración trigonal sp^2 a una tetraédrica sp^3 menos tensionada, siendo la fuerza directriz primaria para las reacciones de adición¹⁹. La funcionalización química del fullereno tiene como propósito alterar las propiedades físicas o químicas²⁰, las cuales han ayudado al desarrollo de nuevos materiales con un gran potencial para aplicaciones tecnológicas¹⁹.

Las reacciones de los fullerenos con aminas primarias y secundarias, en disolución o con la amina pura, proceden con facilidad produciendo mezclas de reacción complejas de numerosas estructuras y numerosos isómeros. Cada reacción de aminación adiciona sobre el fullereno los elementos R₁R₂N y H a través de los dobles enlaces del fullereno (Figura 1.4). La evidencia disponible, sugiere que la reacción de hidroaminación prefiere tanto la adición 1,2 como la 1,4²¹. Mecánicamente la adición de las aminas al C₆₀ inicia con un transferencia electrónica, por lo tanto estas adiciones se pueden llevar a cabo bajo condiciones fotoquímicas²², preferiblemente en un ambiente anaerobio debido a que el oxígeno molecular presente en el medio de reacción, tiende a incorporarse en la formación de los aductos, formando epóxidos, hidróxidos entre otros, haciendo la mezcla de reacción mucho más compleja²³.

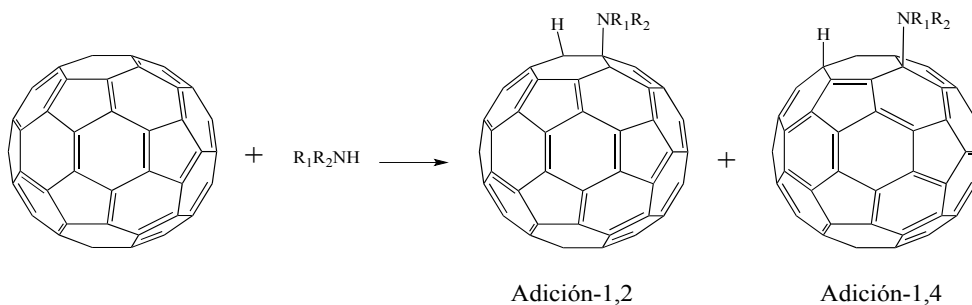


Figura 1.4. Hidroaminación del fullereno C₆₀. Tomado de la Ref. 21.

1.1.1.2 Ensamblajes supramoleculares

Se han reportado diferentes derivados del fullereno C₆₀ preparados por funcionalización directa del mismo. No obstante, un número creciente de reacciones que involucran a los fulerenos como bloques de construcción se han reportado desde la década pasada²⁴.

Las arquitecturas supramoleculares con fulerenos presentan una atractiva propuesta debido a su superficie curvada y a las características electrónicas, en ese sentido se han reportado distintos tipos de macromoléculas incluyendo calixarenos²⁵, ciclodextrinas²⁶ e hidroquinonas²⁷ en la formación de complejos débiles con C₆₀. Posteriormente, el uso de porfirinas como medio de separación de C₆₀ y C₇₀ por HPLC²⁸ despertó un interés especial dirigido a la funcionalización de fulerenos con porfirinas y sistemas macrocíclicos relacionados⁸, para la preparación de sistemas artificiales fotosintéticos²⁹. Sin embargo desde que se comenzaron a preparar complejos supramoleculares fullereno-porfirina³⁰, la naturaleza de las interacciones supramoleculares entre los dos componentes no estaba totalmente entendida, de aquí la importancia y la incorporación del uso de herramientas teóricas que ayudaran a entender mejor las fuerzas que gobiernan estas interacciones³¹.

1.1.2 Nanotubos de Carbono

El descubrimiento de los nanotubos de carbono se le atribuye a Sumio Iijima, quien los describió por primera vez como tubos (MWNTs) constituidos a partir de hojas de grafito, formados en el proceso de evaporación por descarga de arco usado para la síntesis de fulerenos³².

Si bien a partir de las observaciones de Iijima, el campo de la investigación sobre los nanotubos de carbono fue realmente impulsado³³, los NTC de pared múltiple ya habían sido observados por primera vez en 1952 por Radushkevich y Lukyanovich³⁴ (Figura 1.5)



Figura 1.5. Primeras imágenes TEM de los nanotubos de Carbono de pared múltiple. Tomado de la Ref. 34.

La síntesis e identificación de los nanotubos de pared sencilla (SWNTs) se reportó por primera vez en 1993 por Iijima e Ichihashi³⁵, dada la necesidad de obtener la estructura básica de aquellos tubos constituidos por múltiples hojas de grafito (Nanotubos de Pared Múltiple), descritos 1991³², ya que en la búsqueda por entender sus distintas propiedades, el modelo teórico usado para dicho propósito era un tubo formado a partir de una hoja sencilla de grafito. Desde su primera síntesis se observó que estos nanotubos de carbono formaban agregados entre si (Figura 1.6).

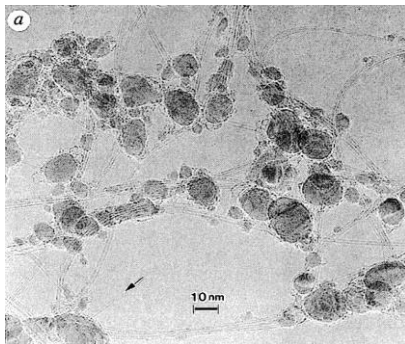


Figura 1.6. Imagen TEM, mostrando los primeros nanotubos de pared sencilla y la formación de manojos. Tomado de la Ref. 35.

Con la concepción de que un nanotubo es una hoja de grafeno enrollada con unos pocos nanómetros de diámetro, cada nanotubo se forma de acuerdo al modo helicoidal en que esa hoja de grafeno es enrollada con respecto a un eje, de esta manera se determinó que los nanotubos de carbono presentan 3 tipos de estructuras, cada una con una posibilidad de diversos diámetros. Hamada *et al.* propusieron la notación para describir la helicidad de los nanotubos y con ello

determinar su estructura^{6a}. La Figura 1.7 muestra la representación esquemática, en la cual dependiendo de la manera en que se pliegue la hoja de grafeno puede formar cualquiera de las 3 estructuras, zigzag, silla (*armchair*) y quirral^{6b, 36}. Cada tubo se representa por un índice (n,m) , el cual determinará el diámetro del nanotubo y un ángulo α quien determinará el tipo de estructura y con esto sus propiedades^{6a}. El cilindro formado, se conecta a dos tapas semiesféricas del tipo fullereno.

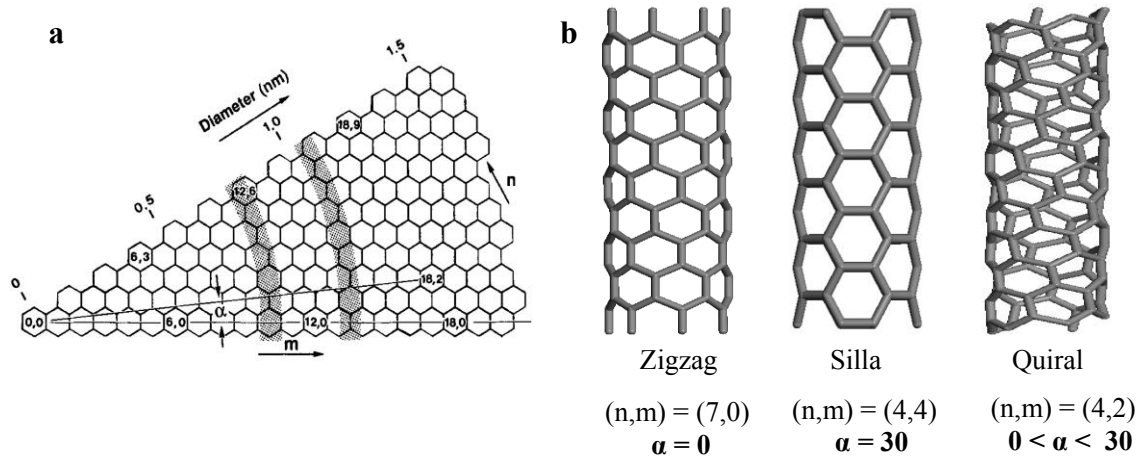


Figura 1.7. a) Representación del plegamiento de una hoja de grafeno para la formación de un SWNT (Tomado de la Ref. 35) y b) Ejemplos de las 3 posibles estructuras que pueden adoptar los NTC de acuerdo con el índice (n,m) y el ángulo α .

1.1.2.1 Propiedades

De acuerdo con los cálculos de la estructura de bandas realizados por Hamada y colaboradores^{6a} y corroborados experimentalmente por Wildöer *et al.*³⁷, los nanotubos de tipo zigzag deberán ser metálicos si n es múltiplo de 3, sin embargo la transferencia electrónica que toma lugar en la dirección circunferencial debida a la curvatura del tubo genera un pequeño *gap*, por lo tanto el tubo deberá ser un semiconductor y no metálico. En esencia los nanotubos en zigzag son de carácter semiconductor con diferentes *band-gap* dependiendo del diámetro, no obstante se ha tomado como regla que todos aquellos tubos cuyo índice n sea múltiplo de 3 serán de carácter metálico⁶. Además la energía del *band-gap* para un tubo semiconductor disminuye con el aumento del diámetro^{6b}.

Por su parte, los nanotubos en el arreglo tipo silla tendrán un comportamiento metálico^{6a, 37}.

Los nanotubos denominados quirales, al igual que los de tipo zigzag, tendrán dos comportamientos, metálico o semiconductor dependiendo del ángulo de pliegue y/o del diámetro^{6b, 37}.

Robertson y colaboradores³⁸ calcularon la energía de deformación para los nanotubos de carbono, encontrando que la rigidez de los tubos es dependiente del ángulo α y del radio del nanotubo. Así la energía de deformación en los nanotubos es más pequeña que la de los fullerenos altamente simétricos con radios similares. Conforme el radio del nanotubo decrece, la constante de elasticidad a lo largo del eje del nanotubo también disminuye, es decir que aumenta su rigidez. Adicionalmente Overney *et al.*³⁹ concluyeron que la alta rigidez estructural de los nanotubos de carbono, con un módulo de Young en el rango de los Tera-Pascales (TPs)⁴⁰, es cerca de un orden de magnitud mayor que la de un alambre cilíndrico de iridio, esto combinado con la baja densidad de masa, hace de los nanotubos de carbono un material ideal para la síntesis de materiales compuestos³⁹⁻⁴⁰.

Tras describir las propiedades electrónicas y las excepcionales propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono, otro tópico interesante sobre estas estructuras es la exploración de su química, dado que son estructuras cilíndricas con una superficie curvada y una cavidad disponible, los hace muy atractivos para su uso como contenedores moleculares⁴¹ y con esto una modificación de sus propiedades^{41a}.

1.1.2.2 Reacciones Químicas y Funcionalización

Los nanotubos de carbono (NTC) prístinos presentan su mayor reactividad en las puntas cerradas (tipo fullereno) y esto es debido a que el cierre de los tubos involucra la piramidalización de los átomos de carbono⁴². Esta curvatura conduce a 1) una pérdida de superposición espacial de los orbitales atómicos p que contribuyen a la conjugación y 2) un cambio en la hibridación de los átomos, pasando de la configuración sp^2 del grafeno a algo intermedio entre sp^2 y sp^3 , del mismo modo que ocurre con el fullereno. Por esta razón los nanotubos de diámetros más pequeños son

más reactivos. Adicionalmente a la reactividad presentada en las puntas y precedida por el C₆₀, se encontró que los nanotubos de carbono presentan una alta reactividad a agentes oxidantes⁴³, principalmente en zonas del nanotubo en las que la curvatura cuenta con la ausencia de anillos de 6 miembros, probablemente anillos de 5 o 7 miembros⁴⁴, lo que se conocen como defectos en la pared del nanotubo. La alta reactividad en estos sitios se debe a la introducción de cierto carácter radical en el orbital *p* y a grandes ángulos de piramidalización, los cuales generan una tensión local⁴⁵. Como resultado de la oxidación, se obtienen nanotubos abiertos con grupos ácidos del tipo COOH⁴⁶. A partir de las primeras reacciones de oxidación, se ha aplicado ésta metodología como uno de los métodos de funcionalización de los nanotubos, sin embargo ésta reacción no es selectiva y para algunos tipos de aplicaciones puede resultar en una modificación no deseada en las propiedades de los nanotubos debido a la destrucción parcial de su esqueleto conjugado⁴⁷.

La funcionalización de los NTC permite la segregación de los nanotubos. Ésta es ampliamente usada para la solubilización o dispersión, purificación y separación (zigzag, silla, quiral) de los NTC.

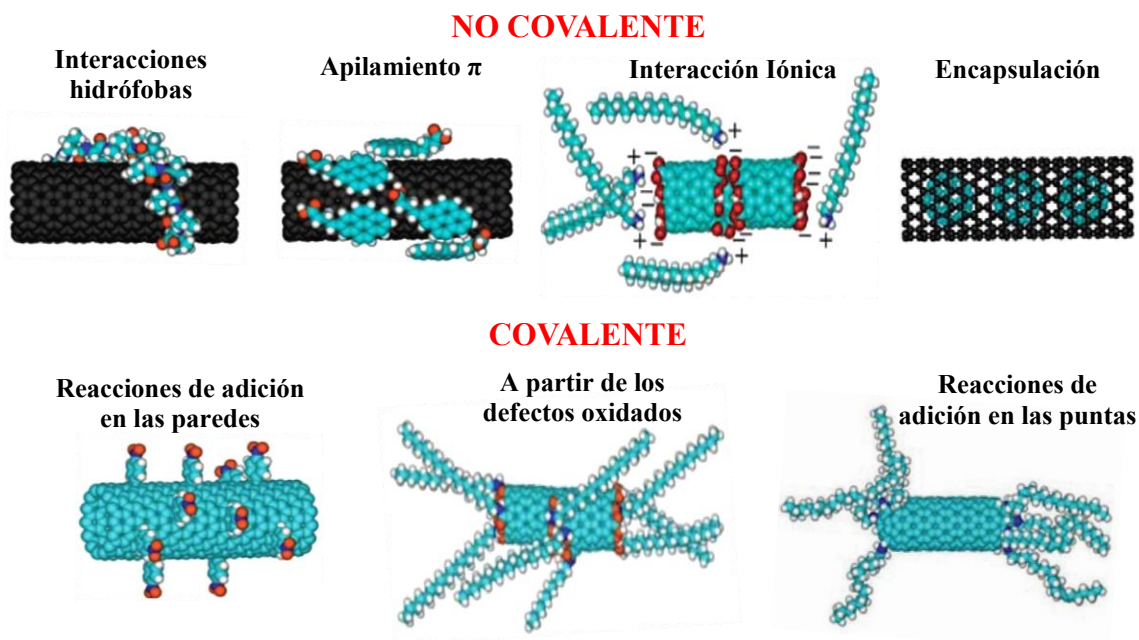


Figura 1.8. Métodos de clasificación general para la modificación química de los SWNTs, basado en los diferentes tipos de interacción y sitios empleados para la formación de enlaces. Tomado de la Ref. 49b.

La modificación de la superficie de los NTC juega un rol importante tanto en la búsqueda de materiales compuestos como en aplicaciones biomédicas⁴⁸. En la exploración de la química de los nanotubos de carbono, existen 2 propuestas principales para su modificación; 1) la unión covalente de grupos químicos sobre el esqueleto π conjugado y 2) la adsorción no covalente de moléculas afines, dentro de ésta última se puede incluir la encapsulación de moléculas dentro de su cavidad⁴⁹ (Figura 1.8).

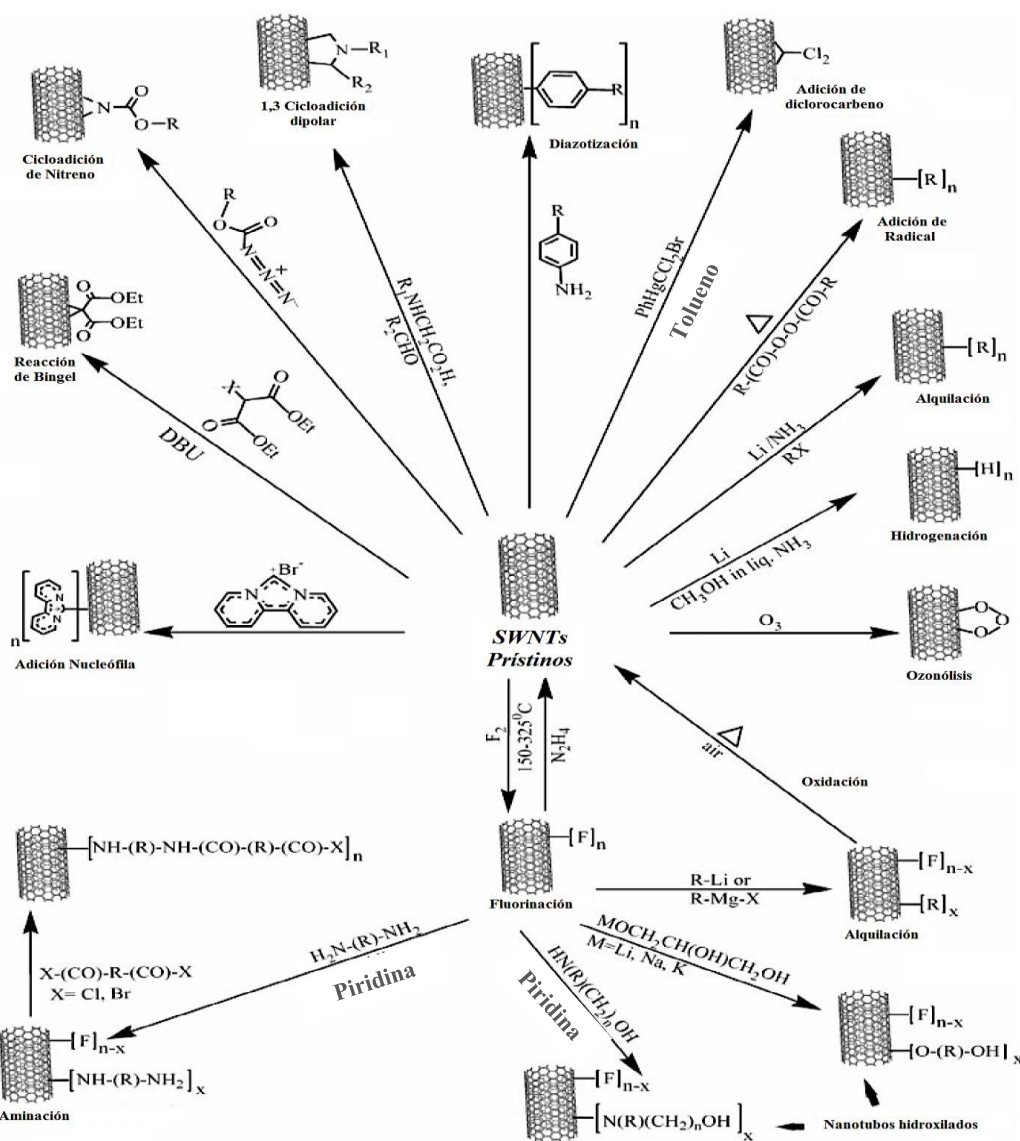


Figura 1.9. Representación de las diferentes reacciones de funcionalización covalente de los SWNTs. Tomado de la Ref. 50.

La unión covalente puede realizarse por medio de reacciones químicas o electroquímicas. La funcionalización química comprende la oxidación, fluorinación, amidación, reacciones de adición y cicloadición, entre otras^{49a, 50}. En la Figura 1.9 se esquematizan varias de las reacciones llevadas a cabo en los NTC.

Las dos vías principales por las cuales se lleva a cabo este tipo de funcionalización, es a través de la unión directa a la superficie por medio de los dobles enlace o por la unión de moléculas orgánicas a los grupos carboxílicos formados por oxidación⁵¹. Con esta última estrategia, las aminas están dentro de los compuestos que más han llamado la atención. Tres tipos de reacción pueden llevarse a cabo entre los grupos carboxílicos y las aminas: 1) amidación, 2) interacción ácido-base y 3) condensación. Además las aminas pueden ser fisisorbidas sobre las paredes de los NTC^{48b}.

Haddon *et al*⁵², son de los pioneros en la derivatización química a través de la amidación de los nanotubos de carbono carboxilados con aminas, en los que se emplean distintos pasos de reacción hasta la formación del producto deseado⁵³ (Figura 1.10).

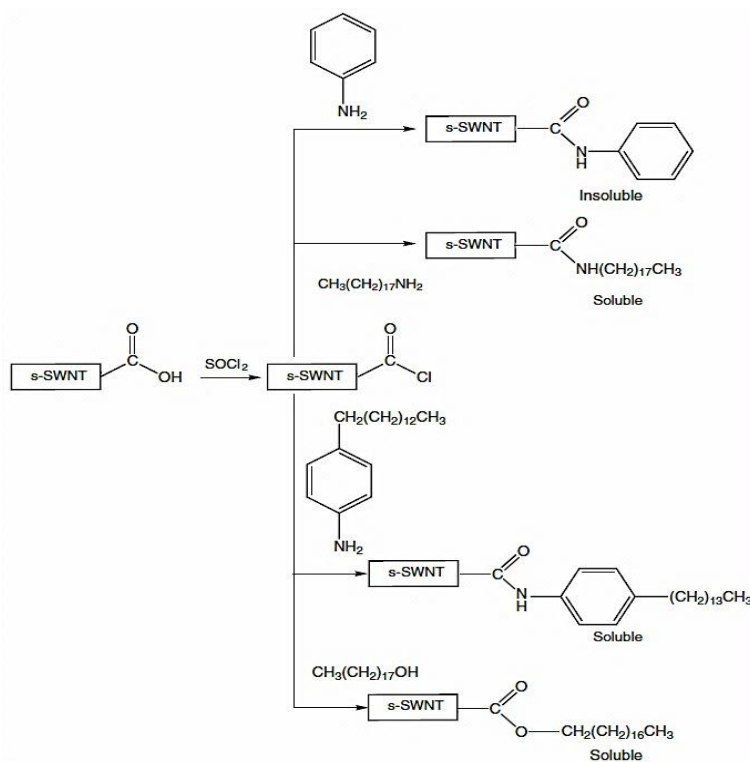


Figura 1.10. Pasos de derivatización química en SWNTs oxidados. Tomado de la Ref. 53.

Diferentes metodologías se han empleado para la funcionalización y derivatización de los nanotubos de carbono, en aras de seguir explorando su química y la aplicación de los nuevos derivados en las distintas áreas de la nanociencia y nanotecnología. En ese contexto, Basiuk *et al.*⁵⁴ propusieron la funcionalización de nanotubos de carbono con aminas bajo técnicas libre de disolventes, en el desarrollo de una química verde hacia esta área⁸. Adicionalmente también se han llevado a cabo diferentes estudios teóricos sobre las reacciones de amidación con distintos tipos de nanotubos⁵⁴⁻⁵⁵.

En la búsqueda por preparar nuevos nanomateriales compuestos basados en SWNTs, resulta interesante explorar la química supramolecular de los NTC, es decir, la modificación no covalente, ya que de esta manera no se quebranta la estructura π extendida de los SWNTs y se puede irrumpir las interacciones de van der Waals entre los NTC causando la desagregación de los mismos y además se abre la posibilidad de organizar los nanotubos en redes ordenadas⁴⁷. En ese sentido se ha procedido al desarrollo de nuevos bloques de construcción para nanodispositivos establecidos en la modificación de NTC con cromóforos, polímeros⁴⁷, compuestos aromáticos⁵⁶, surfactantes, etc., tales compuestos poseen estructuras ricas en electrones π y por lo tanto es de esperarse que los NTC sean funcionalizados a través de interacciones π - π ⁵⁷.

Dentro de la amplia variedad de compuestos con estructuras ricas en electrones π , se encuentran las porfirinas⁵⁸ y compuestos similares. Con la función que cumplen las porfirinas naturales en los sistemas vivos: fotosíntesis, reacciones de oxidación-reducción y transporte de oxígeno; se reconoce el comportamiento fotofísico y la capacidad de éstas en procesos de transferencia electrónica. Es así como la modificación de SWNTs con porfirinas y sistemas análogos podría generar materiales híbridos con la conjunción de propiedades intrínsecas de ambos componentes. Además las porfirinas pueden formar ensamblajes moleculares, por lo tanto pueden llegar a cubrir una amplia superficie de los nanotubos.

Murakami *et al.*⁵⁹ reportaron la primera modificación de SWNTs usando la protoporfirina de zinc (ZnPP), dando como resultado una alta dispersión de los SWNTs, debida a la fisisorción de las porfirinas sobre las paredes de los nanotubos.

Por otro lado, en el estudio de sistemas análogos, Basiuk y colaboradores⁶⁰ realizaron la modificación de NTC con complejos metálicos de un tetraazaanuleno (TAA), el cual posee una geometría doblada a causa de 4 sustituyentes metálicos. Esta estructura en forma de silla de montar llamó la atención de los investigadores, debido a que el macrociclo puede encajar en la curvatura de nanotubos de carbono con el diámetro apropiado. Asimismo realizaron cálculos de mecánica molecular, encontrando que las moléculas de TAA pueden auto-ensamblarse en las paredes de los nanotubos (Figura 1.11).

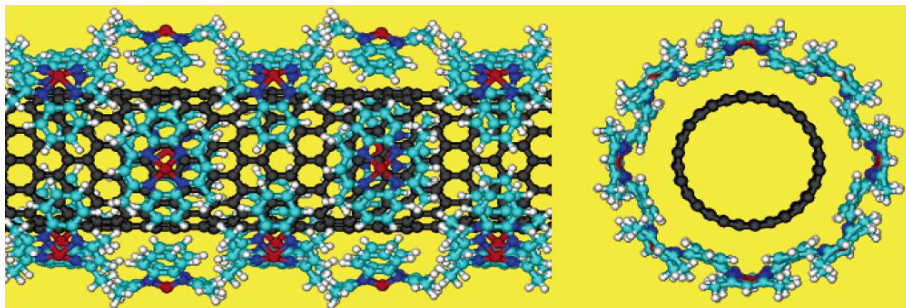


Figura 1.11. Modelo de auto-ensamble del macrociclo MTAA sobre un SWNT. Tomado de la Ref. 60.

1.1.3 Nanodiamantes (NDs)

Las partículas de nanodiamantes se produjeron por primera vez en los años sesenta por Danilenko *et al.*⁶¹ como parte de la exploración de materiales superduros. La síntesis de los NDs se hace a partir de la detonación de grafito, sometido a presiones y temperaturas elevadas, dando como resultado partículas de tamaño nanométrico (2-6 nm) compuestas de un núcleo constituido por átomos de carbono con una hibridación sp^3 y cuya superficie está reconstruida con carbonos sp^2 , además los enlaces terminales deben ser estabilizados con distintos grupos funcionales^{7, 62} (Figura 1.12).

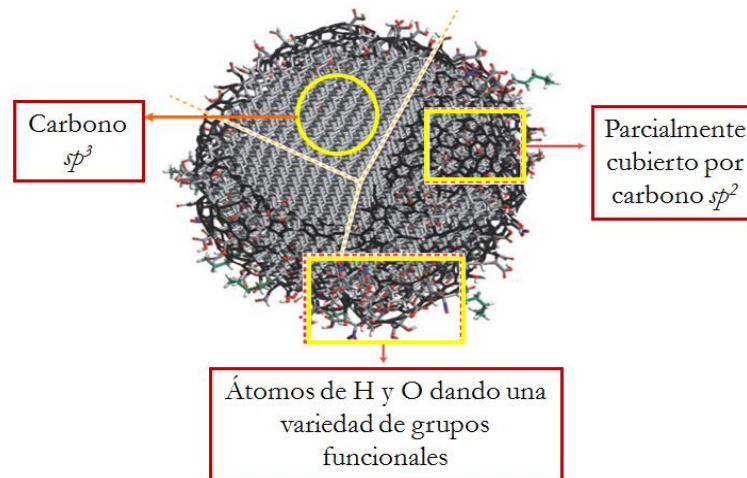


Figura 1.12. Modelo de la estructura de una partícula de nanodiamante después de la purificación. Modificada de la Ref. 7.

1.1.3.1 Propiedades

Los NDs poseen muchas de las propiedades físicas del diamante, entre ellas una alta dureza y un coeficiente de fricción extremadamente bajo. Espinosa *et al.*⁶³ estudiaron la resistencia de los NDs, encontrando que éstas partículas poseen un módulo elástico del orden de Giga-Pascales, haciendo de los nanodiamantes un material propicio para su uso en aplicaciones tribológicas⁶⁴.

Por otro lado, la presencia de centros vacantes (NV), los cuales por lo general tienen un átomo de nitrógeno cerca al sitio vacante, provee a los nanodiamantes las propiedades fluorescentes. Los centros NV (Figura 1.13) se forman en la irradiación de los NDs y durante el recocido éstas vacantes migran y quedan atrapadas por átomos de nitrógeno que siempre están presentes en los nanodiamantes⁶⁵. Con este proceso, se forman dos tipos de centros, uno neutro (NV^0) y otro cargado negativamente (NV^-). Rondin *et al.*⁶⁶ encontraron que los defectos NV varían con el tamaño del nanodiamante, es decir, la porción de defectos NV^- decrece con la disminución en el tamaño del ND. El centro NV^- es particularmente interesante debido a que presenta un espín $S=1$ en el estado basal, el cual puede ser polarizado ópticamente y manipulado por un campo magnético⁷. De aquí se deriva el interés de los NDs para su uso en cómputo

cuántico⁶⁷, sensores magnéticos de alta resolución⁶⁸ y en imaginología para el campo biomédico⁶⁹.

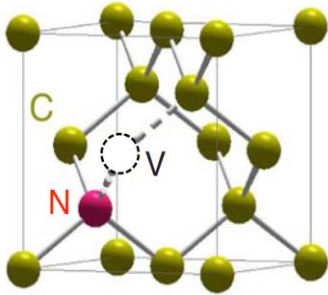


Figura 1.13. Modelo de la estructura atómica de un defecto NV, constituido por un átomo de nitrógeno sustituyente (N) asociado a una vacante (V). Tomado de la Ref. 66.

Debido a su tamaño nanométrico y con el precedente de que los diamantes y el carbono vítreo no presentan toxicidad⁷, se abre la posibilidad de explorar la biocompatibilidad de los NDs, para su uso en transportador de fármacos y con esto un amplio potencial para terapia dirigida⁷⁰, en combinación con sus propiedades fluorescentes para la generación de imágenes. Otra posibilidad interesante con la biocompatibilidad, es el uso de los NDs como material de soporte para la ingeniería y restauración de tejidos⁷¹.

1.1.3.2 Reacciones químicas y Funcionalización

La superficie de los NDs prístinos muestra diferentes características dependiendo del método de síntesis. En el caso de la síntesis por detonación (método de producción a gran escala), la superficie de las partículas presenta usualmente grupos que contienen oxígeno y luego del proceso de purificación con ácidos fuertes, una variedad de grupos funcionales dominan la superficie, entre éstos se encuentran, grupos carboxílicos, hidroxilos, lactonas, cetonas y éteres⁷². Adicionalmente a los grupos antes mencionados, la superficie de los NDs también poseen ciertas cantidades de material grafitico sp^2 (Figura 1.14).

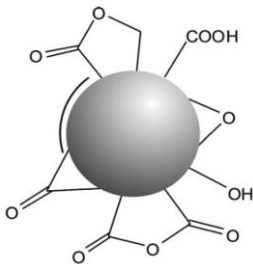


Figura 1.14. Representación de la superficie del ND, cubierta con distintos grupos funcionales. Tomado de la Ref. 72.

Los grupos funcionales unidos a la superficie de los NDs juegan un rol importante en la fuerte aglomeración de los mismos, debido a la unión inter-particular entre los grupos funcionales dando lugar a la formación de grandes aglomerados en el rango de cientos de nanómetros⁷³ (Figura 1.15).

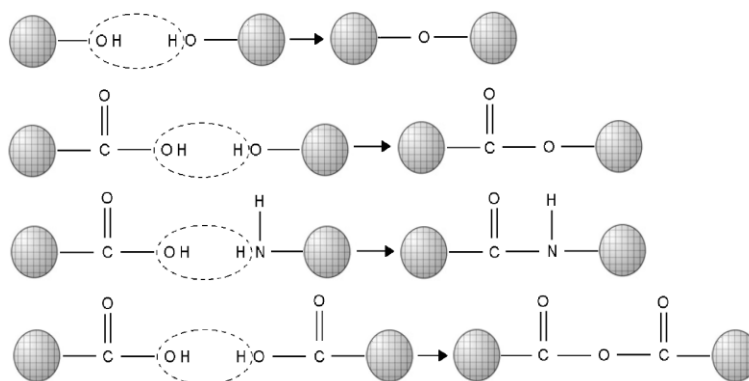


Figura 1.15. Representación esquemática de los enlaces entre partículas adyacentes de NDs. Formación de aglomerados. Modificado de la Ref. 73.

Dada la riqueza química de la superficie de los NDs, muchos tipos de reacciones químicas pueden llevarse a cabo, para introducir una amplia variedad de especies químicas y con esto promover la desagregación de los cúmulos, generando NDs viables para las distintas aplicaciones ya mencionadas⁷⁴.

Si bien la superficie de los NDs comerciales presenta una variedad de grupos funcionales, los cuales pueden ser usados para la funcionalización covalente, es más conveniente iniciar la derivatización con NDs carboxilados, los cuales son producidos durante la purificación de los NDs en aire u ozono^{7, 72b} o también con ácidos fuertes⁷⁵ (Figura 1.16).

Como muestra la Figura 1.16, la riqueza química de los nanodiamantes puede ser tan amplia como la de los nanotubos de carbono carboxilados. Por ejemplo, Krueger *et al.*⁷⁶ realizaron reacciones de esterificación en NDs con grupos O-H, introduciendo cadenas alquílicas largas, dando como resultado final NDs derivatizados, los cuales mejoraron su dispersión en disolventes orgánicos.

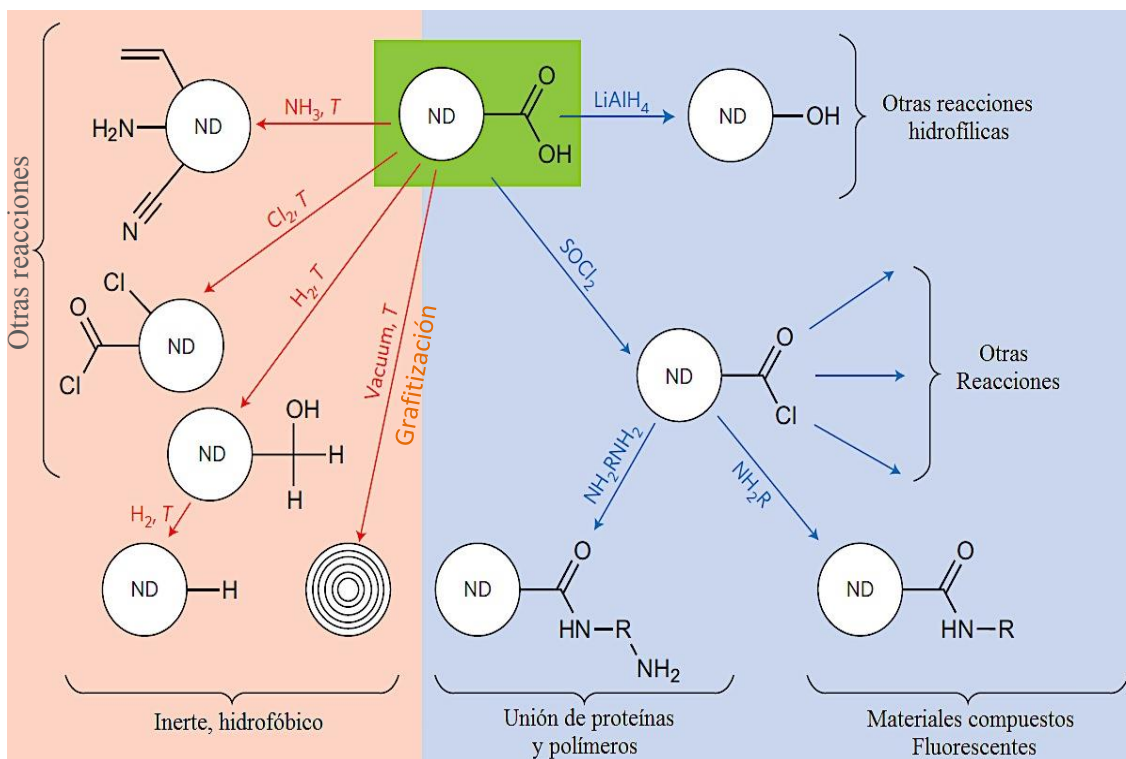


Figura 1.16. Derivatización química de la superficie del ND carboxilado, para dar diferentes grupos funcionales. La zona roja indica procesos llevados a cabo a altas temperaturas y en la zona azul se encuentran los procesos realizados por química en solución, algunas a temperatura ambiente. Tomado de la Ref. 7.

Otra de las reacciones de derivatización de interés en los NDs, al igual que con los NTC, son las aminaciones para dar lugar a la formación de amidas, ya que estos grupos permiten la unión posterior de otro tipo de moléculas de interés tales como biomoléculas, polímeros etc. Dhanak y colaboradores⁷⁷, funcionalizaron NDs con grupos amino en un método de 4 pasos (Figura 1.17).

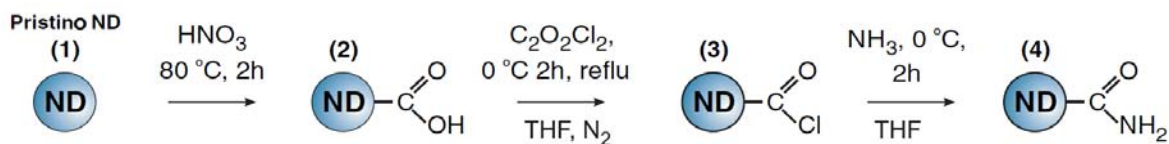


Figura 1.17. Ruta de síntesis usada por Dhanak para la funcionalización de NDs con aminas. Tomado de la Ref. 77.

Diversos grupos de investigación han usado diferentes métodos para la funcionalización de NDs, la mayoría de ellos reportan metodologías multi-pasos que conllevan el uso de reactivos altamente tóxicos⁷⁸; esto conduce a la búsqueda de metodologías alternativas para la obtención de materiales de carbono funcionales, bajo este criterio Basiuk *et al.*⁷⁸ proponen emplear la técnica de funcionalización en fase gas y libre de disolventes, utilizada para la aminación de nanotubos de carbono de pared múltiple⁷⁹, en la amidación directa de los NDs. La característica distintiva de su método es que la formación de amidas procede por activación térmica de los grupos carboxílicos en lugar de activación química, de la misma manera que lo emplearon para SWNTs⁵⁴.

1.2 Teoría de los Funcionales de la Densidad

Debido a que las técnicas de caracterización habituales representan un problema constante en la química de los materiales de carbono, siendo más prominente para los nanotubos, ya que éstas no proveen información estructural explícita de los productos obtenidos⁸⁰, el modelado computacional representa una herramienta ideal para el análisis de dichas estructuras que ayude en la interpretación de los resultados experimentales⁸¹.

La química computacional emerge como un subcampo de la química teórica para ayudar en la resolución de problemas químicos por medio de la simulación en ordenadores. El uso de programas desarrollados para tales fines, permite calcular las estructuras y propiedades de las moléculas. Para abordar dichos estudios, la química teórica ofrece una gran variedad de métodos, divididos en dos grandes categorías: 1) La mecánica molecular, basada en las leyes de la mecánica clásica y por lo tanto usan como modelo una molécula compuesta por átomos (considerándolos partículas puntuales con masa y carga) unidos por enlaces, comparados con resortes⁸² y 2) La mecánica cuántica, la cual se basa en la resolución de la función de onda y con ésta la información de las propiedades del sistema. A su vez el segundo método se divide en dos: métodos *ab initio* y métodos semiempíricos.

La tarea principal de la química computacional es el cálculo de la Superficie de Energía Potencial⁸³ (SEP), ésta describe la energía de la molécula en función de su geometría: longitudes

de enlace, ángulos de enlace y torsión, etc⁸². La construcción de la SEP se restringe a las partes de mayor utilidad en química, usualmente las partes interesantes de la SEP son los arreglos nucleares que tengan la menor energía. Si se conoce la energía como una función de las coordenadas nucleares, es posible conocer las propiedades conforme cambia la energía al aplicar una perturbación⁸⁴.

Los cálculos básicos que comúnmente se realizan son:

- Cálculo de la energía en un punto (*Single Point*): se calcula la función de onda y la densidad de carga de un arreglo particular de los átomos.
- Optimización de la geometría: determina la estructura mínima del sistema. El cálculo se inicia con una estructura de partida, luego sistemáticamente con el cálculo se va cambiando la geometría hasta encontrar el punto de mínima energía.
- Cálculos de frecuencia: calcula varios modos vibracionales dentro de una molécula y su termoquímica.

La teoría de la estructura electrónica está basada en las leyes de la mecánica cuántica y se enfoca en la predicción de las propiedades de los sistemas atómicos y moleculares⁸². Los métodos de cálculo parten de la resolución de la ecuación de Schrödinger (Ec. 2.1) independiente del tiempo para un sistema químico polieletrónico dado, expresada en términos del operador Hamiltoniano (\hat{H}), el cual incluye la energía cinética y las coordenadas del sistema.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad Ec. 2.1$$

Dado que el objetivo es describir las propiedades del sistema, se asume que los núcleos y los electrones son partículas puntuales de masa y carga, por lo tanto la ecuación se puede expresar según la ecuación 2.2, donde el operador Hamiltoniano se puede descomponer en distintos términos de energía que incluyan la energía de repulsión y de atracción de las diferentes partículas de sistema.

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{E Cinética de los Núcleos}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{E Cinética de los Electrones}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{\text{E Repulsión de los Núcleos}} - \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}}_{\text{E Atracción de los Electrones-Núcleos}} + \underbrace{\sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{E Repulsión de los Electrones}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde α y β se refieren a los núcleos, i y j a los electrones, r a la distancia entre partículas y Z a los números atómicos. En este punto, la aproximación de Born-Oppenheimer tiene lugar, dado que la masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos y por lo tanto su velocidad es mayor, se considera a los núcleos fijos en el espacio. De este modo se omite el primer término de la ecuación 2.2, simplificando el Hamiltoniano.

Como la ecuación de Schrödinger no se puede resolver con exactitud para sistemas poliatómicos, aún con la simplificación del Hamiltoniano, debido a la repulsión electrón-electrón, existen varios métodos para abordar la resolución aproximada de la ecuación, entre ellos se encuentran el método de Hartree-Fock⁸⁵ y la Teoría de los Funcionales de la Densidad⁸⁶, esta última como una alternativa para tratar sistemas grandes a un costo computacional moderado.

La Teoría de los Funcionales de la Densidad se establece a partir de los teoremas de Hohenberg y Kohn^{86a}:

- 1) Establece la correspondencia entre la densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado y el potencial local externo, por lo tanto todas las propiedades físicas obtenidas a partir de ese potencial se pueden expresar en términos de la densidad electrónica ρ , es decir, que ρ contiene la información del sistema, consecuentemente la energía es un funcional de la densidad en el estado fundamental. Adicionalmente, como la energía del sistema es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre el núcleo y los electrones y el potencial debido a la repulsión entre los electrones, todos los componentes quedan dependientes de la densidad (Ec. 2.3).

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde E_v es la energía que depende del potencial externo.

- 2) Establece que la energía de un estado fundamental no degenerado se puede obtener por el método variacional y que la densidad electrónica exacta de dicho estado es quien minimiza la energía total (Ec. 2.4)

$$\bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] + \int \rho v(r) dr \geq E_v[\rho_0] \quad \text{Ec. 2.4}$$

No obstante no se conoce la forma exacta del funcional $E[\rho]$; para resolver este problema Kohn y Sham⁸⁷ propusieron un método para aproximar el funcional y con esto encontrar la densidad y a partir de ella, la energía E_0 . Para tal efecto, ellos consideraron un sistema de referencia de N electrones que no interaccionaran entre si bajo el mismo potencial externo, en el cual la densidad en el estado fundamental es igual a la densidad del sistema real.

La clave de la teoría de Kohn-Sham es calcular la energía cinética asumiendo electrones que no interaccionan, así la energía puede expresarse como sigue:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde T_s corresponde a la energía cinética, E_{ne} energía de atracción entre el núcleo y los electrones, J es la repulsión entre los electrones y E_{xc} incluye la diferencia de la energía cinética entre el sistema real y el de referencia, como también las energías de correlación e intercambio (Ec. 2.6).

$$E_{ex}[\rho] = (T[\rho] - T_{ref}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad \text{Ec. 2.6}$$

En este punto del desarrollo de la Teoría de los Funcionales de la Densidad se presenta otro inconveniente y es que el funcional $E_{xc}[\rho]$ no se conoce, por esta razón se han desarrollado varios métodos para encontrar aproximaciones a este funcional y así poder resolver la ecuación 2.5^{82, 84}.

1.2.1 Aproximación Local de la Densidad

La aproximación LDA (Por sus siglas en inglés de *Local Density Aproximation*) es la más sencilla para estimar la energía de correlación e intercambio. Ésta se basa en la suposición de que la densidad ρ_0 no cambia significativamente con la posición. A partir de esto se deriva que el potencial de correlación e intercambio se pueden tratar separadamente (Ec. 2.7), así el término correspondiente al intercambio se puede conocer desde el sistema hipotético del *Jellium*, mientras que la parte de correlación ha sido calculada numéricamente, con parametrizaciones de Vosko, Will y Nussair⁸⁸ creándose así, por ejemplo, el funcional VWN.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad \text{Ec. 2.7}$$

Pese a la simplicidad de la LDA y los buenos resultados que arroja para ciertos sistemas, una de las principales desventajas de esta aproximación es la tendencia a sobreestimar las energías de enlace, adicionalmente no es apropiado para tratar sistemas con interacciones más débiles.

1.2.2 Aproximación de Gradiente Generalizado

A diferencia de la LDA, la aproximación GGA (Por sus siglas en inglés de *Generalized Gradient Aproximation*) por gradiente propone que la E_{xc} no sólo dependen del valor de la densidad (ρ) sino también de su gradiente⁸⁴ ($\nabla\rho$). Usualmente la E_{xc} bajo esta aproximación se expresa de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Se han desarrollado diferentes aproximaciones haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos introduciendo parámetros empíricos. Así por ejemplo, Perdew y Wang introdujeron correcciones de gradiente sin involucrar parámetros empíricos, generando el funcional PW86⁸⁹. Por otro lado, como la expresión de la E_{xc} está compuesta por dos partes, también se pueden tener funcionales combinados, como es el caso del funcional BLYP, el cual es una conjunción del funcional de intercambio de Becke⁹⁰ (B88) con el de correlación de Lee, Yang y Parr⁹¹ (LYP). De este modo es como han surgido los diferentes funcionales que hoy en

día se usan en la aplicación de la DFT, con la intención de introducir otros términos a la expresión de la E_{xc} , tal es el caso de los funcionales *meta*-GGA o gradiente de mayor orden⁸⁴, los cuales incluyen la densidad de energía cinética o el Laplaciano de la densidad ($\nabla^2\rho$), un ejemplo de esta familia de funcionales es el funcional M06-2X (usado en este trabajo), implementado por el grupo de Truhlar⁹², el cual está parametrizado para no metales y recomendado para tratar sistemas con interacciones no covalentes.

1.2.3 DFT con corrección de dispersión

En el ítem anterior se presentó brevemente el progreso que ha ido teniendo la DFT, sin embargo los sistemas supramoleculares, gobernados principalmente por interacciones de van der Waals presentaban grandes dificultades para ser calculados bajo las aproximaciones LDA y GGA. Es así que Wu y Yang⁹³ propusieron introducir una energía de atracción adicional a los cálculos de estructura electrónica por DFT (Ec. 2.9).

$$E_{vdW} = -f_d(R) \frac{C_6}{R^6} \quad Ec. 2.9$$

Donde $f_d(R)$ es una función de amortiguación, la cual equivale a 1 para un valor de R grande y 0 para un valor de R pequeño, R son las distancias interatómicas y el coeficiente C_6 (coeficientes de dispersión) define la forma asintótica de la atracción de van der Waals; con esto la energía total con la corrección de dispersión es:

$$E_T = E_{DFT} + E_{dis} \quad Ec. 2.10$$

No obstante como la corrección de dispersión se basa en el comportamiento asintótico de $1/R^6$ y los coeficientes C_6 para un par de átomos dado, se han propuesto diferentes esquemas de corrección en esta dirección. Tal es el caso de Grimme⁹⁴ quien desarrolló un método para estudiar complejos supramoleculares, basado en la propuesta de Wu *et al.* y que los cálculos DFT fueran más eficientes en cómputo. Por su parte, Ortmann *et al.*⁹⁵ emplearon una función de amortiguación de tal manera que el funcional dependiera de ésta, al igual que los parámetros escalares y los coeficientes. Otro ejemplo, es el estudio realizado por Tkatchenko y Scheffler⁹⁶, en el cual desarrollaron un método no empírico para obtener los coeficientes C_6 desde la densidad

electrónica del estado fundamental, demostrando que los coeficientes C_6 dependen fuertemente del ambiente de enlace del átomo en una molécula.

Referencias

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund in Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Capítulo 2 - Carbon Materials, (Ed. M. S. D. D. C. Eklund), Academic Press, San Diego, 1996, pp. 15-59.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [3] Y. Su and Y. Zhang, *Carbon* **2015**, *83*, 90-99.
- [4] The Story of Graphene, The University of Manchester, **2014**, <http://www.graphene.manchester.ac.uk>, Consultada, 31.07.2015
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.
- [6] a) N. Hamada, S.-i. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579-1581; b) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204-2206.
- [7] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho and Y. Gogotsi, *Nat Nano* **2012**, *7*, 11-23.
- [8] E. V. Basiuk and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 644-672.
- [9] N. K. Elena and I. B. Evgenii, *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 889.
- [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund in Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Capítulo 1-Historical Introduction, (Ed. M. S. D. D. C. Eklund), Academic Press, San Diego, 1996, pp. 1-14.
- [11] R. Taylor, J. P. Hare, A. a. K. Abdul-Sada and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1423-1425.
- [12] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund in Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Capítulo 3 - Structure of Fullerenes, (Ed. M. S. D. D. C. Eklund), Academic Press, San Diego, 1996, pp. 60-79.
- [13] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor and D. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147-149.
- [14] a) S. J. Duclos, K. Brister, R. C. Haddon, A. R. Kortan and F. A. Thiel, *Nature* **1991**, *351*, 380-382; b) R. S. Ruoff and A. L. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1553-1555.
- [15] B. Bhushan, B. K. Gupta, G. W. Van Cleef, C. Capp and J. V. Coe, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 3253-3255.
- [16] a) R. C. Haddon, L. E. Brus and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459-464; b) S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 233-238.
- [17] K. M. Kadish and R. S. Ruoff in Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology, Capítulo 1 - Electrochemistry of Fullerenes, Wiley, 2000, pp. 1-51.
- [18] M. Carano, M. Marcaccio and F. Paolucci in Fullerenes: Principles and Applications, Capítulo 3 - Three Electrodes and a Cage: An Account of Electrochemical Research on C₆₀, C₇₀ and their Derivatives, The Royal Society of Chemistry, 2007, pp. 51-78.

- [19] A. Mateo-Alonso, N. Tagmatarchis and M. Prato in Carbon Nanomaterials, Capítulo 1 - Fullerenes and Their Derivatives, (Ed. Y. Gogotsi), CRC Press, 2006, pp. 1-40.
- [20] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund in Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Capítulo 10 - Fullerene Chemistry and Electrochemistry, (Ed. M. S. D. C. Eklund), Academic Press, San Diego, 1996, pp. 292-328.
- [21] G. P. Miller, *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 952-959.
- [22] A. Hirsch and M. Brettreich in Fullerenes: Chemistry and Reactions, Capítulo 3 - Nucleophilic Additions, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 73-99.
- [23] X. Hu, Z. Jiang, Z. Jia, S. Huang, X. Yang, Y. Li, L. Gan, S. Zhang and D. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1129-1141.
- [24] J. Iehl, M. Urbain and J.-F. Nierengarten in Handbook of Carbon Nano Materials. Vol. 1: Synthesis and Supramolecular Systems, Capítulo 1 - Chemistry with Fullerene Building Blocks, 51 (Ed. E. F. D. S. a. K. M. Kadish), WILEY-VCH Verlag, **2012**, pp. 1-31.
- [25] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis and C. L. Raston, *Nature* **1994**, *368*, 229-231.
- [26] T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman and O. Wennerstrom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 604-606.
- [27] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339-1351.
- [28] C. E. Kibbey, M. R. Savina, B. K. Parseghian, A. H. Francis and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3717-3719.
- [29] H. Imahori and Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 2445-2457.
- [30] P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487-10495.
- [31] V. A. Basiuk, F. F. Contreras-Torres, M. Bassiuk and E. V. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2009**, *6*, 1383-1411.
- [32] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- [33] M. Dresselhaus and P. Avouris in Carbon Nanotubes, Capítulo 1 - Introduction to Carbon Materials Research, 80 Eds.: M. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris), Springer Berlin Heidelberg, 2001, pp. 1-9.
- [34] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, *Zurn Fisic Chim* **1952**, *26*, 88-95.
- [35] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603-605.
- [36] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 6234-6242.
- [37] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker, *Nature* **1998**, *391*, 59-62.
- [38] D. H. Robertson, D. W. Brenner and J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 12592-12595.
- [39] G. Overney, W. Zhong and D. Tománek, *Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters* **1993**, *27*, 93-96.
- [40] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, *Nature* **1996**, *381*, 678-680.
- [41] a) P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature* **1993**, *361*, 333-334; b) M. R. Pederson and J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2689-2692; c) D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29-36.
- [42] R. C. Haddon and K. Raghavachari, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5207-5220.
- [43] a) S. C. Tsang, P. J. F. Harris and M. L. H. Green, *Nature* **1993**, *362*, 520-522; b) P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki and H. Hiura, *Nature* **1993**, *362*, 522-525.
- [44] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris and M. L. H. Green, *Nature* **1994**, *372*, 159-162.
- [45] D. Srivastava, D. W. Brenner, J. D. Schall, K. D. Ausman, M. Yu and R. S. Ruoff, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 4330-4337.

- [46] R. M. Lago, S. C. Tsang, K. L. Lu, Y. K. Chen and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1355-1356.
- [47] A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi and J. R. Heath, *Angew. Chem. Int. Ed* **2001**, *40*, 1721-1725.
- [48] a) D. T. Mitchell, S. B. Lee, L. Trofin, N. Li, T. K. Nevanen, H. Söderlund and C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11864-11865; b) E. G. Rakov in Carbon Nanomaterials, Capítulo 3 - Chemistry of Carbon Nanotubes, (Ed. Y. Gogotsi), Taylor & Francis, **2006**, pp. 85-155.
- [49] a) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco and M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105-1136; b) E. V. Basiuk in Chemistry of Carbon Nanotubes, Capítulo 4 - Solvent-Free Techniques for Covalent Chemical Modification of Carbon Nanotubes, Vol. 2 Eds.: V. A. Basiuk and E. V. Basiuk), American Scientific Publishers, **2008**, pp. 55-79.
- [50] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny and S. S. Wong, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 17-29.
- [51] H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, C. Kramberger and T. Pichler, *Synth. Met.* **2004**, *141*, 113-122.
- [52] a) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95-98; b) Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley and R. E. Smalley, *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423-2431; c) M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 834-840.
- [53] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis and R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105-1113.
- [54] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J.-G. Bañuelos, J.-M. Saniger-Blesa, V. A. Pokrovskiy, T. Y. Gromovoy, A. V. Mischanchuk and B. G. Mischanchuk, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1588-1597.
- [55] a) E. V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee and V. A. Basiuk, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 863-866; b) V. A. Basiuk, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 8890-8897.
- [56] J. Zhang, J. K. Lee, Y. Wu and R. W. Murray, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 403-407.
- [57] G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, S. Campidelli and M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 62-65.
- [58] V. Král, J. Králová, R. Kaplánek, T. Bríza and P. Martásek, *Physiol. Res.* **2006**, *55*, S3-S26.
- [59] H. Murakami, T. Nomura and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 481-485.
- [60] Basiuk, E. V. Rybak-Akimova, V. A. Basiuk, D. Acosta-Najarro and J. M. Saniger, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1249-1252.
- [61] V. V. Danilenko, *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 595-599.
- [62] A. E. Aleksenskii, M. V. Baidakova, A. Y. Vul' and V. I. Siklitskii, *Phys. Solid State* **1999**, *41*, 668-671.
- [63] H. D. Espinosa, B. Peng, B. C. Prorok, N. Moldovan, O. Auciello, J. A. Carlisle, D. M. Gruen and D. C. Mancini, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6076-6084.
- [64] a) T. Xu, J. Zhao and K. Xu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1996**, *29*, 2932; b) J.-Y. Lee and D.-S. Lim, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, *188-189*, 534-538.
- [65] B. Slepetz, I. Laszlo, Y. Gogotsi, D. Hyde-Volpe and M. Kertesz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14017-14022.
- [66] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H. C. Chang, V. Jacques and J. F. Roch, *Phys. Rev. B.* **2010**, *82*, 115449.
- [67] P. Neumann, J. Beck, M. Steiner, F. Rempp, H. Fedder, P. R. Hemmer, J. Wrachtrup and F. Jelezko, *Science* **2010**, *329*, 542-544.

- [68] a) J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth and M. D. Lukin, *Nature* **2008**, *455*, 644-647; b) G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko and J. Wrachtrup, *Nature* **2008**, *455*, 648-651.
- [69] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang and W. Fann, *Nat Nano* **2008**, *3*, 284-288.
- [70] E. K. Chow, X.-Q. Zhang, M. Chen, R. Lam, E. Robinson, H. Huang, D. Schaffer, E. Osawa, A. Goga and D. Ho, *Sci. Transl. Med.* **2011**, *3*, 542-544.
- [71] A. Thalhammer, R. J. Edgington, L. A. Cingolani, R. Schoepfer and R. B. Jackman, *Biomaterials* **2010**, *31*, 2097-2104.
- [72] a) D. Valerii Yu, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 607; b) A. Krueger, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1485-1492.
- [73] X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu and B. Wang, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 688-693.
- [74] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave and V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3924-3930.
- [75] V. F. Loktev, V. I. Makal'skii, I. V. Stoyanova, A. V. Kalinkin, V. A. Likholobov and V. N. Mit'kin, *Carbon* **1991**, *29*, 817-819.
- [76] A. Krueger and T. Boedeker, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1367-1370.
- [77] V. R. Dhanak, Y. V. Butenko, A. C. Brieva, P. R. Coxon, L. Alves and L. iller, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 3084-3090.
- [78] E. V. Basiuk, A. Santamaría-Bonfil, V. Meza-Laguna, T. Y. Gromovoy, E. Alvares-Zauco, F. F. Contreras-Torres, J. Rizo, G. Zavala and V. A. Basiuk, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *275*, 324-334.
- [79] E. V. Basiuk, O. Ochoa-Olmos, F. F. Contreras-Torres, V. Meza-Laguna, E. Alvarez-Zauco, I. Puente-Lee and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5546-5554.
- [80] a) M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss and F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed* **2001**, *40*, 4002-4005; b) J. L. Bahr and J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952-1958.
- [81] F. M. Smagellotti in Chemistry of Carbon Nanotubes, Capítulo 11 - Density Functional Theory Methods in Theoretical Chemistry of Carbon Nanotubes, Vol. 3 Eds.: E. Basiuk and V. Basiuk), American Scientific Publishers, **2008**, pp. 205-222.
- [82] G. Cuevas and F. Cortés, *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, **2003**, p. 169.
- [83] E. Lewar, *Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Kluwer Academic Publishers, **2004**, p. 482.
- [84] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2^o Edition, **2007**, p. 620.
- [85] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390.
- [86] a) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871; b) M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 259-262.
- [87] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [88] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [89] J. P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8800-8802.
- [90] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [91] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785-789.
- [92] Y. Zhao and D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.

- [93] Q. Wu and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 515-524.
- [94] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463-1473.
- [95] F. Ortman, F. Bechstedt and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B.* **2006**, *73*, 205101.
- [96] A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.

2

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Dadas las características y propiedades de los alótropos nanométricos del carbono, se abre la posibilidad de obtener nuevos materiales, que cumplan con los distintos requerimientos demandantes de las diversas áreas de aplicación. Sin embargo, como parte de sus propiedades intrínsecas presentan diversos fenómenos de superficie, dando a los nanomateriales de carbono la característica de formar agregados entre sí, limitando de esta manera su manipulación y procesabilidad, como parte de esto es su difícil integración en cualquier medio orgánico o acuoso, restringiendo una gran parte de sus posibles aplicaciones. Es así como surge la funcionalización química de los nanomateriales de carbono (NMC) como una herramienta útil para afrontar esta problemática, generando un sinnúmero de posibilidades en la obtención de nuevos materiales híbridos funcionales, los cuales dependiendo del tipo de funcionalización empleado y del tipo de molécula usada, pueden mantener las características originarias de los materiales de carbono o adoptar características nuevas, provistas por una combinación de las propiedades de ambos materiales, ampliando así la búsqueda de nuevos materiales útiles tanto en aplicaciones tecnológicas como médicas. No obstante la mayoría de las metodologías recurridas para llevar a cabo la funcionalización, utilizan reactivos altamente tóxicos, varios pasos de reacción y diversas operaciones de pos-tratamiento. Al mismo tiempo la dispersión de los NMC demandan grandes cantidades de disolventes, como resultado se tienen materiales funcionalizados y altas cantidades de desechos. Por esta razón, la implementación de metodologías alternas para la funcionalización de NMC, que sean más responsables con el ambiente, es un tópico de gran interés para nuestro grupo de investigación. Bajo este precepto se pretende realizar la funcionalización de los materiales de carbono en fase gas, evitando la activación química de los NMC y en su lugar se aplica la activación térmica; para tales fines se deben buscar compuestos con determinadas características que permitan emplear dicha metodología.

Dentro de los compuestos de gran interés para tal objetivo, están las porfirinas y sistemas macrocíclicos similares ya que son térmicamente estables, permitiendo la sublimación de los mismos a temperaturas de trabajo moderadas. Además los materiales híbridos resultantes podrían

tener características fotovoltaicas o electroquímicas bastante útiles en el desarrollo de dispositivos para conversión de energía o sensores químicos.

Otro grupo de moléculas muy versátiles son las aminas ya que éstas pueden unirse a los nanotubos y nanodiamantes, a través de los grupos carboxílicos presentes en la superficie de ambos materiales, dicha unión puede hacerse de manera covalente dando lugar a la formación de amidas o por interacción iónica, también se pueden unir por medio de reacciones de adición al esqueleto conjugado de los nanotubos o fulerenos. Por otro lado las aminas dejan la posibilidad para derivatizaciones posteriores con una gran variedad de moléculas, entre éstas las de interés biológico, ampliándose así el rango de aplicaciones sugeridas para los nanomateriales.

3

HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Es posible realizar la funcionalización química de nanomateriales de carbono utilizando una metodología libre de disolventes, para lo cual se requiere que los materiales funcionalizantes posean una alta estabilidad térmica, o una presión de vapor baja, o un punto de fusión bajo. Por tal razón, se propone la funcionalización no covalente de nanotubos de carbono de pared sencilla, con el sistema macrocíclico NiTMTAA (Tetrametiltetraazaanuleno de níquel (II)), el cual es un sistema altamente conjugado y puede ser adsorbido en la superficie de los nanotubos a través de interacciones de van der Waals. Adicionalmente se espera que la forma estructural (tipo silla) del macrociclo ayude a una mejor interacción con los nanotubos de diámetros adecuados. Dado que las técnicas de caracterización presentan sus limitaciones, es importante la búsqueda de métodos computacionales que ayuden a explicar las interacciones entre ambos materiales y cómo éstas ocurren en términos de estructura. En este punto, el fullereno juega un rol importante como modelo de estudio extrapolable a los nanotubos, debido a que la química del fullereno es más precisa y por consiguiente más explorada.

Utilizando la misma metodología de funcionalización, se espera que mediante activación térmica de los grupos carboxílicos presentes en los nanotubos de pared sencilla oxidados y los nanodiamantes, se puedan llevar a cabo reacciones de amidación con dos amino-éteres corona, los cuales poseen puntos de fusión bajo. Así mismo también sería posible activar térmicamente los sitios más reactivos del fullereno C₆₀ y los nanotubos de pared múltiple, para realizar la aminación directa con los amino-éteres corona.

4

ESTUDIO DEL SISTEMA MODELO C₆₀-H₂TPP POR DFT

4.1 *Objetivos*

4.1.1 *Objetivo General*

- Estudiar sistemáticamente por Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) el sistema modelo fullereno C₆₀-H₂TPP, con la finalidad de encontrar el método más apropiado para estudiar las interacciones no covalentes entre el C₆₀ y el sistema macrocíclico H₂TTP que puedan ser extrapolables a sistemas similares.

4.1.2 *Objetivos específicos*

- Estudiar el modelo fullereno-tetrafenilporfirina (C₆₀-H₂TPP) evaluando los diferentes funcionales disponibles en el programa DMol3 de la paquetería Materials Studio 3.2.
- Evaluar la corrección de dispersión en los funcionales PW91, PBE, PWC y VWN en el estudio del modelo C₆₀-H₂TPP con el módulo DMol3 del paquete Materials Studio Modeling 6.0.

4.2 *Cálculos sin corrección de dispersión*

4.2.1 *Metodología*

El estudio se realizó a partir de un cálculo de optimización de la geometría del complejo supramolecular C₆₀-H₂TPP (Fig 4.1). Se emplearon los 10 funcionales disponibles en el módulo DMol3 implementado en el paquete *Materials Studio 3.2* de *Accelrys Inc*¹. Los funcionales evaluados fueron: Aproximación de Densidad Local (LDA): PWC² y VWN³ y Aproximación de

Gradiente General (GGA): PW91², BP^{2, 4}, PBE⁵, BLYP^{4, 6}, BOP⁷, VWN-BP²⁻⁴, RPBE^{5, 8} y HCTH⁹. Todos los funcionales se usaron con un conjunto base doble numérica DNP con funciones de polarización, añadiendo una función tipo *p* para los átomos de hidrógeno y funciones tipo *d* para los átomos distintos al hidrógeno. Todos los cálculos se realizaron bajo parámetros de integración y convergencia fina, con una tolerancia de 10⁻⁶. Se trataron todos los electrones y se usó ocupación en el orbital de Fermi^{10,11}. Adicionalmente, debido a la naturaleza numérica de la aproximación teórica implementada en DMol3, distintos valores de *orbital cutoff* se testearon con cada funcional: 3.0, 3.3, 3.7, 4.0 y 4.5 Å.

Se tomó el complejo supramolecular C₆₀-H₂TPP como modelo para la evaluación de los funcionales, debido a que existen reportes experimentales de parámetros estructurales a partir del análisis de las estructuras de rayos x¹², permitiendo una comparación directa entre un sistema real y los resultados obtenidos con cada uno de los funcionales utilizados en este estudio.

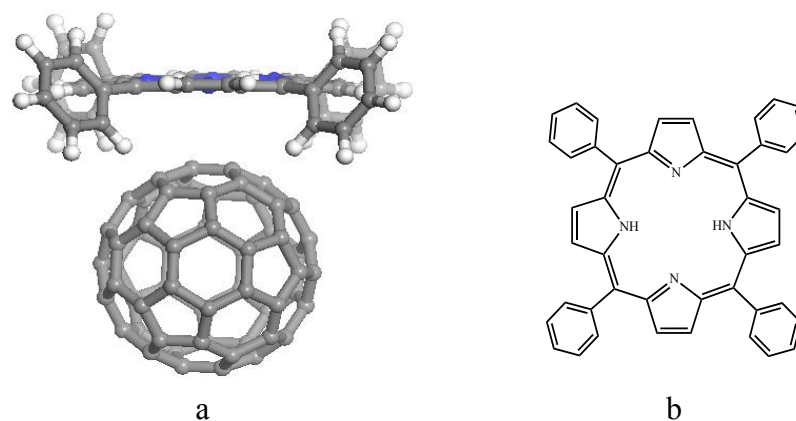


Figura 4.1. a) Modelo C₆₀-H₂TPP y b) Estructura de la H₂TPP.

4.2.2 Resultados y discusión

Para evaluar la efectividad del método y así elegir uno o varios funcionales que sean más idóneos para calcular sistemas no covalentemente unidos, se tomaron en cuenta, principalmente, dos parámetros estructurales (Fig. 4.2). Primero, la distancia más corta entre un átomo de nitrógeno de la porfirina y un átomo de carbono del fullereno, la cual puede ser directamente comparada con datos en la literatura¹² (3.0-3.1Å) y segundo, el ángulo diedro C-N-N-C de los anillos de pirrol desprotonados de la porfirina, como una medida de la distorsión del sistema

macrocíclico, teniendo en cuenta que la porfirina es un sistema π conjugado¹³ plano y esta característica no debe ser visiblemente alterada.

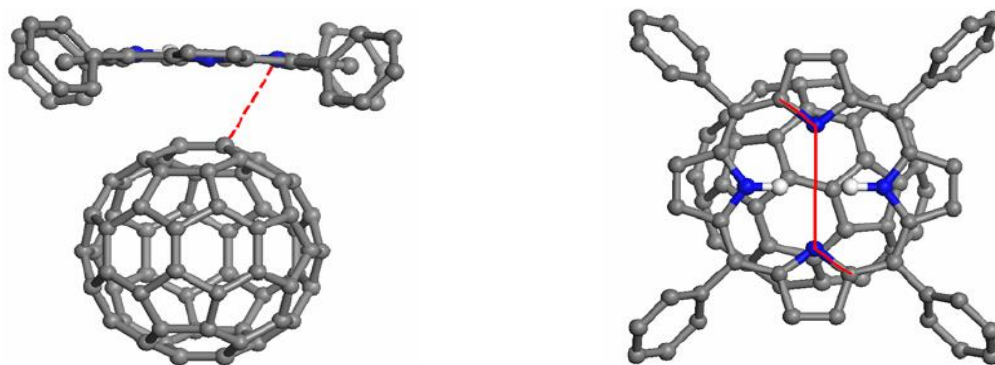


Figura 4.2. Parámetros geométricos analizados, marcados en línea roja. Izquierda, Distancia más corta $N_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$. Derecha, ángulo diedro C-N-N-C. Se han omitido los átomos de hidrógeno de los anillos fenílicos para mayor claridad.

Como se mencionó en la metodología, adicionalmente cada funcional se evaluó con diferentes valores de *global orbital cutoff*, debido a que éste es un parámetro ajustable dentro del módulo DMol3 y que de acuerdo con el manual de uso no tiene ningún impacto sustancial en los resultados; pero dependiendo del valor usado puede reducir el tiempo de cómputo. Además el valor designado por defecto depende de los átomos implicados en el sistema y del conjunto base usado¹⁴; por este motivo se eligieron 5 valores de *global orbital cutoff* diferentes, para analizar su verdadera incidencia dentro del cálculo y el resultado final en nuestro sistema de estudio. Así para el primer parámetro estructural, se graficaron las distancias obtenidas por cada funcional (Fig. 4.3), en función del valor del *global orbital cutoff*.

La gráfica muestra la diferencia significativa en las distancias al aumentar los valores del *cutoff*; visto detalladamente, las distancias reproducidas con los funcionales LDA: PWC y VWN, se encuentran entre los 2.81 y 2.98 Å, con una diferencia de 0.17 Å entre los valores límite del *orbital cutoff* estudiados. Asimismo se puede observar la gran similitud en las distancias obtenidas por ambos funcionales, las cuales se encuentran en promedio 0.15 Å por debajo de las distancias experimentales. De los funcionales testeados por Basiuk y colaboradores¹⁵ sobre un modelo de tetrafenilporfirina-C₆₀ y usando un valor de *global orbital cutoff* de 4.5 Å; encontraron

que los funcionales PWC y VWN fueron los que mejor reproducían las distancias, 2.9 y 3.0 Å respectivamente. Sin embargo, no fueron los mejores en reproducir las geometrías para cada molécula, respecto de los datos experimentales.

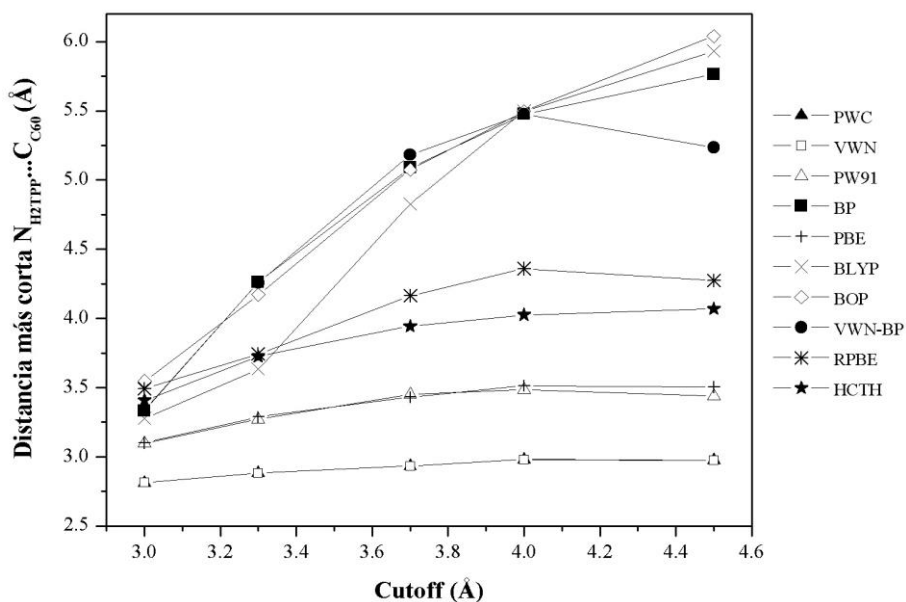


Figura 4.3. Efecto del *global orbital cutoff* en la distancia $N_{por} \cdots C_{C60}$ en la optimización de la geometría C_{60} - H_2 TPP con los funcionales LDA y GGA testeados.

Para los funcionales GGA se tiene una clara división en los resultados (Fig. 4.3), generándose así tres grupos para ser discutidos. I) PW91 y PBE; II) RPBE y HCTH y III) BOP, BLYP, BP y VWN-BP.

PW91 y PBE, proporcionan resultados semejantes entre sí, al igual que los funcionales LDA, además a partir de la gráfica, se puede observar que las distancias reproducidas son las siguientes a las obtenidas por los funcionales PWC y VWN y por ende mucho más cercanas a las observadas experimentalmente, con valores que van desde 3.09 Å para un valor de *global orbital cutoff* de 3.0 Å, hasta 3.51 Å para 4.5 Å de *global orbital cutoff*. Estas distancias son comparables a las encontradas por Toivonen y colaboradores¹⁶, las cuales están entre 3.1 y 3.4 Å con el funcional PBE, usando el programa gaussian.

Para los demás funcionales GGA, grupo II y III se observa que las distancias (3.27-6.04 Å) exceden los valores experimentales para todos los valores de *global orbital cutoff* evaluados. Particularmente, el funcional BLYP para un valor de *orbital cutoff* de 3.0 Å, arrojó una distancia

$N_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$ de 3.28 Å, la cual aumenta a 5.93 Å para un *global orbital cutoff* de 4.5 Å. El resultado sobrestimado obtenido con BLYP, para valores de *cutoff* superiores a 3.3 Å, se ha manifestado en otros reportes, en los cuales las distancias de separación entre los componentes es muy larga, siendo inconsistente con las distancias experimentales. Por su parte, Boyd y colaboradores^{12a}, realizaron una serie de cálculos de optimización de la geometría, con los funcionales VWN, PBE y BLYP, encontrando distancias entre 3.14-3.26 Å para los contactos C··N del *cluster* C₆₀-porfirina, comparables a las experimentales halladas por ellos mismos.

En general, los funcionales PWC, VWN, PW91 y PBE son los que generan menos diferencias en las distancias $N_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$ con respecto al rango de valores de *orbital cutoff* testeados, mientras que los resultados obtenidos con la mayoría de los orbitales GGA, grupos II y III, se ven seriamente afectados al aumentar el valor del *orbital cutoff*. Ésta tendencia es también observada por Siegrist¹⁷, en cuyo trabajo evalúa distintos valores de *orbital cutoff*, desde 3.7 a 7.7 Å, en la optimización de la geometría de la Tri-L-alanina usando DMol3, concluyendo que valores mayores de *cutoff* (4.7 Å) generan grandes discrepancias con la geometría obtenida por rayos x y con algunas propiedades espectroscópicas evaluadas. Adicionalmente, en estos grupos se pone de manifiesto que incluso, utilizando el valor de *global orbital cutoff* por defecto, el cual para el conjunto base usado es de 3.7 Å, los resultados generan distancias superiores a 3.9 Å.

El segundo parámetro estructural importante, fue el comportamiento del ángulo diedro C-N-N-C, como una medida de la distorsión del anillo de la porfirina en función del *global orbital cutoff* aplicado (Figura 4.4). Analizando el comportamiento del ángulo diedro, sólo se observa una tendencia entre los funcionales PWC y VWN, donde se evidencia que valores de *cutoff* inferiores a 4.0 Å generan una mayor distorsión de la porfirina, con ángulos diedros entre 164° y 172°. Para los 8 funcionales (GGA) restantes, se presenta un comportamiento dispar, sin embargo los ángulos diedros resultantes, son mucho más cercanos a 180° que aquellos obtenidos con los funcionales LDA. Por ejemplo, el funcional PBE presenta ángulos alrededor de 180° para valores de *orbital cutoff* de 3.3 y 3.7 Å y con los funcionales BOP, PW91 y BLYP a un valor de *cutoff* de 4.0 Å también se generan ángulos diedros cercanos a 180°.

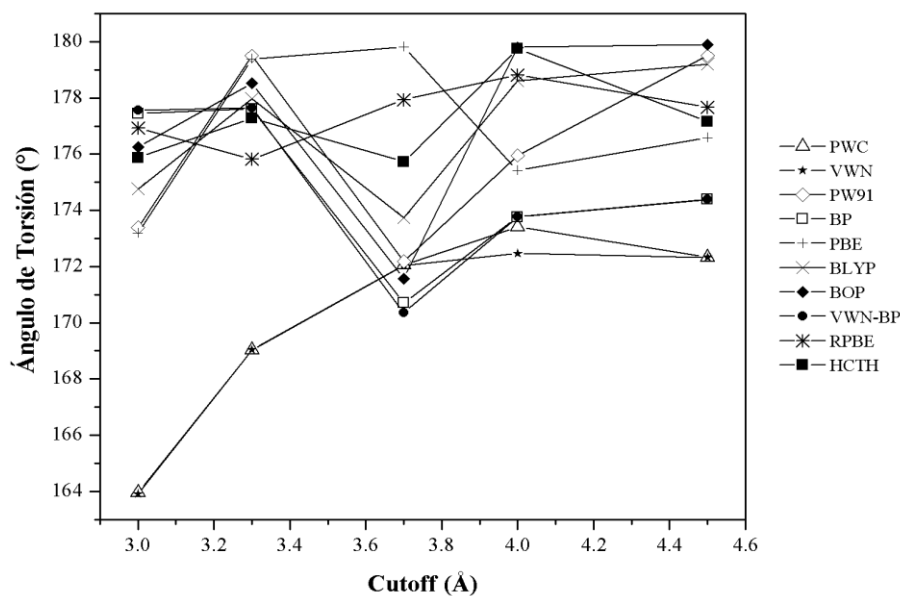


Figura 4.4. Efecto del *global orbital cutoff* en el ángulo diedro C-N-N-C en la optimización de la geometría C₆₀-H₂TPP con los funcionales LDA y GGA testeados.

Para este parámetro el único valor experimental reportado en la literatura, es el discutido por Konarev y colaboradores^{12b}, donde se encuentra una desviación de la planaridad del anillo de la porfirina de 0.19 Å. No obstante, éste es el resultado de una estructura en sándwich C₆₀-H₂TPP-C₆₀, por lo tanto es de esperarse que la planaridad del sistema macrocíclico se mantenga.

El análisis de la gráfica de la energía total (E_T) dada en Hartree vs *cutoff* (Fig. 4.5), muestra una disminución de la E_T con el aumento del *global orbital cutoff* con todos los funcionales empleados. De nuevo se observa la similitud en los resultados proporcionados por los funcionales LDA, quienes a su vez dan las energías más altas para el sistema estudiado, respecto a los funcionales GGA. De esta manera se tiene que el orden de los funcionales en el cual la E_T disminuye es: PWC>VWN>PBE>BOP>HCTH>BLYP>PW91>BP>VWN-BP>RPBE.

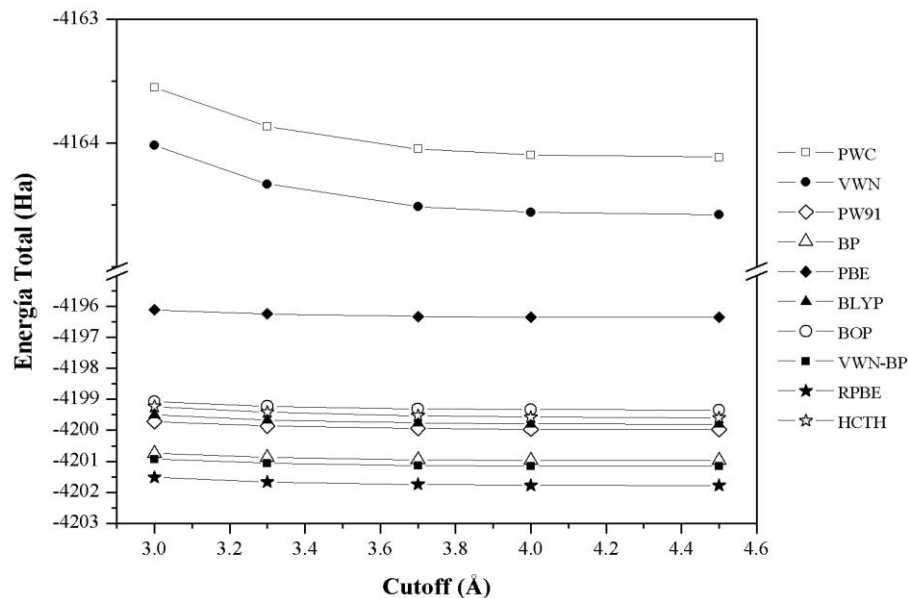


Figura 4.5. Efecto del *global orbital cutoff* en la energía total (Ha) calculada para el complejo C_{60} - H_2 TPP con los funcionales LDA y GGA.

Por su parte, el efecto del *cutoff* sobre la energía de formación ΔE (calculada a partir de la Ec. 4.1), es opuesto al generado sobre la E_T , pues como se observa en la Figura 4.6, los valores de la ΔE aumentan con el incremento del *global orbital cutoff*. Este efecto es más dramático para los 2 funcionales LDA, para los cuales la energía es reducida a la mitad; no obstante mantienen su tendencia, dando resultados con una diferencia de 0.03 kcal/mol en promedio.

$$\Delta E_{C_{60}+H_2TPP} = E_{C_{60}+H_2TPP} - (E_{C_{60}} + E_{H_2TPP}) \quad \text{Ec. 4.1}$$

Dentro de los funcionales GGA, se observó un caso particular para el funcional VWN-BP, el cual inició con una energía de formación negativa de 3.56 kcal/mol (3.0 Å de *cutoff*), llegando a una energía positiva de 0.06 kcal/mol a un valor *cutoff* de 4.5 Å.

De lo reportado por Liao *et al.*¹⁸, se puede realizar la comparación para los funcionales BP y PBE, los cuales para su esquema de cálculo arrojaron valores ΔE de -12.4 y -18.2 kcal/mol respectivamente, usando un conjunto base DZP; estos resultados difieren de los nuestros en 8 y 4 kcal/mol para los valores máximos de mínima energía obtenidos, empleando el valor más bajo de *orbital cutoff*. Sin embargo, esto también se refleja en las distancias de interacción de 2.7 Å obtenidas por ellos, mientras que para nuestros cálculos fueron superiores a 3.1 Å. Además

también es importante mencionar que los cálculos realizados por Liao fueron hechos con el programa ADF.

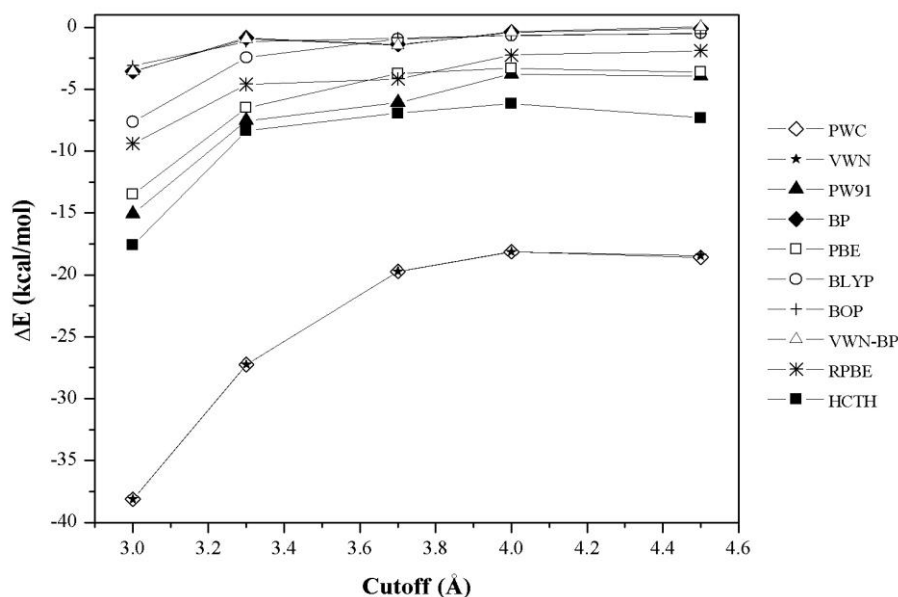


Figura 4.6. Efecto del *global orbital cutoff* en la energía de formación (kcal/mol) calculada para el complejo C_{60} - H_2 TPP con los funcionales LDA y GGA.

Finalmente se evaluó el efecto del *global orbital cutoff* sobre la diferencia de energía HOMO-LUMO del sistema. La Figura 4.7 muestra una tendencia general con el aumento del *cutoff*. Así para los funcionales LDA los valores del *gap* disminuyen en un 25% a valores *cutoff* de 4.5 Å y además presentan los valores más altos obtenidos en el estudio (0.82-1.1 eV).

Este efecto es incluso más drástico para la mayoría de los funcionales GGA, cuyos *gaps*, en general, disminuyen por encima del 50% a valores altos de *cutoff*, siendo el funcional BLYP el que presentó diferencias HOMO-LUMO más afectadas con valores de *cutoff* superiores a 4.0 Å.

Para realizar una comparación respecto a datos experimentales, ésta se debe hacer con cada uno de los componentes y no con el sistema C_{60} - H_2 TPP, ya que se carece de estos datos en la literatura. En ese sentido, se encuentra una controversia sobre los datos experimentales de *band gap* para el fullereno, puesto que se hallan datos reportados desde 1.5 hasta 2.3 eV, (Ref. 23 y referencias ahí citadas). Por ejemplo Rabenau y colaboradores¹⁹ determinan como valor experimental de *band gap* para el C_{60} 1.86 eV, por lo tanto se tomará este dato como referencia para los fines comparativos, ya que representa un valor promedio en el intervalo de datos

reportados. Por otro lado, el dato experimental para la diferencia HOMO-LUMO de la H₂TPP es de 1.9 eV²⁰.

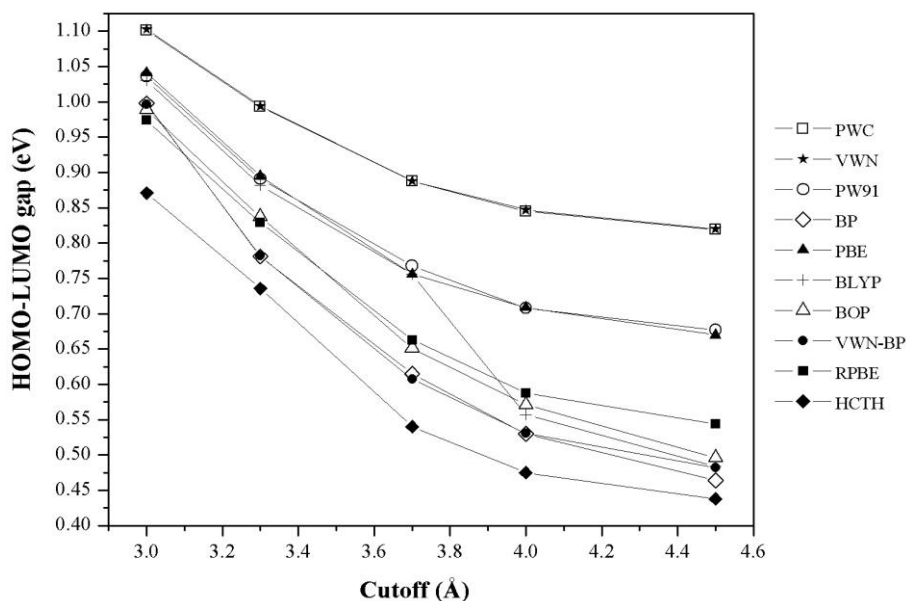


Figura 4.7. Efecto del *global orbital cutoff* en la energía gap HOMO-LUMO (eV) calculada para el complejo C₆₀-H₂TPP con los funcionales LDA y GGA.

En este orden de ideas, se tiene que los resultados obtenidos en este trabajo no reproducen con exactitud la diferencia HOMO-LUMO del fullereno C₆₀ ni de la H₂TPP; entonces es de esperarse que se tenga un efecto similar en el cálculo de la diferencia de energía HOMO-LUMO en el sistema supramolecular C₆₀-H₂TPP. Sin embargo pese a que los funcionales no predigan las energías de los orbitales con exactitud²¹, se estimaron errores promedio del 11 y 8.6 % para C₆₀ y H₂TPP respectivamente.

A partir de lo expuesto anteriormente se encontró que el parámetro *global orbital cutoff*, manipulable arbitrariamente dentro del modulo DMol3, genera fuertes efectos sobre los resultados obtenidos en un cálculo con todos los funcionales disponibles en la misma paquetería. De esta manera se tiene que en general para la mayoría de los funcionales y los parámetros testeados a valores de *global orbital cutoff* ≥ 3.7 Å, los resultados empiezan a mantenerse estables. Sin embargo como parte fundamental de nuestra evaluación están los parámetros geométricos, debido a que se ha encontrado que existe una fuerte dependencia de la estructura

electrónica sobre la geometría²², es importante que el método los reproduzca lo más preciso posible, en ese sentido se tiene que los funcionales PW91 y PBE reprodujeron las mejores distancias y menos distorsión sobre el anillo de la porfirina, a valores de *global orbital cutoff* de 3.0 y 3.3 Å. El resultado de las energías de formación ΔE son comparables entre sí, aunque la energía total calculada con PW91 es más baja que la calculada con PBE.

4.3 Evaluación de la corrección de dispersión

4.3.1 Metodología

Para este estudio se partió de los resultados discutidos en el inciso 4.2 y se aplicaron correcciones de dispersión implementadas en la versión 6.0 de *Materials Studio* de *Accelrys Inc*¹, las cuales pueden ayudar a describir mejor nuestro sistema supramolecular modelo C₆₀-H₂TPP. Así la inclusión de dispersión a largas distancias descrita por Ortmann-Bechstedt-Schmidt²³ es aplicada sobre los funcionales LDA: PWC y VWN y el funcional GGA: PW91. Para el otro funcional GGA: PBE se aplicaron la corrección empírica propuesta por Grimme²⁴ y la inclusión de dispersión de muchos cuerpos en el esquema Tkatchenko-Scheffler²⁵. Todos los funcionales se usaron con el conjunto base DNP. Para el cálculo de la optimización de la geometría y de parámetros electrónicos, se escogieron criterios de calidad y convergencia finos con ocupación en el orbital de Fermi. Todos los electrones fueron tratados.

4.3.2 Resultados y Discusión

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos con cada uno de los funcionales testeados. En todos los casos las energías totales son menores cuando se aplican correcciones de dispersión. Sin embargo el funcional PBE presenta una diferencia de 0.14 kcal/mol entre los resultados con el funcional puro y los resultados aplicando ambas correcciones de dispersión (G y TS). Cuando la corrección OBS se aplica sobre los funcionales PW91, PWC y VWN se observa una diferencia en los datos de 0.23 kcal/mol.

Tabla 4.1. Resultados de energía total, energía de formación ΔE , diferencia de energía HOMO-LUMO, distancias más cortas y ángulos de torsión de la porfirina.

Funcional	E total (Ha)	ΔE (kcal/mol)	HOMO-LUMO gap (eV)	$H_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$ (Å)	$N_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$ (Å)	Ángulos de Torsión C–N–N–C (°)
PBE						
H ₂ TPP	-1912.030054		1.747			174.597 / 172.300
C ₆₀	-2284.260903		1.645			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4196.295804	-3.0415	0.807	3.103	3.403	179.865 / 171.458
PBE-G						
H ₂ TPP	-1912.117802		1.715			171.889 / 174.084
C ₆₀	-2284.375649		1.645			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4196.533532	-25.1509	0.945	2.874	2.985	170.154 / 166.513
PBE-TS						
H ₂ TPP	-1912.080199		1.748			175.049 / 171.513
C ₆₀	-2284.428977		1.645			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4196.534783	-16.0684	0.891	2.893	3.131	172.320 / 164.165
PW91						
H ₂ TPP	-1913.723903		1.749			174.768 / 172.417
C ₆₀	-2286.241726		1.653			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4199.971133	-3.4537	0.825	3.127	3.399	178.701 / 172.162
PW91-OBS						
H ₂ TPP	-1913.889409		1.711			172.350 / 174.563
C ₆₀	-2286.383048		1.653			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4200.340293	-42.5673	0.926	2.75	3.026	169.901 / 162.812
PWC						
H ₂ TPP	-1897.294963		1.736			176.885 / 174.798
C ₆₀	-2266.747142		1.653			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4164.073235	-19.5341	0.941	2.706	2.921	175.157 / 166.531
PWC-OBS						
H ₂ TPP	-1897.467341		1.686			172.844 / 174.442
C ₆₀	-2266.890505		1.653			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4164.472717	-72.0818	1.002	2.455	2.818	166.900 / 156.365
VWN						
H ₂ TPP	-1897.380152		1.739			176.940 / 174.845
C ₆₀	-2266.848272		1.656			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4164.259614	-19.5718	0.934	2.704	2.92	175.208 / 166.527
VWN-OBS						
H ₂ TPP	-1897.552654		1.687			172.059 / 175.091
C ₆₀	-2266.991997		1.656			
H ₂ TPP+C ₆₀	-4164.659334	-71.9639	1.002	2.457	2.816	166.824 / 156.453

No obstante, una diferencia mayor es notada en las energías de formación ΔE , ya que ésta se reduce sustancialmente. La magnitud de este cambio depende del funcional y de la dispersión aplicada. De este modo se tiene que la introducción de la corrección de Grimme en los cálculos PBE, aumentan la energía de unión C_{60} - H_2 TPP por 22 kcal/mol, pero el aumento es de 13 kcal/mol cuando se usa la corrección TS. Los resultados obtenidos con el funcional PBE-G son, en cierta forma, comparables a los resultados obtenidos por Liao¹⁸, pues la diferencia obtenida en sus cálculos entre el funcional puro y aquel que incluye la corrección es de 29 kcal/mol.

Por su parte la corrección OBS, empleada en el funcional PW91 y los dos funcionales LDA incrementa la ΔE en 40 y 52 kcal/mol, respectivamente; dejando de manifiesto la tendencia de los funcionales LDA a sobreestimar las energías de enlace. Por otro lado, como se puede ver en la Tabla 4.1, los valores más bajos de la energía son los obtenidos con la corrección OBS, pero esta sobrestimación de la energía es intrínseca del método, debido al comportamiento asintótico de la fórmula de London.

De la diferencia de energía HOMO-LUMO, se puede decir que al aplicar correcciones de dispersión sobre el sistema, esta diferencia aumenta, haciendo el sistema más estable, lo que a su vez se refleja en una energía de formación más favorable y por lo tanto la distancia de interacción es menor.

Los funcionales LDA presentan las distancias más cortas $N_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$ (2.92 Å), las cuales disminuyen 0.11 Å tras aplicar la corrección de dispersión OBS, generando una desviación mayor de las distancias experimentales (3.0-3.1 Å).

No obstante se puede notar que al aplicar correcciones de dispersión sobre los funcionales GGA, las distancias $N_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$ (Figura 4.8) son mejoradas. En este orden de ideas se tiene para el funcional PBE una distancia de 3.4 Å y al usar la corrección de Grimme se tiene un valor de 2.98 Å y con la corrección TS de 3.13 Å. Por su parte el funcional PW91 baja los valores de distancia de 3.39 Å a 3.02 Å después de emplear la corrección OBS. Estos resultados muestran una buena correlación con los datos experimentales.

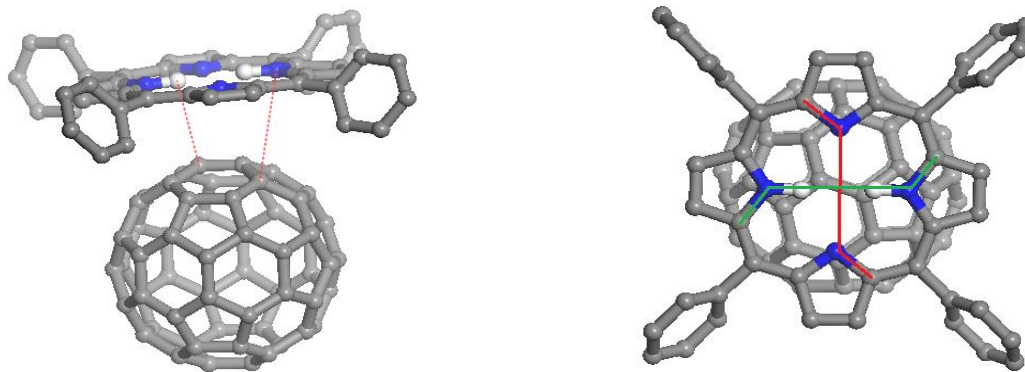


Figura 4.8. Parámetros geométricos analizados. Izquierda, Distancia más corta $H_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$ y $N_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$. Derecha, ángulos diedros C-N-N-C, anillos del pirrol desprotonados línea roja y protonados en línea verde. Se han omitido los átomos de hidrógeno de los anillos fenílicos.

Los ángulos de torsión, medidos de acuerdo a lo mostrado en la Figura 4.8, interesantemente se distorsionan menos usando los funcionales puros. Sin embargo se ha observado experimentalmente que las porfirinas tienden a doblarse ligeramente. De acuerdo a un estudio reciente, realizado por Bhyrappa *et al*²⁶ a partir de la cristalización de sistemas supramoleculares C_{60} -porfirinas β -pirrol sustituidas, “La presencia de varios contactos intermoleculares cortos en los cocristales, sugieren la influencia del fullereno sobre la no planaridad del macrociclo.” Además los datos obtenidos por nuestros cálculos indican que los anillos de pirrol protonados son los más afectados por la interacción con el fullereno (segundos ángulos de torsión de la Tabla 4.1). En la Figura 4.9 se ilustra el comportamiento de la deformación del anillo macrocíclico de la porfirina, por medio de los ángulos de torsión, con respecto a la energía de formación y a las distancias de interacción; de esta manera se observa que al tener una baja distorsión del anillo, el sistema supramolecular formado posee una débil interacción y por lo tanto la distancia de interacción es mayor.

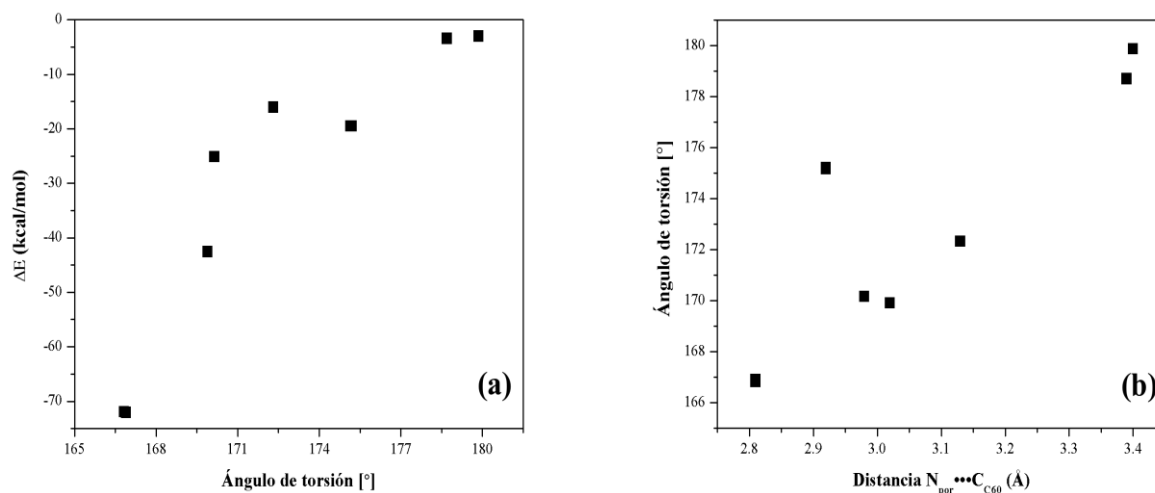


Figura 4.9. (a) Energía de Formación ΔE vs ángulo de torsión (C-N-N-C) y (b) ángulo de torsión vs distancia $N_{H_2TPP} \cdots C_{C_{60}}$.

El análisis del potencial electrostático muestra el lóbulo negativo posicionado principalmente sobre los átomos donadores (nitrógeno) y sobre los anillos fenílicos de la porfirina. Como se observa en la Figura 4.10, estos lóbulos se deforman dependiendo de la distancia de interacción entre la porfirina y el fullereno, dado que las correcciones de dispersión disminuyen ésta distancia, en tales casos se nota una reducción de la componente negativa.

De manera general se puede sugerir, con base en la energía de formación, las distancias de interacción y de acuerdo con lo reportado por otros grupos de investigación, que el funcional PBE con corrección de Grimme, proporciona los resultados más apropiados para el sistema estudiado y por lo tanto su uso puede ser extendido para estudiar sistemas tipo porfirina con *nanoclusters* de carbono.

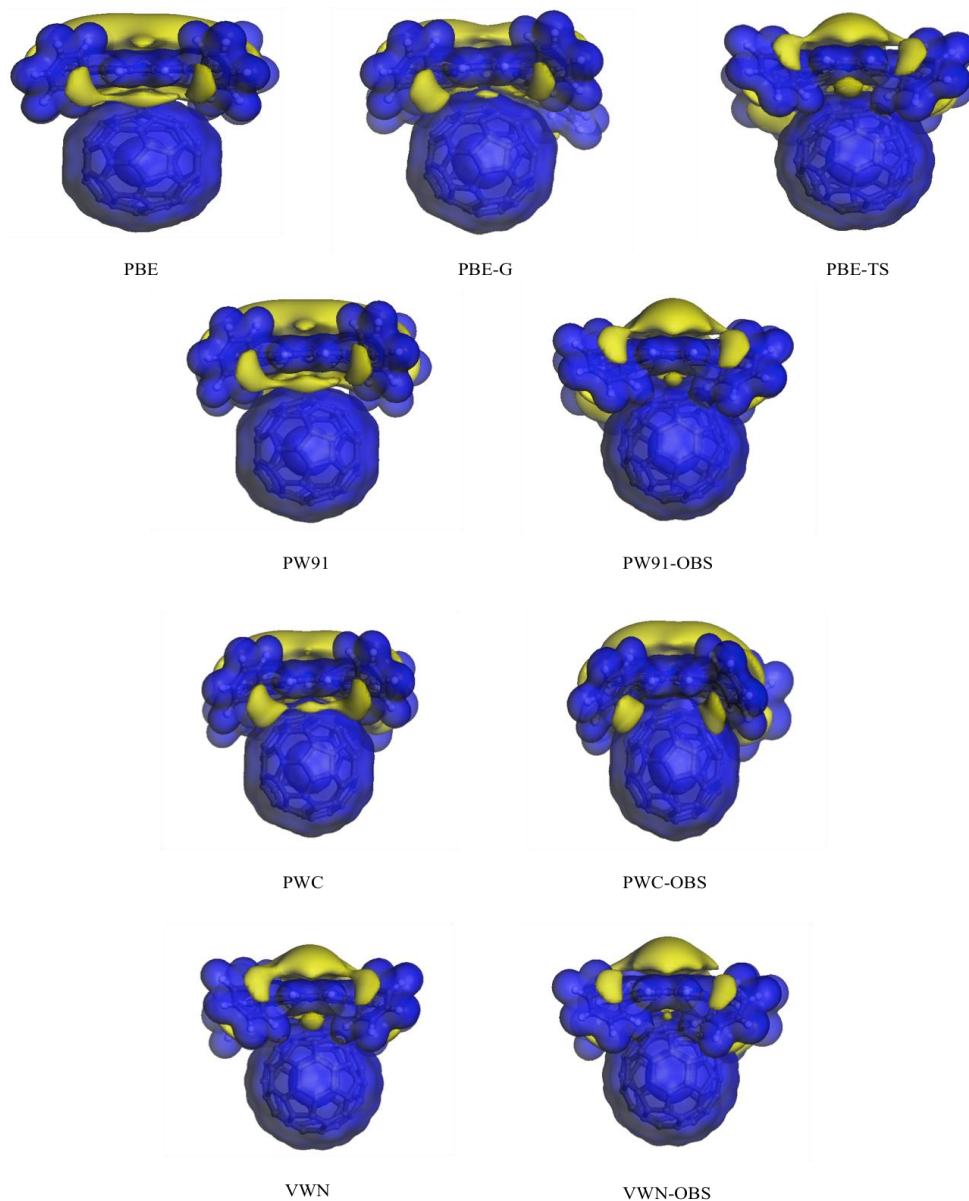


Figura 4.10. Potencial Electrostático representativo obtenido con cada funcional, isosuperficies (0.016 u.a). Lóbulos azules y amarillos corresponden al potencial positivo y negativo respectivamente.

4.4 Conclusiones

- La realización del estudio en DMol3, variando un parámetro manipulable en el programa, nos permitió cuantificar el efecto que éste tiene sobre los resultados finales en un cálculo de optimización de la geometría; contrastados con resultados experimentales facilitados para el sistema de estudio, indicando los diversos factores que se deben tener en cuenta al

programar un cálculo y la incidencia que estos puedan tener sobre el mismo.

- De los funcionales testeados en DMol3, los que proporcionaron resultados más idóneos para estructuras supramoleculares del tipo C₆₀-porfirina, son los funcionales GGA, PW91 y PBE cuando no se aplican correcciones de dispersión. Sin embargo la implementación de ésta corrección para estudiar sistemas débilmente unidos, demuestra ser una mejor metodología para estudiar dichos sistemas, aunque en ese sentido también se tiene una variedad de esquemas a elegir. De las diferentes correcciones de dispersión usadas en este estudio, el empleo de la corrección empírica propuesta por Grimme al funcional PBE mostró mejores resultados, de manera que ésta metodología puede ser empleada para el estudio de las interacciones supramoleculares entre *nanoclusters* de carbono y compuestos tipo porfirina.

Referencias

- [1] a) B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends and D. Post, *Phys. Rev. B.* **1983**, *27*, 2132-2144; b) B. Delley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508-517; c) B. Delley, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6107-6110; d) B. Delley, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756-7764.
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [3] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [4] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547-2553.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [6] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785-789.
- [7] T. Tsuneda, T. Suzumura and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10664-10678.
- [8] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B.* **1999**, *59*, 7413-7421.
- [9] A. D. Boese and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5497-5503.
- [10] V. A. Basiuk, *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 4197-4205.
- [11] M. C. Michelini, R. Pis Diez and A. H. Jubert, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 693-701.
- [12] a) P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487-10495; b) D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, E. I. Yudanov, N. y. V. Drichko, Y. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2605-2616.
- [13] M. Gouterman in *I - Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings, Vol. III* (Ed. D. Dolphin), Academic Press, **1978**, pp. 1-165.

- [14] V. A. Basiuk and L. V. Henao-Holguín, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2013**, *10*, 1266-1272.
- [15] V. A. Basiuk, Y. Kolokoltsev and O. Amelines-Sarria, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5519-5525.
- [16] T. L. J. Toivonen, T. I. Hukka, O. Cramariuc, T. T. Rantala and H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 12213-12221.
- [17] K. Siegrist, C. R. Bucher, I. Mandelbaum, A. R. Hight Walker, R. Balu, S. K. Gregurick and D. F. Plusquellic, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5764-5775.
- [18] M.-S. Liao, J. D. Watts and M.-J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4365-4374.
- [19] T. Rabenau, A. Simon, R. K. Kremer and E. Sohmen, *Z. Phys. B: Condens. Matter.* **1993**, *90*, 69-72.
- [20] Y. Zidon, Y. Shapira, T. Dittrich and L. Otero, *Phys. Rev. B.* **2007**, *75*, 195327.
- [21] G. Zhang and C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A.* **2007**, *111*, 1554-1561.
- [22] a) K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson and M. De Vries, *Science* **1991**, *254*, 410-412; b) T. Miyake and S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 589-594; c) M. D. Newton and R. E. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2469-2470.
- [23] F. Ortman, F. Bechstedt and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B.* **2006**, *73*, 205101.
- [24] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [25] A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.
- [26] K. Karunanithi and P. Bhyrappa, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *427*, 41-51.
- [27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox in *Gaussian 09, Revision C.01, Vol.* Wallingford CT, **2009**.
- [28] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540-3544.
- [29] Y. Zhao and D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
- [30] a) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283; b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310; c) W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [31] P. W. Fowler, R. F. Curl and J. N. Murrell, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **1993**, *343*, 39-52.
- [32] P. C. Andrews, J. L. Atwood, L. J. Barbour, P. J. Nichols and C. L. Raston, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1384-1387.
- [33] J. U. Franco, J. C. Hammons, D. Rios and M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5120-5125.
- [34] a) T. Ishii, N. Aizawa, R. Kanehama, M. Yamashita, K.-i. Sugiura and H. Miyasaka, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 113-124; b) V. A. Basiuk, *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 3704-3710.
- [35] K. Tatsumi and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3771-3784.
- [36] F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10362-10367.
- [37] a) F. Tournus and J. C. Charlier, *Phys. Rev. B.* **2005**, *71*, 165421; b) N. Saikia and R. C. Deka, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1272-1284.

- [38] Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley and R. E. Smalley, *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423-2431.
- [39] J. T. Titantah, K. Jorissen and D. Lamoen, *Phys. Rev. B.* **2004**, *69*, 125406.
- [40] M. E. Zandler and F. D'Souza, *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 960-981.

5

FUNCIONALIZACIÓN NO COVALENTE DE SWNTs CON NiTMTAA

5.1 *Objetivos*

5.1.1 *Objetivo General*

- Examinar la aplicabilidad de la técnica de funcionalización libre de disolventes a nanotubos de carbono de pared sencilla con el compuesto tetraazamacrocíclico (NiTMTAA).

5.1.2 *Objetivos Específicos*

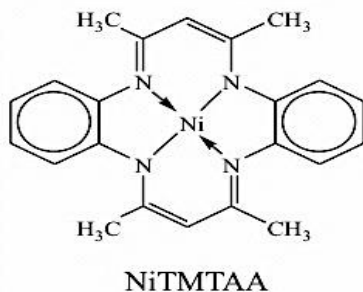
- Realizar la funcionalización no covalente de nanotubos de carbono de pared sencilla con el sistema macrocíclico, (6,8,15,17-tetrametildibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacicotetradeca-2,4,7,9,12,14-hexaeno de Ni (II)) (NiTMTAA) a 220 °C y 270 °C.
- Caracterizar los materiales obtenidos por técnicas espectroscópicas y microscópicas.
- Estudiar la interacción de NiTMTAA con fullerenos y modelos cortos de nanotubos de carbono con los funcionales M06-2X y LC-BLYP del programa Gaussian 09 y el funcional PBE-G del módulo DMol3 del paquete Materials Studio Modeling 6.0.

5.2 *Materiales y Métodos*

El compuesto macrocíclico NiTMTAA (Figura 5.1) se sintetizó de acuerdo a lo reportado en la literatura¹.

Los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs), se adquirieron de ILJIN Nanotech Co., Inc., Korea; los cuales fueron obtenidos por descarga de arco con un 95% de pureza, proveniente de un proceso de purificación con ácido, poseen diámetros entre 1 y 1.5 nm y unos

cientos nanómetros de longitud. A partir de este punto, a estos nanotubos se les denominará nanotubos prístinos.



5.1. Estructura del macrociclo NiTMTAA.

La modificación química de los SWNTs con el macrociclo NiMTAA se llevó a cabo en un reactor de vidrio Pyrex (Figura 5.2), en el cual se puso una mezcla mecánica de ambos componentes en una relación 1:1 en peso: La mezcla se calentó durante 2 horas a una presión de 10^{-2} Torr. En orden de estimar una temperatura óptima para la modificación de los SWNTs, se ensayaron dos temperaturas diferentes 220 °C y 270 °C. Durante este proceso, el macrociclo se sublima y una fracción de sus vapores son adsorbidos por la superficie de los nanotubos. El exceso de macrociclo es condensado en la parte superior del reactor (parte fría) y puede ser retirado con facilidad.

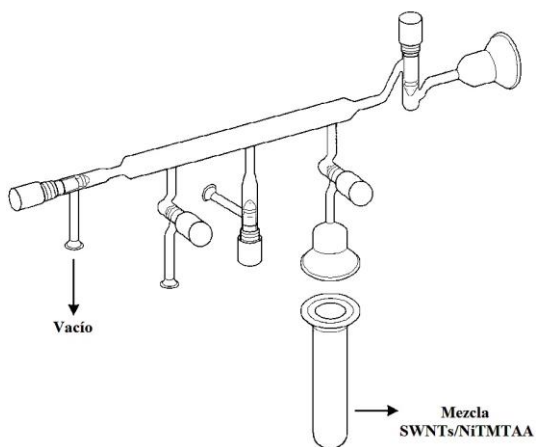


Figura 5.2. Reactor usado para la funcionalización no covalente en fase gas de SWNTs con NiTMTAA.

Los cálculos se realizaron usando dos paqueterías, Gaussian 09² y el módulo DMol3 implementado en el software *Materials Studio 6.0* de *Accelrys Inc*³. Los cálculos realizados con

Gaussian se llevaron a cabo empleando el funcional GGA con corrección al intercambio a largas distancias LC-BLYP⁴ y el funcional híbrido meta-GGA M06-2X⁵. Ambos funcionales se usaron con el conjunto base LANL2MB⁶. Dentro del módulo DMol3, se empleó el funcional PBE con corrección de Grimme con el conjunto base DNP. Se escogieron todos los parámetros de calidad y convergencia finos con ocupación en el orbital de Fermi. Se trataron todos los electrones. Se tomó el valor de *global orbital cutoff* por defecto 4.5 Å, definido por la presencia del átomo de níquel en el macrociclo.

5.3 Resultados y Discusión

5.3.1 Resultados Experimentales

La presencia de NiMTAA en las muestras funcionalizadas se pudo determinar de acuerdo a las bandas observadas en los espectros infrarrojo (Fig. 5.3), las cuales pueden atribuirse a vibraciones propias del NiTMAA. De esta manera en los espectros de las muestras funcionalizadas se encuentran las siguientes bandas: ν_{C-N} a 1030 y 1200 cm^{-1} ; ν_{CH_3} entre 1375 y 1470 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ entre 1480 y 1595 cm^{-1} .

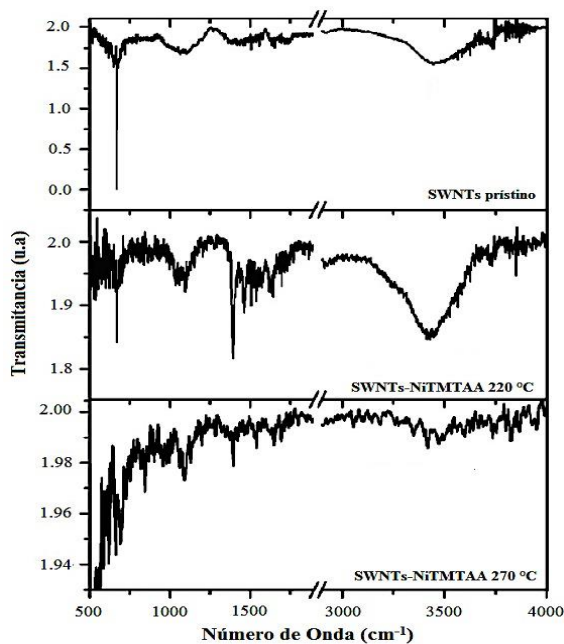


Figura 5.3. Espectros de Infrarrojo para las muestras modificadas con NiTMTAA a las dos temperaturas seleccionadas.

De igual manera, los espectros Raman muestran sutiles diferencias entre los nanotubos prístinos y los funcionalizados con NiTMTAA. En la Figura 5.4 se muestran las tres secciones del espectro Raman característico para nanotubos de pared sencilla. La figura 5.4a contiene la banda atribuida al modo de respiración en la dirección radial (RBM *radial breathing mode*), la cual es una característica única de los SWNTs. Ésta depende linealmente del inverso del diámetro del SWNT⁷, por lo tanto se puede aplicar la siguiente relación general para obtener el diámetro de los nanotubos:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{248}{d(\text{nm})} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Los diferentes picos u hombros que se observan en esta región del espectro, se deben a la distribución de diámetros de los nanotubos en la muestra, los cuales van desde 1.42 nm a 1.74 nm para los nanotubos prístinos. Después de la modificación con NiTMTAA, la banda RBM se desplaza a mayores números de onda y disminuye su intensidad, lo que puede ser atribuido a una mayor reactividad hacia la funcionalización de los nanotubos de diámetros más pequeños, como lo sugieren Lobach y colaboradores⁸.

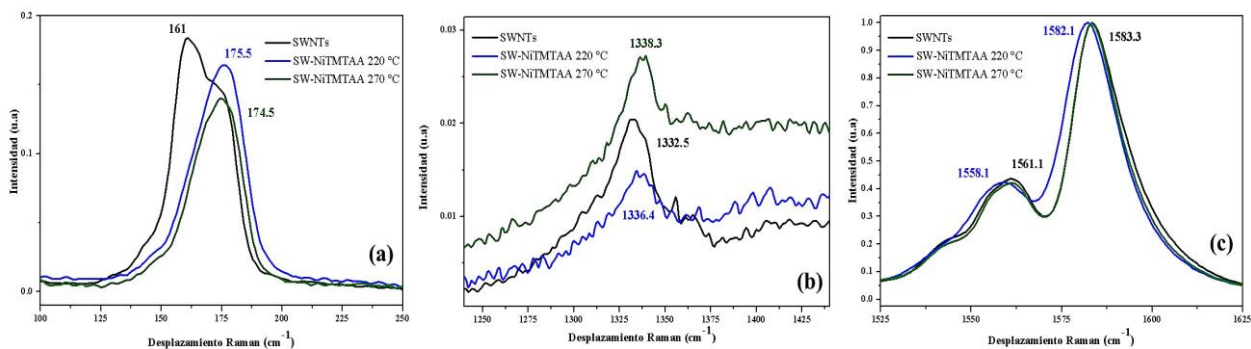


Figura 5.4. Espectros Raman para los SWNT prístinos y modificados con NiTMTAA. (a) Banda de Respiración Radial; (b) Banda D y (c) Banda G.

La banda D (Fig. 5.4b) es atribuida al desorden debido a los carbonos sp^3 en la red hexagonal de las paredes de los nanotubos, dado que la funcionalización es de tipo no covalente, no se observan cambios sustanciales de esta banda para las muestras funcionalizadas.

En la Figura 5.4c se describe la banda G, cuya forma (perfil Lorentziano) y posición indican que los SWNTs empleados en este trabajo son principalmente semiconductores. Ésta

banda está compuesta por varios picos debido al confinamiento de los SWNTs a lo largo de la dirección circunferencial y a los efectos en la ruptura de la simetría, asociados con la curvatura de los nanotubos⁷. La muestra modificada a una temperatura de 220 °C mostró un ligero desplazamiento de esta banda a números de onda menores, respecto de los nanotubos prístinos; no obstante la falta de cambios importantes en estas bandas demuestra que la funcionalización llevada a cabo no altera la estructura electrónica de los nanotubos.

El contenido de NiTMTAA adsorbido por los nanotubos se estimó a partir del análisis termogravimétrico (Fig. 5.5). Se puede notar que la modificación con NiTMTAA aumenta la temperatura de descomposición total de los SWNTs por ≈ 30 °C.

Analizando el termograma para la muestra modificada a 220 °C se estiman dos pérdidas de peso, la primera corresponde a una pérdida del 8% a 350°C y la segunda a un 7% de pérdida a 450°C, ambas asociadas a la descomposición del NiTMTAA adsorbido por los NTC. El termograma de la modificación a 270°C, muestra un perfil similar al descrito anteriormente, teniéndose una primera pérdida de 5% de masa a 350°C y una segunda pérdida del 12 % a 480 °C.

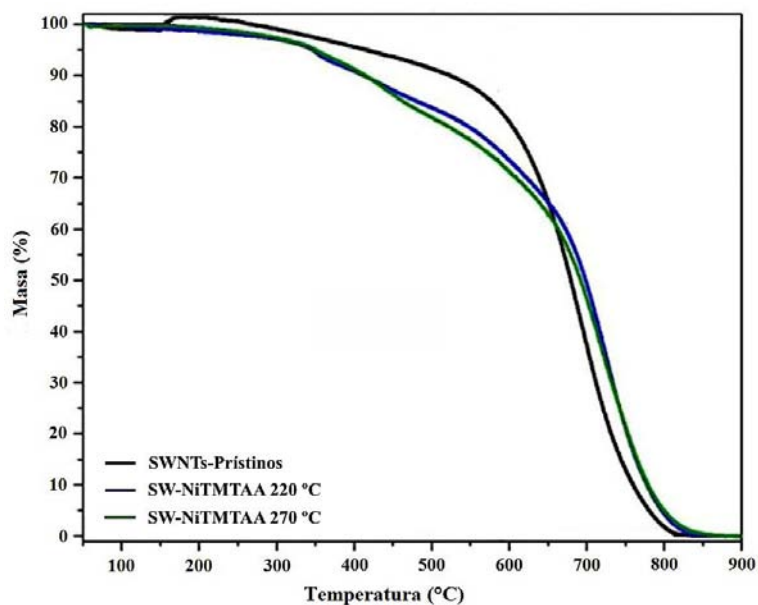


Figura 5.5. Termograma para los SWNTs prístinos y modificados con NiTMTAA.

Con el peso inicial de la muestra que se sometió al análisis y el porcentaje de pérdida asociado a NiTMTAA, se puede estimar que la relación en peso SWNTs/NiTMTAA es $\approx 5:1$, a las dos temperaturas de funcionalización estudiadas.

Ahora bien, las segundas pérdidas de peso, las cuales ocurren a una mayor temperatura, son atribuidas a NiTMTAA adsorbido dentro de las cavidades de los nanotubos; esta propuesta se fundamenta en la comparación realizada con nanotubos de pared múltiple sometidos al mismo estudio y cuyo análisis termogravimétrico no presenta estas dos pérdidas de peso antes de la descomposición total del material⁹. Teniendo en cuenta el proceso de síntesis y purificación de los nanotubos, los MWNTs presentan puntas cerradas y por lo tanto ningún hospedero puede acceder a sus cavidades, por el contrario los SWNTs empleados en este estudio fueron purificados con ácido dejando sus cavidades accesibles.

Adicionalmente, el porcentaje de peso en la segunda pérdida de masa es superior para la muestra modificada a 270 °C, sugiriendo que ésta temperatura de modificación promueve una mayor adsorción *endohedral* del macrociclo.

Los cambios morfológicos en los nanotubos debidos a la funcionalización, se observaron por microscopia electrónica de transmisión y barrido. Las imágenes de SEM (Fig. 5.6) reflejan los cambios en el grado de agregación en los nanotubos, más detallados que las imágenes obtenidas por TEM. Los nanotubos prístinos (Fig. 5.6a) exhiben la morfología típica, en la cual se ven altamente empaquetados.

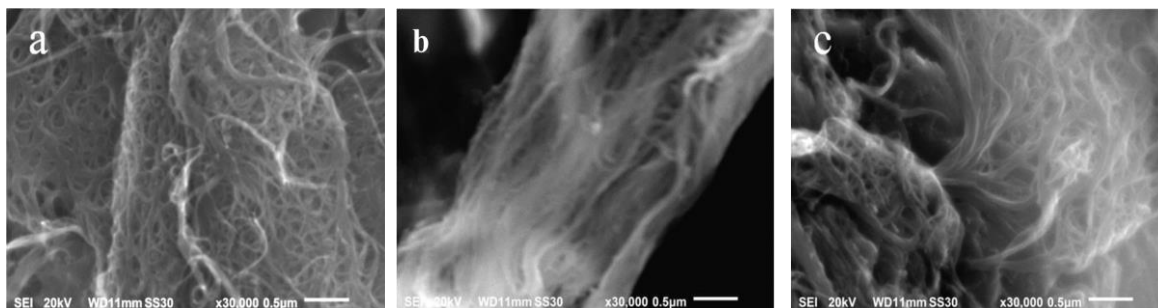


Figura 5.6. Imágenes SEM para a) SWNTs prístinos, b) SWNT-NiTMTAA 220 °C y c) SWNT-NiTMTAA 270 °C.

Después de la funcionalización química con NiTMTAA a 220 °C (Fig. 5.6b) y 270 °C (Fig. 5.6c) se observan los paquetes más difusos como una indicación de la desagregación de los nanotubos (se observan como hebras o fibras). El análisis EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) realizado por medio del microscopio de barrido, técnica semicuantitativa, permitió corroborar la presencia de níquel en cada muestra modificada (Fig. 5.7).

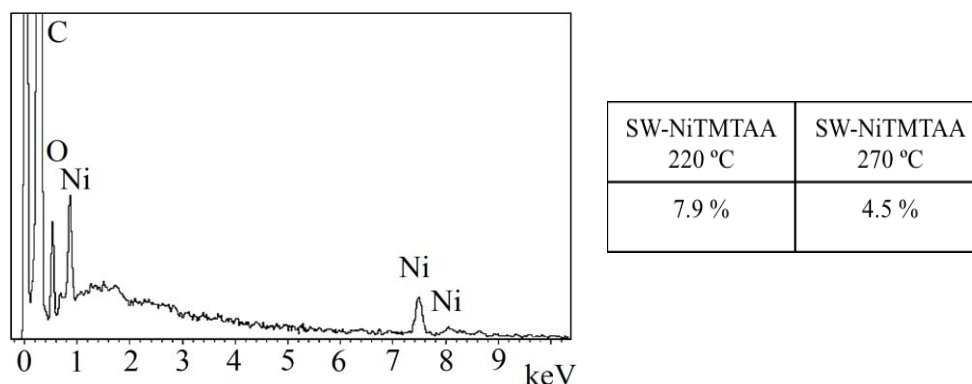


Figura 5.7. Izquierda, espectro EDS particular de la muestra modificada a 220 °C. Derecha, tabla con los porcentajes calculados a partir del análisis EDS.

De acuerdo con el análisis EDS el contenido de níquel estimado para la muestra modificada a 220 °C es mayor (7.9 %) que para la muestra tratada a 270 °C (4.5%), este resultado lógicamente difiere de los datos calculados con el análisis termogravimétrico ya que el TGA es un análisis aplicado a la totalidad de la muestra y no a una pequeña área como sucede con el EDS; no obstante corrobora la propuesta de la inserción del NiTMTAA en las cavidades de los nanotubos de carbono. El efecto de la disminución en la respuesta del material funcionalizante como consecuencia de la encapsulación también ha sido observado por Maggini *et al*¹⁰, en la caracterización fotofísica de la inserción dirigida del complejo tetraquis(2-naftoilfluoroacetato) de europio (III) en nanotubos de carbono.

Las imágenes de TEM permitieron observar los cambios debidos a la modificación con NiTMTAA con mayor detalle (Fig. 5.8). De esta manera en la imagen (a) se muestran los nanotubos empaquetados, pero se puede ver con claridad las paredes de cada nanotubo (los canales que se observan en la imagen). En la imagen (b), después de la modificación con NiTMTAA a 220 °C se pierde la visibilidad de la estructura tubular y los cúmulos de nanotubos

adquieren una apariencia amorfa, esto puede ser resultado de la descomposición del NiTMTAA sobre la superficie de los nanotubos a causa de la interacción con el haz de electrones, enmascarando así la estructura tubular de los nanotubos. Por otro lado la funcionalización realizada a 270 °C (Imagen c), muestra una condición intermedia entre la imagen a y b, en la cual las paredes de los nanotubos no se ven totalmente enmascaradas como en la figura b y en algunas zonas pueden distinguirse claramente las paredes de los nanotubos, esto ocurre como una consecuencia de la encapsulación del NiTMTAA. Además también se pudo capturar el extremo de un cúmulo el cual contiene ≈ 15 nanotubos.

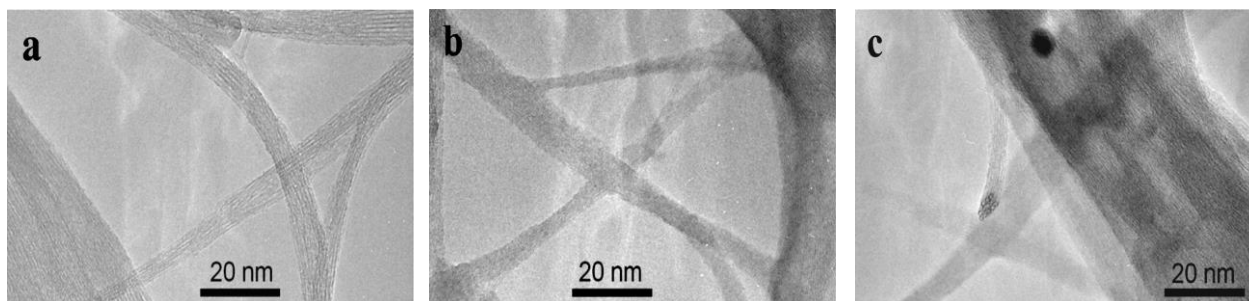


Figura 5.8. Imágenes TEM para a) SWNTs prístinos, b) SWNTS-NiTMTAA 220 °C y c) SWNTs-NiTMTAA 270 °C.

El proceso de encapsulación de C_{60} en nanotubos de carbono de pared sencilla en fase gas, por medio del método de vaporización o sublimación del C_{60} fue reportado por Smith y colaboradores, en el cual encontraron que a una temperatura mínima de sublimación (325 °C), se promueve la entrada del C_{60} externo al interior de los nanotubos. De este modo proponen que a través de un mecanismo dirigido por la difusión en superficie, cualquier molécula que presente afinidad electrónica con los nanotubos de carbono puede ingresar y llenar el interior de éstos¹¹.

Adicionalmente, la encapsulación de NiTMTAA en los SWNTs se apoyó en cálculos de mecánica molecular realizados por nuestro grupo de investigación⁹. En ese sentido se simuló la adsorción *endohedral* y externa de NiTMTAA sobre un modelo de nanotubo de carbono tipo *zigzag* abierto en las puntas, tomando en cuenta los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico para simular un porcentaje aproximado del 16% de NiTMTAA, dando como resultado que la adsorción *endohedral* en conjunto con la *exohedral* es termodinámicamente más favorable que la adsorción puramente *exohedral*.

Debido a que experimentalmente no se puede tener una idea de la manera en que interactúa el NiTMTAA con los nanotubos, se realizó el estudio teórico de dicha interacción.

5.3.2 Resultados Teóricos

5.3.2.1 Interacción fullereno-NiTMTAA

Para los cálculos con fulerenos se usaron tres modelos diferentes, fullereno C₆₀, fullereno C₈₀ con simetría *I_h* (esférico) y fullereno C₈₀ con simetría *D_{5d}* (sistema elongado derivado del fullereno C₆₀). El sistema macrocíclico NiTMTAA se posicionó sobre las puntas de los fulerenos orientados de dos maneras distintas (Figura 5.9). Ésta posibilidad está dada por el hecho de que el NiTMTAA puede comportarse como un receptor heterotópico divergente frente al fullereno, debido a la estructura tipo “silla de montar” del NiTMTAA, de esta manera el compuesto macrocíclico puede interactuar con los *clusters* de carbono, bien sea a través de sus grupos metilos o por medio de sus dos anillos *o*-fenileno. Por otro lado, para los dos isómeros del fullereno C₈₀ se realizaron cálculos no restringidos con cada uno de los funcionales, dado que estos fulerenos son considerados sistemas de capa abierta¹².

Para los nanotubos de carbono se tomaron dos modelos cortos cerrados en las puntas, un modelo tipo *armchair* y otro tipo *zigzag*, derivados de los fulerenos C₆₀ y C₈₀ *I_h* respectivamente. Para este caso, el sistema macrocíclico se posicionó sobre cada uno de los modelos de 3 maneras diferentes y acercándolo al nanotubo en sus dos formas posibles, dando como resultado 6 estructuras para calcular por modelo de nanotubo (Figura 5.10).

En todos los cálculos las energías de formación del complejo supramolecular ΔE se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{NiTMTAA+F} = E_{NiTMTAA+F} - (E_{NiTMTAA} + E_F) \quad Ec. 5.2$$

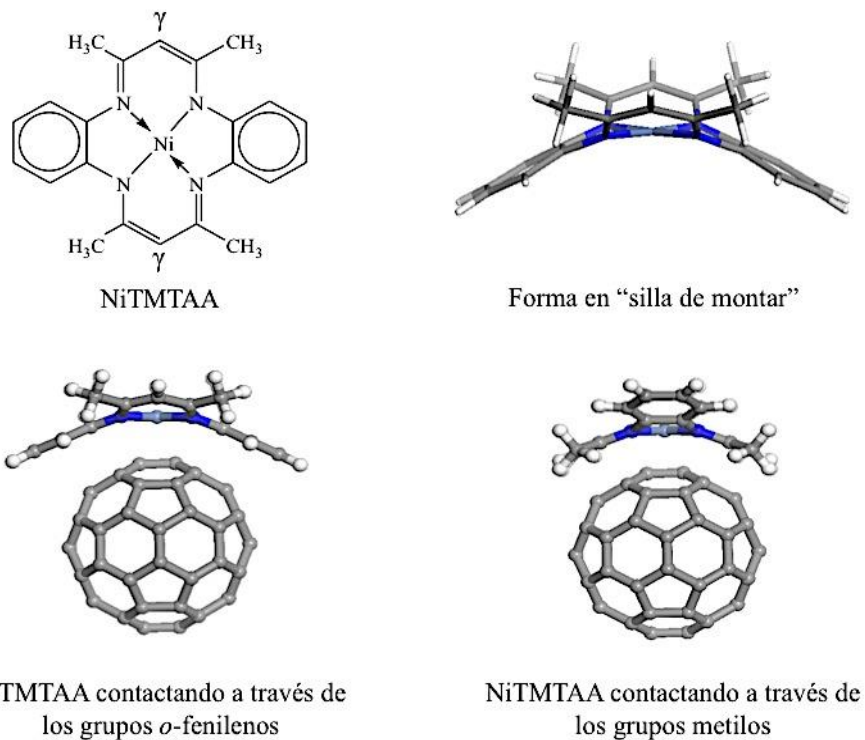


Figura 5.9. Arriba se muestra la estructura del sistema macrocíclico NiTMTAA y abajo las posiciones que puede adoptar con el *cluster* de carbono.

El resultado de la optimización de la geometría muestra una fuerte interacción entre los fulerenos y el macrociclo NiTMTAA, esto se manifiesta tanto en las distancias de interacción como en las energías de formación ΔE (Tabla 5.1). En la figura 5.10 se expone la distancia de interacción más corta en cada una de las estructuras optimizadas para el funcional M06-2X y PBE, se excluyó de la figura la optimización con LC-BLYP ya que en general se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con el funcional M06-2X, con la excepción de que para la estructura $C_{80}I_h-m$ no se generó la formación de un enlace C-C.

Se puede apreciar que cuando el NiTMTAA se acerca al fullereno por los *o*-fenilenos, la distancia de interacción más corta está dada a través de un átomo de carbono del fenilo o por el átomo central de níquel; mientras que si el contacto se hace con los grupos metilos, la interacción más corta observada es siempre a través del carbono γ del sistema macrocíclo (Fig. 5.9).

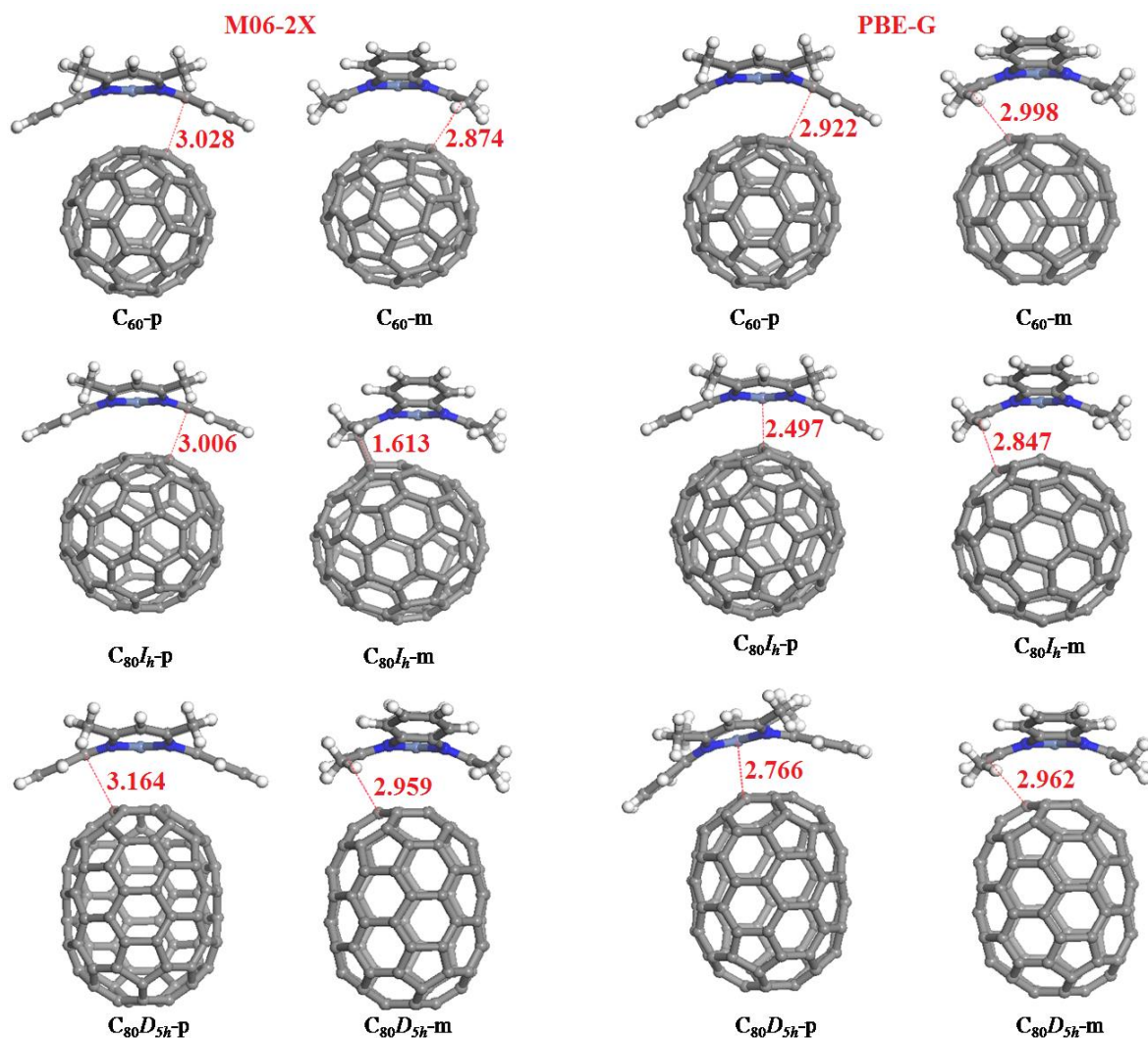


Figura 5.10. Geometrías optimizadas con los funcionales M06-2X y PBE-G. La notación “-p” y “-m” significa que el complejo NiTMTAA está contactado al fullereno a través de sus grupos *o*-fenílicos y metilos respectivamente.

Para el complejo supramolecular C_{60} -p con el funcional M06-2X se tiene que las distancias $C\cdots Ni$ y $C\cdots N$ son 3.071 Å y 3.221 Å respectivamente y para el complejo C_{60} -m éstas distancias son 3.000 Å y 3.232 Å. Con el funcional LC-BLYP dieron como resultado distancias ligeramente más largas, así para el compuesto C_{60} -p las distancias $C\cdots Ni$ y $C\cdots N$ son 3.232 Å y 3.369 Å y para C_{60} -m 3.323 Å $C\cdots Ni$ y 3.318 Å $C\cdots N$. Por su parte con el funcional PBE-G se encontró que las distancias $C\cdots Ni$ son 2.928 Å para C_{60} -p y 3.287 Å para C_{60} -m y la distancia $C\cdots N$ 3.132 Å y 3.159 Å para C_{60} -p y C_{60} -m, respectivamente.

Experimentalmente la asociación supramolecular entre el NiTMTAA y el fullereno C_{60} es

reportada por Raston y colaboradores¹³, ellos encuentran que la interacción entre ambas moléculas se puede dar a través de las dos concavidades del NiTMTAA. Sin embargo la única distancia de interacción que reportan para este complejo, es la distancia entre un anillo C₅ del fulereno y un anillo fenileno del NiTMTAA separados por 3.50 Å. Ahora bien, vale la pena mencionar los ejemplos hallados por Franco *et al*¹⁴, quienes obtuvieron dos estructuras cristalinas entre 2 derivados de NiTMTAA (Figura 5.11) y el fulereno C₆₀.

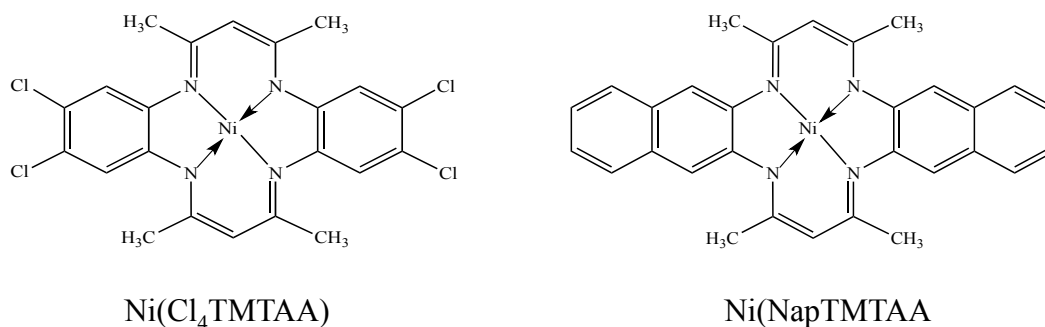


Figura 5.11. Derivados del NiTMTAA. Ref. 14.

Desde luego, estos derivados presentan también dos posiciones por las cuales pueden interactuar con el fulereno. Así las distancias C··Ni reportadas para el Ni(Cl₄TMTAA)-C₆₀ son 3.130 Å contactando al C₆₀ a través de los grupos aromáticos y 3.126 Å interactuando por los grupos metilos, además observan que la interacción va del átomo de Níquel a la unión 6:6 del fulereno. Para el complejo Ni(NapTMTAA)-C₆₀ reportan distancias C··Ni de 3.371 Å y 3.236 Å para el contacto a través de los grupos aromáticos y los grupos metilos respectivamente.

Teniendo en cuenta lo citado anteriormente, suceden dos cosas bastante interesantes en la asociación de NiTMTAA y sus derivados con el fulereno C₆₀ y ambas son confirmadas en los resultados teóricos obtenidos en este trabajo. Primero, la interacción entre tetraazaanulenos de Ni (II) y el C₆₀, se puede llevar a cabo a través de las dos concavidades que posee el NiTMTAA con distancias de interacción superiores a 3.0 Å e inferiores a 3.5 Å y segundo, la asociación dada a través de los grupos aromáticos es altamente favorecida por interacciones π-π. Adicionalmente, se observó en los resultados de los 3 funcionales testeados que la interacción del átomo de níquel, e incluso los 4 átomos de nitrógeno (fragmento donador), es directamente con un anillo C₅ del fulereno y la interacción π-π ocurre entre un anillo fenileno del NiTMTAA y un anillo C₆ del C₆₀. El primer punto que es consistente en todos los cálculos, es totalmente contradictorio con las

observaciones experimentales en los distintos cocristales mencionados y aunque es un fenómeno poco usual, no obstante existen ejemplos en la literatura¹⁵, tanto teóricos como experimentales, en los cuales la interacción metal-C₆₀ se da en el enlace 5:6 del fullereno. Pese a lo inusual, parece coherente que la parte que posee los átomos donadores en el macrociclo sea afín a la parte menos rica en electrones del fullereno. Una evidencia de la existencia de esta interacción se encuentra en los orbitales frontera HOMO y LUMO. El HOMO está localizado sobre el NiTMTAA, pero una pequeña parte es también encontrada sobre el carbono del fullereno que participa en la interacción. De manera similar ocurre con el LUMO, el cual está mayoritariamente sobre el C₆₀ con una pequeña contribución sobre el átomo de níquel, Figura 5.12.

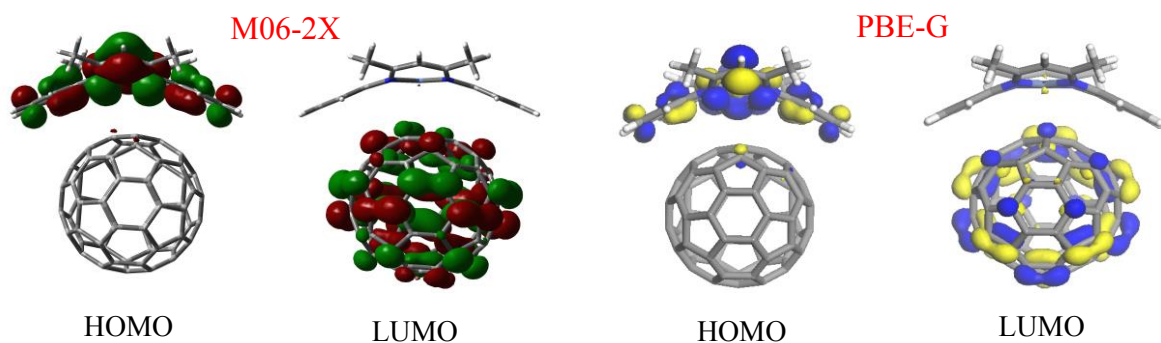


Figura 5.12. Orbitales HOMO y LUMO para el complejo supramolecular NiTMTAA-C₆₀.

Pasando a la discusión de las energías de formación, los resultados son coherentes con las distancias de interacción obtenidas, de esta manera con el funcional PBE-G se tienen las ΔE más altas (-23.71 kcal/mol C₆₀-p y -19.24 kcal/mol C₆₀-m), le siguen las energías calculadas con el funcional M06-2X (-16.57 kcal/mol C₆₀-p y -16.36 kcal/mol C₆₀-m) y finalmente, las energías de formación más bajas fueron obtenidas con el funcional LC-BLYP (-12.10 kcal/mol C₆₀-p y -11.43 kcal/mol C₆₀-m). Con las ΔE y las distancias de interacción, se puede deducir que la interacción del NiTMTAA con el C₆₀ es fuerte con ambas concavidades del tetraazaanuleno, sin embargo la interacción dada a través de los grupos *o*-fenílenos es mayor respecto de la interacción generada por medio de los grupos metilos, debido a que la fuerza de la interacción π - π gobierna la interacción entre ambas moléculas.

Los dos isómeros del fullereno C₈₀ en general muestran la misma tendencia que se discutió

para el C_{60} . No obstante, como se puede ver en la Figura 5.10, particularmente con el funcional PBE-G, la interacción más cercana entre el NiTMTAA y los fulerenos C_{80} se da a través del átomo de níquel. Para el complejo $C_{80}I_h$ -p, la interacción del níquel es con un enlace 6:6 del C_{80} , siendo éste el único caso, en los resultados aquí presentados, en el que se detecta esta observación. Por otro lado, solo con el funcional M06-2X se tiene la formación espontánea de un nuevo enlace C-C en la estructura $C_{60}I_h$ -m. La formación de este enlace se da con el carbono γ del tetraazaanuleno de níquel, el cual posee un carácter nucleófilo, puesto que la deslocalización de la carga negativa ocurre sobre el carbono γ ¹⁶, tal como lo muestra la Figura 5.13.

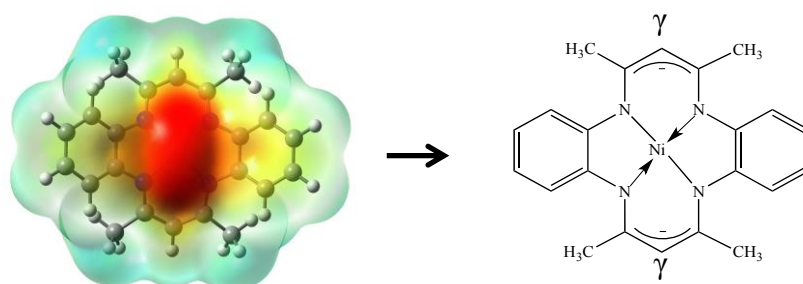


Figura 5.13. Izquierda, Potencial electrostático del NiTMTAA (M06-2X). Derecha, Deslocalización de la carga negativa sobre los carbonos γ .

También es sabido que el isómero I_h del fulereno C_{80} presenta poca estabilidad¹⁷, por lo tanto es de esperarse que sea altamente reactivo; como resultado de esto la energía de formación calculada es -58.92 kcal/mol y la longitud del enlace C-C es de 1.612 Å. Pese a que los resultados con los otros funcionales no llevaron a la formación de un enlace C-C, la distancia de interacción calculada con el funcional LC-BLYP es 2.980 Å y 2.847 Å para el funcional PBE-G, de hecho todas las distancias de interacción están por debajo de los 3.36 Å, sugiriendo una fuerte interacción entre el sistema macrociclo y el $C_{80}I_h$. Además las energías de formación son más fuertes que las ΔE de sus contrapartes C_{60} y $C_{80}D_{5d}$, esto es sustancialmente evidente para los valores ΔE obtenidos con el funcional PBE-G (Tabla 5.1). Sin embargo tal y como se indicó con el fulereno C_{60} la ΔE de formación es superior para el complejo supramolecular $C_{80}I_h$ -p, con valores de -13.36 kcal/mol y -34.01 kcal/mol calculados con LC-BLYP y PBE-G respectivamente; mientras que las ΔE para el complejo $C_{80}I_h$ -m son -11.95 kcal/mol para LC-BLYP y -30.74 kcal/mol con PBE-G.

Tabla 5.1. Energías de formación ΔE y distancias de interacción para los complejos NiTMTAA-fulereno.

COMPUESTO	ΔE (Kcal/mol)	C...H (Å)	C...N (Å)	C...Ni (Å)	C...C(Å)
M06-2X					
C ₆₀ -p	-16.57	3.618	3.221	3.071	3.028
C ₆₀ -m	-16.36	3.106	3.232	3	2.874
C ₈₀ I _h -p	-17.92	3.59	3.184	3.05	3.005
C ₈₀ I _h -m	-58.92	2.634	2.984	2.795	1.613
C ₈₀ D _{5d} -p	-16.43	3.604	3.202	3.277	3.164
C ₈₀ D _{5d} -m	-15.78	3.216	3.213	3.239	2.959
LC-BLYP					
C ₆₀ -p	-12.1	3.69	3.369	3.232	3.12
C ₆₀ -m	-11.43	3.171	3.318	3.323	3.033
C ₈₀ I _h -p	-13.36	3.479	3.288	3.04	3.113
C ₈₀ I _h -m	-11.95	2.933	3.358	3.233	2.98
C ₈₀ D _{5d} -p	-12.23	3.65	3.333	3.284	3.127
C ₈₀ D _{5d} -m	-11.66	3.177	3.313	3.324	3.015
PBE-G					
C ₆₀ -p	-23.71	3.446	3.132	2.928	2.922
C ₆₀ -m	-19.24	3.091	3.159	3.287	2.998
C ₈₀ I _h -p	-34.01	3.153	3.08	2.497	2.956
C ₈₀ I _h -m	-30.74	2.927	3.24	2.924	2.847
C ₈₀ D _{5d} -p	-27.66	3.261	3.136	2.766	3.007
C ₈₀ D _{5d} -m	-22.32	2.996	3.098	3.229	2.962

Tomando en cuenta tanto los resultados teóricos aquí obtenidos y las distancias experimentales reportadas, todo alude a que aunque las distancias de interacción entre el NiTMTAA y los fulerenos son menores cuando el tetraazaanuleno contacta a los *clusters* de carbono a través de sus grupos metilos, la interacción más fuerte entre estas dos moléculas se da cuando el NiTMTAA se acerca al fullereno (C_n) mediante los grupos fenilenos (ΔE), esto es debido a la fuerza de la interacción π - π y finalmente el hecho de que dichas distancias de interacción son más cortas, se deben a que el NiTMTAA posee una mayor amplitud de la concavidad por el lado de los metilos ($\approx 124.5^\circ$) y por tal razón el acercamiento al fullereno es mayor, que cuando se aproxima a través de los grupos fenilenos ($\approx 111.4^\circ$).

5.3.2.2 Interacción SWNT-NiTMTAA

Los modelos de nanotubos de pared sencilla cortos, *zigzag* (ZNT) y *armchair* (ANT) empleados en este estudio son esencialmente fulerenos elongados. El modelo ANT (5,5) deriva

del fullereno C_{60} y el prototipo ZNT (10,0) proviene del fullereno C_{80} . Los nanotubos están compuestos por 120 y 140 átomos de carbono respectivamente; de esta manera el tamaño de ambos modelos es suficiente para acomodar una molécula de NiTMTAA. Se estudiaron 6 orientaciones posibles del macrociclo sobre cada nanotubo, en 3 de ellas los 4 grupos metilos del NiTMTAA son orientados hacia el nanotubo y en las otras 3 los dos sustituyentes aromáticos son situados hacia el nanotubo, Figuras 5.14 y 5.15.

Partiendo del análisis derivado de la geometría final que adopta el NiTMTAA sobre cada una de las estructuras estudiadas, Figura 5.14 modelo ANT y Figura 5.15 modelo ZNT, se tienen las siguientes observaciones:

1. Para la primera estructura, en la cual el NiTMTAA está interactuando con el nanotubo a lo largo de la pared, a través de sus grupos metilos (clave \perp -m), el resultado obtenido con los funcionales LC-BLYP y M06-2X para ambos modelos ANT y ZNT, exhibe un desplazamiento del macrociclo hacia la punta del nanotubo, además en la estructura A- \perp -m proveniente de LC-BLYP, el NiTMTAA tiene un giro de $\approx 45^\circ$, cuya interacción del átomo de níquel va a un centro C_6 . Más interesante aún, es el cambio drástico que se observa con el funcional PBE-G en la estructura Z- \perp -m, donde el NiTMTAA gira de tal manera que deja como resultado al tetraazaanuleno próximo al ZNT a través de los grupos *o*-fenilenos y “abrazando” al nanotubo, de la misma forma que la estructura -)-p.
2. Las estructuras A-t-m, es decir aquellas donde el NiTMTAA se aproxima por medio de sus grupos metilos a la punta del nanotubo, no generan un cambio estructural importante respecto de la geometría inicial. Sin embargo para el modelo ZNT, con los funcionales LC-BLYP y M06-2X se dio lugar a la formación espontánea de un enlace C-C, de manera similar a lo observado en el modelo $C_{80}I_h$, además como también se observó con los fullerenos la interacción del átomo de níquel es con un enlace 5:6.
3. Las terceras estructuras [-)-m] en las Figuras 5.14 y 5.15, en las que en NiTMTAA “abraza” al nanotubo, acercándose a éste a través de los grupos metilos, no muestran cambios estructurales significativos en relación a la geometría inicial dada.

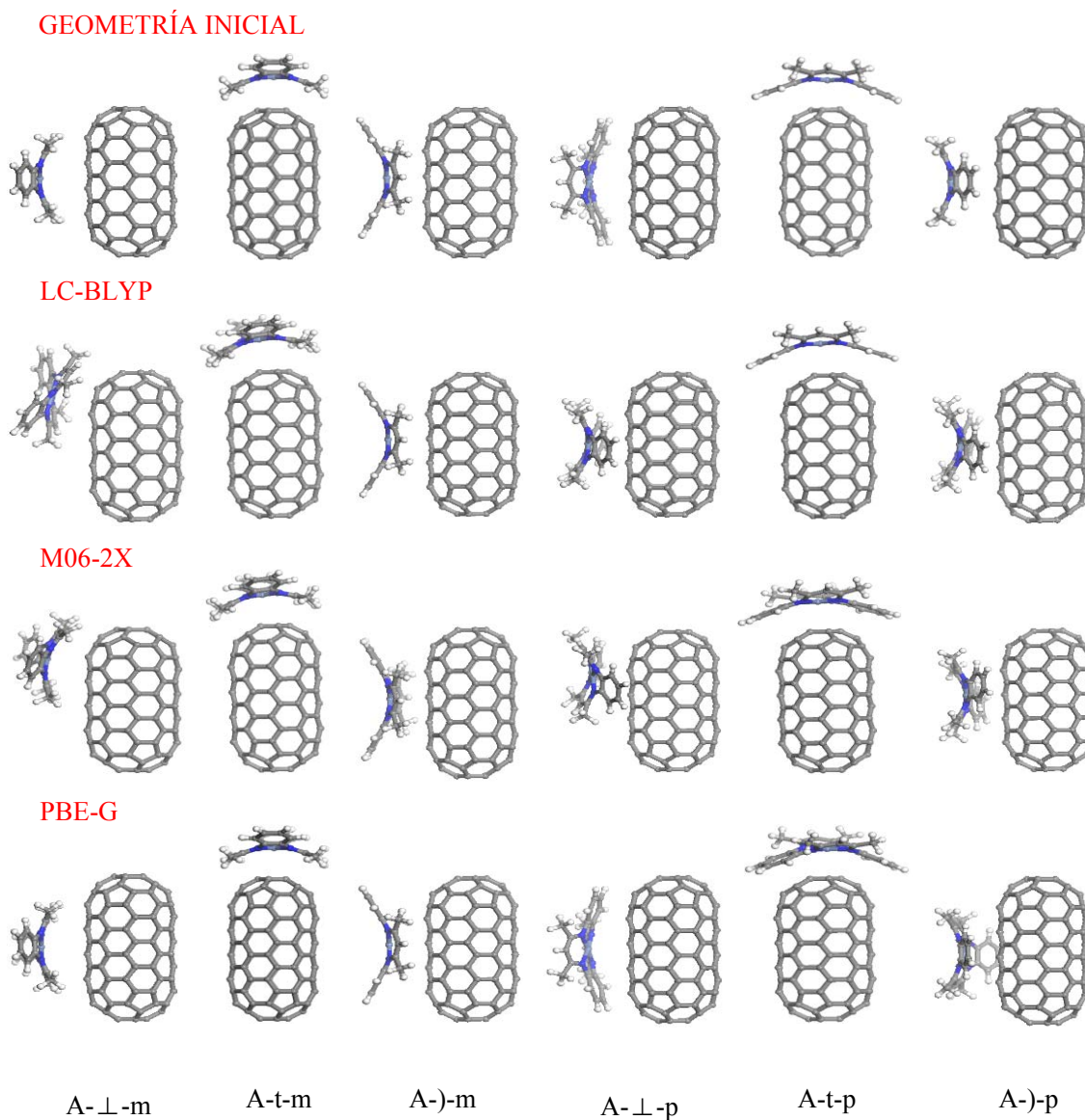


Figura 5.14. Posición inicial del NiTMTAA sobre el ANT y resultado de la optimización de la geometría con los 3 funcionales empleados. Al final están las claves para cada posición.

4. La optimización de las siguientes estructuras, denotadas con la clave \perp -p, donde el NiTMTAA interacciona con la pared del nanotubo a través de sus sustituyentes aromáticos, exponen cambios en los cálculos realizados con los funcionales LC-BLYP y M06-2X y a su vez diferentes para cada modelo de nanotubo. Así para la estructura A- \perp -p, se observa un giro de $\approx 90^\circ$ de tal forma que el NiTMTAA queda “abrazando” al nanotubo, es decir, en la posición -)-p, adicionalmente en la estructura optimizada con el funcional M06-2X se percibe la ligera

migración del macrociclo hacia la punta del ANT. En el caso del modelo ZNT solo se observa el desplazamiento del NiTMTAA hacia la punta del nanotubo.

GEOMETRÍA INICIAL

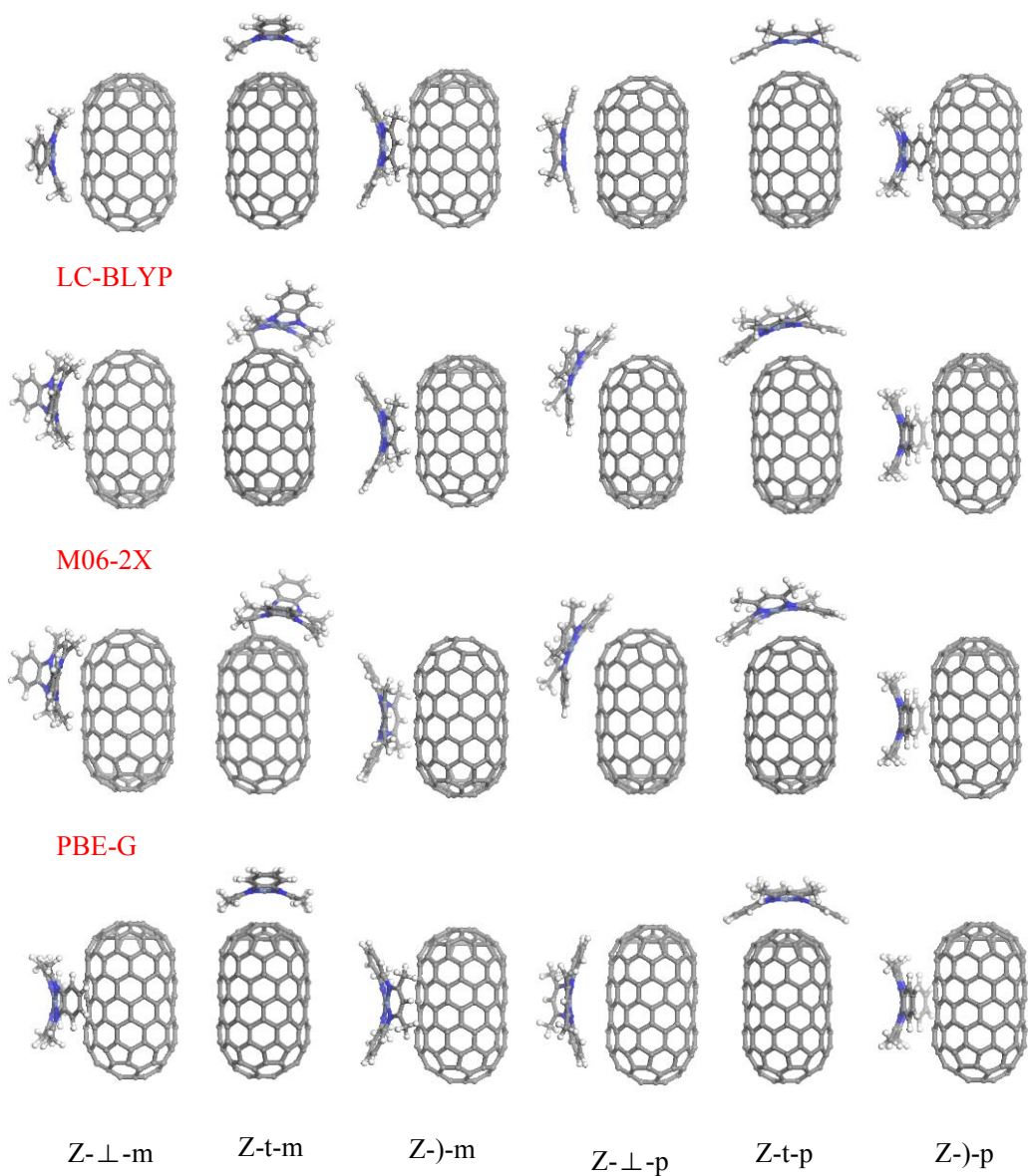


Figura 5.15. Posición inicial del NiTMTAA sobre el ZNT y resultado de la optimización de la geometría con los 3 funcionales empleados. Al final se muestran las claves para cada posición.

5. Cuando el NiTMTAA interactúa con la punta del nanotubo mediante sus grupos arilo, clave -t-p, no se observan cambios representativos en ningún nanotubo modelo ANT o ZNT.

6. Para la estructura final [-)-p] de las figuras 5.14 y 5.15, se puede ver que en el modelo ANT con los funcionales LC-BLYP y M06-2X el macrociclo se giró unos cuantos grados, mientras que en el modelo ZNT no hubo un cambio trascendente en la estructura para ninguno de los funcionales.

Las observaciones anteriores, sugieren que una de las posiciones que prefiere adoptar el sistema macrociclo NiTMTAA alrededor del nanotubo, es aquella en la cual el tetraazaanuleno “abrazo” el nanotubo mediante sus grupos *o*-fenílicos, en ese sentido el análisis de las energías de formación proporcionan información más detallada sobre la posición preferencial del NiTMTAA, de acuerdo a la estabilidad de cada complejo supramolecular (Tabla 5.2).

Los funcionales testeados en Gaussian, se comportan de manera similar por lo tanto se tienen tendencias estructurales y energéticas semejantes en ambos funcionales. De este modo, para el nanotubo *armchair* (ANT) se puede notar que las 3 estructuras menos favorables energéticamente, son A-⊥-m, A-t-m y A-t-p; para las dos primeras se mantiene esta afirmación con el funcional PBE-G, sin embargo analizando a profundidad la estructura de menor energía en este funcional (A-⊥-p, -14.79 kcal/mol) se puede ver en la estructura optimizada que es la única en la cual el macrociclo conservó su posición inicial, mientras que usando los funcionales LC-BLYP y M06-2X, el NiTMTAA rotó buscando la configuración A-)-p. De hecho, la estructura A-⊥-p con el funcional LC-BLYP es 0.06 kcal/mol más estable que la estructura A-)-p. Otra revelación manifestada a partir de las energías de formación es la estabilidad de la estructura A-)-m, de ahí el hecho de que en ninguno de los resultados de la optimización de la geometría se generaran cambios en la posición del sistema macrociclo sobre el nanotubo.

Con el modelo ZNT, se encontraron resultados más heterogéneos debido a las variaciones en el comportamiento de la asociación macrociclo-nanotubo, por ejemplo la estructura Z-⊥-m es la más baja en energía obtenida con los funcionales LC-BLYP (-8.12 kcal/mol) y M06-2X (-12.37 kcal/mol), no obstante con el funcional PBE-G esta es la estructura más estable con una ΔE de -40.43 kcal/mol, este fenómeno radica en el giro dado por el sistema macrociclo dando como resultado final la estructura Z-)-p, la cual a su vez, es la más estable dentro de los sistemas no covalentes obtenidos con los 3 funcionales.

Tabla 5.2. Resume de los datos obtenidos en el cálculo de la optimización de la geometría, con los 3 funcionales testeados, para las 6 estructuras con cada modelo de nanotubo, manteniendo las claves descritas en las Figuras 5.14 y 5.15.

Complejo	ΔE (kcal/mol)	HOMO-LUMO gap (eV)	C...H (Å)	C...N (Å)	C...Ni (Å)	C...C (Å)
M06-2X						
A-⊥-m	-14.62	2.96	2.734	3.291	3.161	2.926
A-t-m	-15.90	2.99	3.201	3.193	3.169	2.966
A-t-p	-16.22	3.04	3.514	3.118	3.179	3.080
A-⊥-p	-16.50	3.04	2.963	3.197	3.023	3.153
A-)-m	-17.01	3.02	2.665	3.288	3.149	3.053
A-)-p	-18.62	3.10	2.873	3.201	3.098	3.091
Z-⊥-m	-12.37	1.59	2.563	3.420	3.438	2.933
Z-⊥-p	-16.49	1.63	3.240	3.262	3.107	3.052
Z-)-m	-16.59	1.68	2.829	3.246	3.163	3.055
Z-t-p	-17.86	1.71	3.397	3.148	2.814	3.043
Z-)-p	-18.24	1.75	3.109	3.212	3.048	3.165
Z-t-m	-64.73	2.09	2.592	3.230	2.768	1.607
LC-BLYP						
A-t-m	-11.60	5.38	3.125	3.303	3.240	3.024
A-⊥-m	-11.89	5.40	2.778	3.371	3.637	2.991
A-t-p	-12.02	5.43	3.599	3.319	3.318	3.154
A-)-m	-13.42	5.40	2.737	3.482	3.349	3.194
A-)-p	-13.49	5.42	2.958	3.375	3.244	3.176
A-⊥-p	-13.55	5.41	3.102	3.299	3.262	3.193
Z-⊥-m	-8.12	3.74	2.589	3.578	3.624	2.981
Z-⊥-p	-12.34	3.93	3.200	3.356	3.214	3.131
Z-t-p	-12.71	3.90	3.443	3.295	3.070	3.135
Z-)-m	-12.79	3.92	2.909	3.412	3.362	3.163
Z-)-p	-13.39	3.76	3.151	3.342	3.221	3.232
Z-t-m	-70.46	3.91	2.561	3.308	2.840	1.591
PBE-G						
A-⊥-p	-14.79	0.27	3.088	3.823	3.659	2.887
A-⊥-m	-16.62	0.21	2.586	3.733	3.775	3.022
A-t-m	-17.49	0.27	3.101	3.221	3.334	3.000
A-t-p	-19.72	0.36	3.603	3.220	3.000	2.976
A-)-p	-30.53	0.20	3.037	3.095	2.954	3.032
A-)-m	-31.06	0.29	2.592	3.220	3.137	3.037
Z-⊥-p	-24.34	0.28	2.904	3.986	3.961	3.016
Z-t-m	-24.87	0.26	2.964	3.299	3.461	3.108
Z-t-p	-28.33	0.27	3.287	3.150	3.252	3.043
Z-)-m	-36.85	0.25	2.772	3.247	3.159	3.110
Z-)-p	-40.36	0.25	2.897	3.174	3.041	3.073
Z-⊥-m	-40.43	0.24	2.927	3.129	3.079	3.105

El complejo Z-⊥-p es el siguiente en energía, en orden ascendente, con los funcionales LC-BLYP (-12.34 kcal/mol) y M06-2X (-16.49 kcal/mol) y el menos estable con el funcional PBE-G (-24.34 kcal/mol). Sin embargo es importante recordar que en el resultado con los

funcionales de Gaussian, el NiTMTAA migra hacia la punta del ZNT, mientras que con el funcional PBE-G no se observa un cambio significativo entre la estructura de inicio y la optimizada.

Las estructuras Z-)m y Z-t-p presentan una estabilidad intermedia respecto a las demás estructuras y es un comportamiento observado en el resultado de los 3 funcionales empleados. En general, a partir de las energías de formación, la adsorción de NiTMTAA es más fuerte con el modelo *zigzag* que con los nanotubos tipo *armchair*, esta observación es congruente con lo reportado en la literatura¹⁸.

Comparativamente con los fulerenos, la distancia de interacción C··C es la más corta para el modelo ANT en aquellos complejos donde el NiTMTAA se aproxima a la punta del nanotubo con cualquiera de sus concavidades, tal y como ocurre en el C₆₀. Cuando el NiTMTAA interacciona con la pared del nanotubo, en cualquiera de las posiciones estudiadas, la distancia de interacción más corta, generalmente es H_{NiTMTAA}···C_{ANT}.

Con el modelo ZNT, se encuentra que las distancias de interacción más cortas para las estructuras Z-t-p, se dan principalmente con el átomo de níquel. La interacción del macrociclo con la pared del ZNT, es similar que para ANT, H···C.

Como se mencionó anteriormente, el fenómeno de la formación espontánea de un nuevo enlace C-C entre el NiTMTAA y la punta del ZNT, tuvo lugar en la optimización de la geometría de la estructura Z-t-m, llevada a cabo con los funcionales LC-BLYP y M06-2X. Este enlace se forma entre un átomo de carbono de una unión 5:6 del nanotubo y el átomo de carbono γ del NiTMTAA, de la misma manera como sucedió en el fullereno C₈₀I_h. Los valores de energía de formación calculados son -64.73 kcal/mol y -70.46 kcal/mol con LC-BLYP y M06-2X respectivamente. Si bien los nanotubos de carbono no presentan una alta reactividad, su energía de tensión local en gran parte es la responsable por su reactividad, por lo tanto es totalmente posible que los sitios piramidizados, los cuales tienen una alta tensión local, induzcan las reacciones químicas¹⁹. Adicionalmente, de acuerdo con lo reportado por Titantah y colaboradores²⁰, la curvatura inducida ha mostrado un fuerte efecto sobre los nanotubos tipo *zigzag* más que sobre los nanotubos *armchair*. Aunque finalmente no se puede excluir la posibilidad de un artefacto computacional.

La diferencia de energía HOMO-LUMO calculada con los funcionales M06-2X y LC-BLYP para el modelo ANT y sus complejos con NiTMTAA son considerablemente mayores por $\approx 1\text{eV}$, que los valores obtenidos para sus contrapartes ZNT. En la mayoría de los casos, el *band gap* es más bajo para los complejos que para sus respectivos materiales de carbono, lo cual puede deberse a una transferencia parcial de densidad electrónica del tetraazaanuleno al *nanocluster* de carbono. Adicionalmente, se encontró que los valores calculados con M06-2X se pueden asociar a la fuerza de la complejación, estableciéndose una relación directa entre ambas propiedades, es decir, a mayores ΔE mayor es el *band gap*. Por su parte, los datos obtenidos con los funcionales LC-BLYP y PBE-G no muestran esta tendencia. Además los valores de *gap* calculados con PBE-G son realísticamente bajos con algunos de ellos por debajo de los 0.3 eV, sugiriendo que los valores calculados por PBE-G para el LUMO son muy altos.

De acuerdo con la representación de los orbitales HOMO y LUMO, se pueden observar algunas diferencias dependiendo del funcional empleado. En los complejos con el modelo ANT (Figura 5.16), para todos los funcionales se observa al HOMO localizado sobre el NiTMTAA, mientras que el LUMO se encuentra sobre el nanotubo. Para los complejos no covalentes del modelo ZNT (Figura 5.17) con los funcionales de Gaussian, el HOMO es encontrado principalmente sobre el NiTMTAA con contribuciones variables sobre el nanotubo (más visible para Z-t-p). El LUMO presenta un comportamiento más homogéneo en la mayoría de los complejos, localizándose completamente sobre el nanotubo.

Con respecto al compuesto covalente Z-t-m, los orbitales están situados en el nanotubo, así el HOMO es localizado en la punta libre del nanotubo y el LUMO por su parte, es hallado en la pared de éste. El funcional PBE-G muestra un comportamiento particular en la representación de los orbitales del modelo ZNT, pues tanto el HOMO como el LUMO son hallados principalmente en la estructura del nanotubo, con excepción de las estructuras Z- \perp -m, Z-)m y Z-)p en la cuales parte del HOMO también es encontrado sobre el NiTMTAA. La deslocalización de ambos, HOMO y LUMO, sobre los dos componentes sugieren transferencias de carga a través del espacio, de la misma manera como D'Souza *et al.*²¹ lo hallaron para sistemas supramoleculares macrociclo-C₆₀.

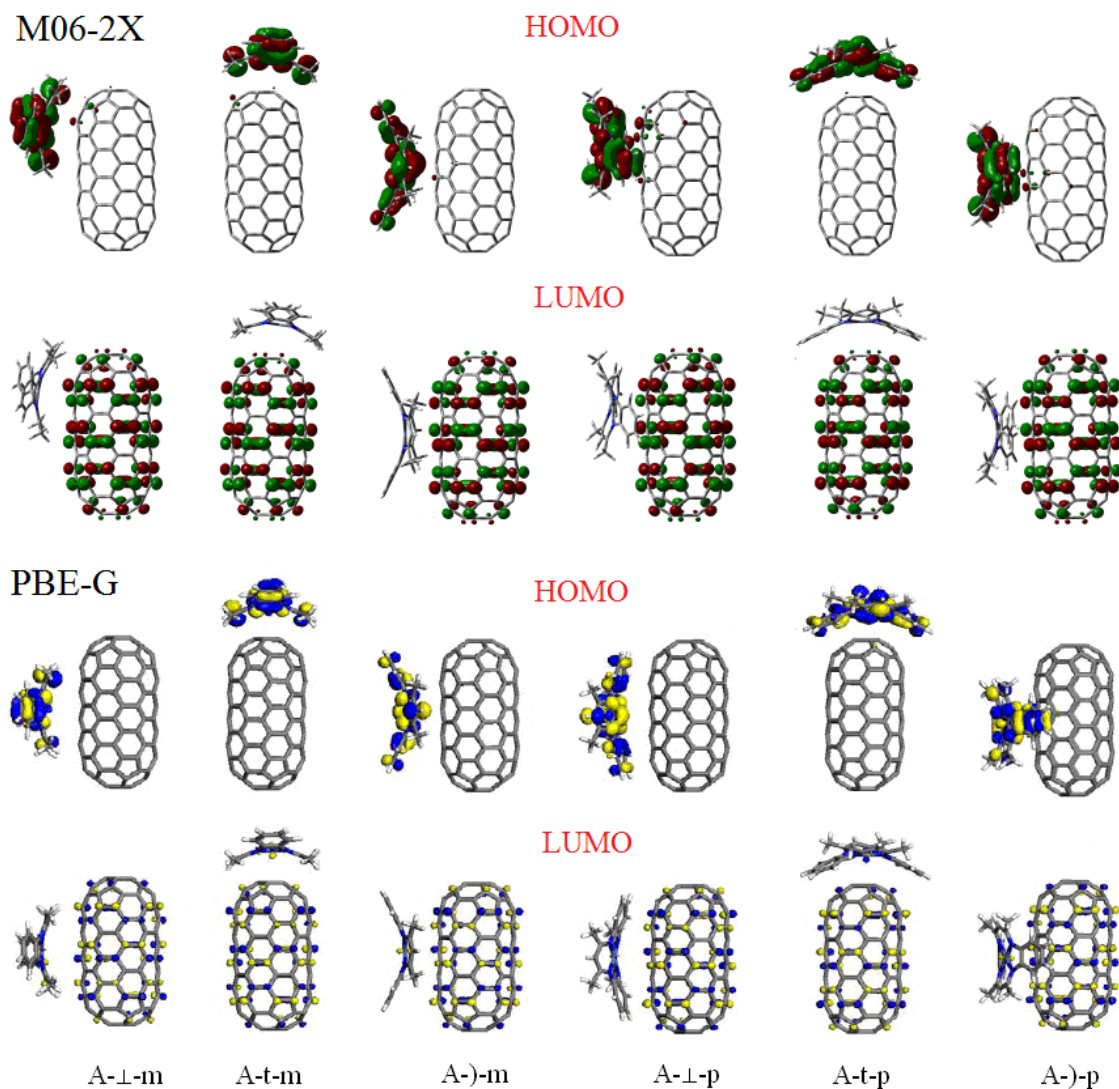


Figura 5.16. Orbitales HOMO y LUMO para los complejos ANT (isosuperficies a 0.03 u.a), se han excluido los del funcional LC-BLYP por su similitud con M06-2X.

De acuerdo con los resultados obtenidos, en la mayoría de los compuestos la interacción entre el NiTMTAA y el nanotubo modelo es de carácter no covalente, además los resultados dependen del funcional empleado, pero en general con los 3 funcionales utilizados, para los dos nanotubos modelo se cumple que la interacción más fuerte es aquella en donde el macrociclo se posiciona de manera que quede “abrazando” al nanotubo, por cualquiera de sus concavidades y de acuerdo con las distancias más cortas encontradas y las ΔE , las interacciones son principalmente de carácter $CH-\pi$ y $\pi-\pi$.

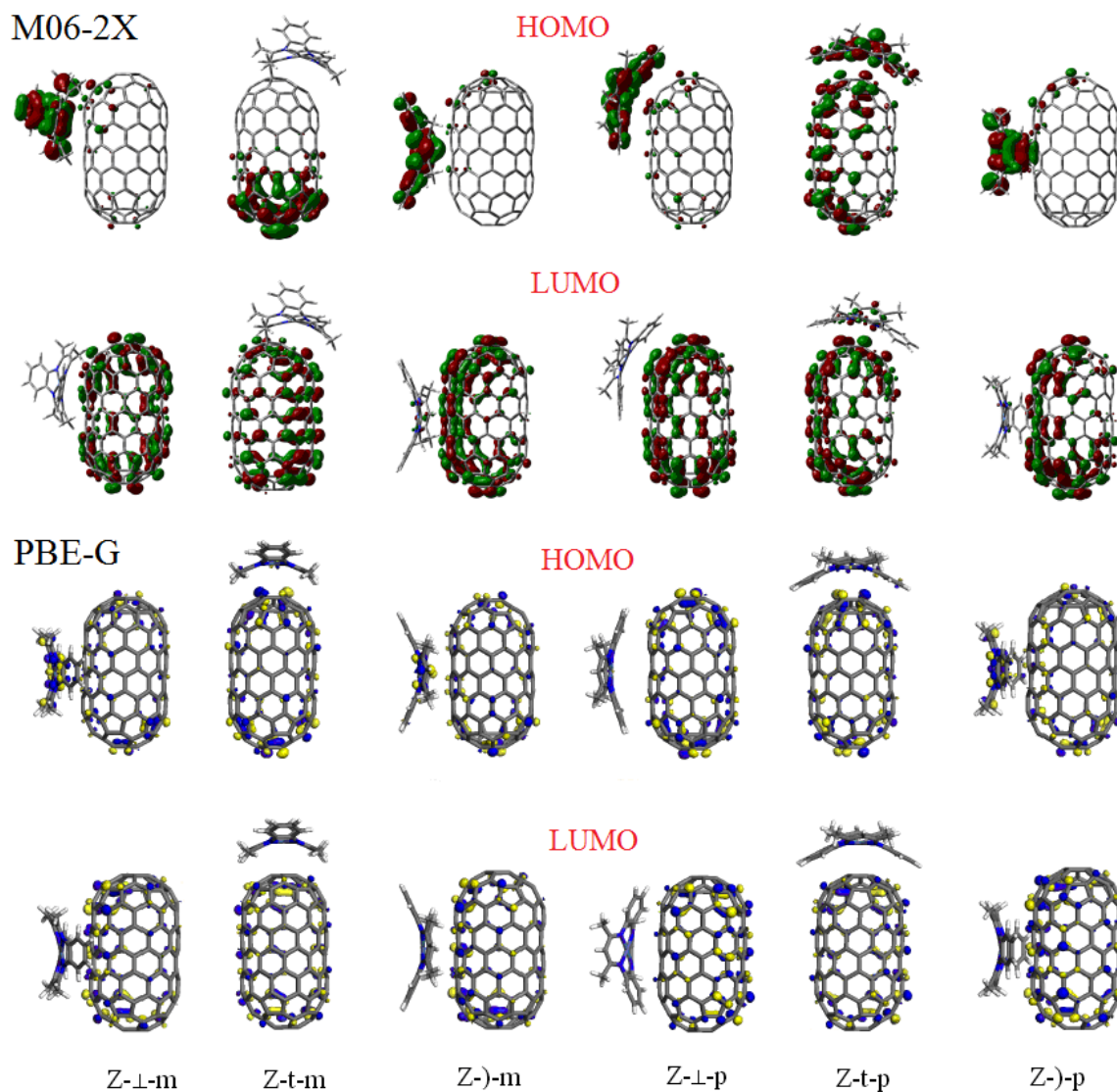


Figura 5.17. Orbitales HOMO y LUMO para los complejos ZNT (isosuperficies a 0.03 u.a), se han excluido los del funcional LC-BLYP por su similitud con M06-2X.

5.4 Conclusiones

- Fue posible realizar la funcionalización no covalente de SWNTs con NiTMTAA, utilizando el método de depósito en fase gas, es decir, sin el uso de disolventes orgánicos, por medio de la sublimación del NiTMTAA efectuada a dos temperaturas diferentes.

- De acuerdo con los análisis termogravimétricos y el estudio realizado por mecánica molecular en el sistema trabajado, una mayor temperatura de funcionalización promueve un mayor porcentaje de inserción del compuesto macrocíclico, dentro de la cavidad de los SWNTs.
- Por otro lado en este trabajo se confirma que el uso del método en fase gas para la encapsulación de materiales que presenten afinidad con los nanotubos de carbono, exhibe ventajas por su simplicidad (*one-pot*) y su potencialidad para obtener materiales híbridos a través de la funcionalización *endohedral*.
- Se observó en este estudio y según lo reportado en la literatura que la distancia de interacción más corta con el tetraazaanuleno de níquel se da por el lado más amplio de la concavidad y no corresponde necesariamente a una interacción más fuerte.
- De acuerdo a los resultados obtenidos con los modelos cortos de nanotubos de carbono, los 3 funcionales mostraron la misma tendencia respecto a las estructuras de mayor estabilidad, encontrándose que los complejos donde el NiTMTAA “abraza” al nanotubo (cualquiera ANT o ZNT) son más favorables en términos energéticos, sin embargo de las dos posiciones posibles en las que el NiTMTAA “abraza” al nanotubo, las estructuras más favorecidas son aquellas en las que el NiTMTAA se aproxima al nanotubo a través de sus grupos *o*-fenílenos, debido a la fuerza de las interacciones π - π .
- Por medio de los cálculos teóricos fue posible comprobar la diferencia de la interacción de los *nanoclusters* de carbono, la cual es dependiente de distintos factores estructurales tales como la piramidalización y también la quiralidad en el caso de los nanotubos, mostrando una mayor reactividad el nanotubo *zigzag* sobre el nanotubo tipo *armchair*.

Referencias

[1] D. A. Place, G. P. Ferrara, J. J. Harland and J. C. Dabrowiak, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 439-443.

- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox in *Gaussian 09, Revision C.01*, Vol. Wallingford CT, **2009**.
- [3] a) B. Delley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508-517; b) B. Delley, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6107-6110; c) B. Delley, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756-7764; d) B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends and D. Post, *Phys. Rev. B.* **1983**, *27*, 2132-2144.
- [4] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547-2553; b) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785-789; c) H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540-3544.
- [5] Y. Zhao and D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
- [6] a) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283; b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310; c) W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio, *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47-99.
- [8] A. S. Lobach, R. G. Gasanov, E. D. Obraztsova, A. N. Shchegolikhin and V. I. Sokolov, *Fuller. Nanotub. Car. N.* **2005**, *13*, 287-297.
- [9] V. A. Basiuk, L. V. Henao-Holguín, E. Álvarez-Zauco, M. Bassiouk and E. V. Basiuk, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *270*, 634-647.
- [10] L. Maggini, M.-E. Fustos, T. W. Chamberlain, C. Cebrian, M. Natali, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, E. Szekely, K. Kamaras, L. De Cola, A. N. Khlobystov and D. Bonifazi, *Nanoscale* **2014**, *6*, 2887-2894.
- [11] B. W. Smith and D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 169-174.
- [12] P. W. Fowler, R. F. Curl and J. N. Murrell, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **1993**, *343*, 39-52.
- [13] P. C. Andrews, J. L. Atwood, L. J. Barbour, P. J. Nichols and C. L. Raston, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1384-1387.
- [14] J. U. Franco, J. C. Hammons, D. Rios and M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5120-5125.
- [15] a) T. Ishii, N. Aizawa, R. Kanehama, M. Yamashita, K.-i. Sugiura and H. Miyasaka, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 113-124; b) V. A. Basiuk, *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 3704-3710.
- [16] K. Tatsumi and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3771-3784.
- [17] F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10362-10367.
- [18] a) F. Tournus and J. C. Charlier, *Phys. Rev. B.* **2005**, *71*, 165421; b) N. Saikia and R. C. Deka, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1272-1284.
- [19] Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley and R. E. Smalley, *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423-2431.
- [20] J. T. Titantah, K. Jorissen and D. Lamoen, *Phys. Rev. B.* **2004**, *69*, 125406.
- [21] M. E. Zandler and F. D'Souza, *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 960-981.

6

FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE DE NANOMATERIALES DE CARBONO CON ÉTERES CORONA

6.1 *Objetivos*

6.1.1 *Objetivo General*

- Probar la técnica de funcionalización libre de disolventes con los amino-éteres corona AB15C5 y AB18C6 en diferentes nanomateriales de carbono.

6.1.2 *Objetivos Específicos*

- Funcionalizar de manera covalente fulereno C₆₀ y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) con los amino-éteres corona AB15C5 y AB18C6, a través de la activación térmica de sus sitios reactivos, enlaces 6:6 (C₆₀) y/o defectos (MWNTs).
- Funcionalizar de manera covalente nanotubos de carbono de pared sencilla oxidados y nanodiamantes con los amino-éteres corona AB15C5 y AB18C6, mediante la activación térmica de los grupos carboxílicos presentes en ambos materiales de carbono, generando la formación de amidas con los amino-éteres corona.
- Caracterizar los materiales obtenidos por técnicas espectroscópicas y microscópicas.

6.2 *Materiales y Métodos*

El fulereno prístino al 99.5 % de pureza se obtuvo con MER Corp.

Los nanotubos de pared múltiple y los nanodiamantes se adquirieron con la compañía Nanostructured and Amorphous Materials, Inc. Los MWNTs se obtuvieron a través del proceso

de Depósito Químico en fase de Vapor (CVD, siglas en inglés) con un 95 % de pureza, longitudes de 0.5 a 2 μm , diámetros internos de 5 a 10 nm y diámetros externos entre 10 y 20 nm. Los nanodiamantes poseen una pureza del 98%, tamaños de partícula promedio de 6 nm y una densidad de 3,5 g/mL a 25 °C.

Los nanotubos de pared sencilla se obtuvieron de Carbon Solutions, Inc; poseen una pureza superior al 90%, proveniente de un tratamiento con HNO_3 y poseen entre 1 y 3% de grupos carboxílicos, los cuales pueden ser sometidos a procesos de derivatización. Dentro de la discusión, se hará mención sobre estos nanotubos como nanotubos prístinos.

Los amino-éteres corona: 4'-aminobenzo-15-corona-5 (P.F: 76-78 °C) y 4'-aminobenzo-18-corona-6 (P.F: 159-163 °C) (Figura 6.1) al 97% de pureza se compraron en Sigma-Aldrich.

Los disolventes para las pruebas de solubilidad: tolueno y propanol anhidros con 99.7% de pureza, también se adquirieron con Sigma-Aldrich.

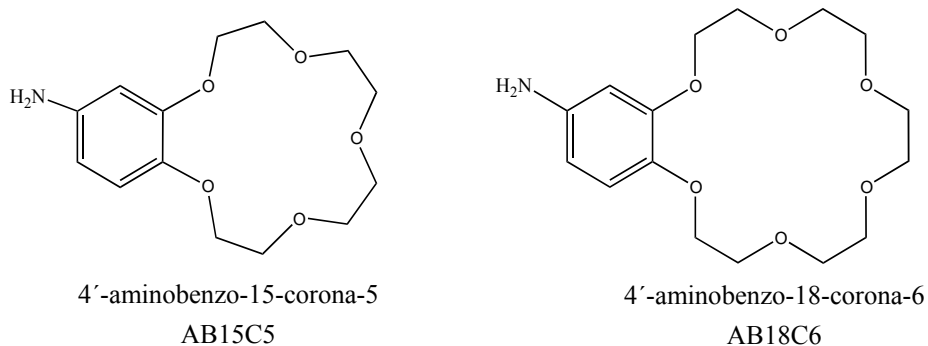


Figura 6.1. Estructura de los amino-éteres corona.

Todos los materiales de carbono se secaron previamente a 120°C por dos horas, los éteres corona se secaron a vacío por 30 minutos. La funcionalización de SWNTs, MWNTs y nanodiamantes con los éteres corona se realizó en proporciones 2:1 p/p y para el C_{60} fue 1:1 p/p. Posteriormente cada mezcla se introdujo en ampollitas de vidrio, la cuales se sellaron a un vacío de 10^{-2} Torr. Las ampollitas se sometieron a un calentamiento de $165^\circ\text{C} \pm 5^\circ$ durante 4 horas. Después del tiempo de reacción, cada una de las ampollitas se sometió a un pos-tratamiento para eliminar el amino-éter corona sin reaccionar. Éste consistió en calentar durante 2 horas bajo vacío dinámico cada ampollita abierta.

Para las pruebas de solubilidad se tomaron 1 mg de cada una de las muestras en 2 mL de disolvente, se sometieron a un tratamiento en baño ultrasónico durante 5 minutos para su dispersión. En cuanto cada muestra salía del tratamiento anterior, se daba inicio al seguimiento a través de fotografías periódicas.

6.3 Resultados y Discusión

6.3.1 Funcionalización de fullereno C_{60}

La reacción de funcionalización del C_{60} se caracterizó por espectroscopia infrarroja, comparando los espectros de las muestras funcionalizadas con los espectros de los amino-éteres corona. En la Figura 6.2 se puede ver el espectro con las 4 bandas características del C_{60} a 526, 574, 1182 y 1427 cm^{-1} ; todas ellas permanecen en los espectros de las muestras funcionalizadas aunque menos intensas, además de las bandas del C_{60} en los espectros de C_{60} -AB18C6 (funcionalización con el 4'-aminobenzo-18-corona-6) y C_{60} -AB15C5 (funcionalización con el 4'-aminobenzo-15-corona-5) se observan bandas debidas a la introducción de las nuevas especies químicas.

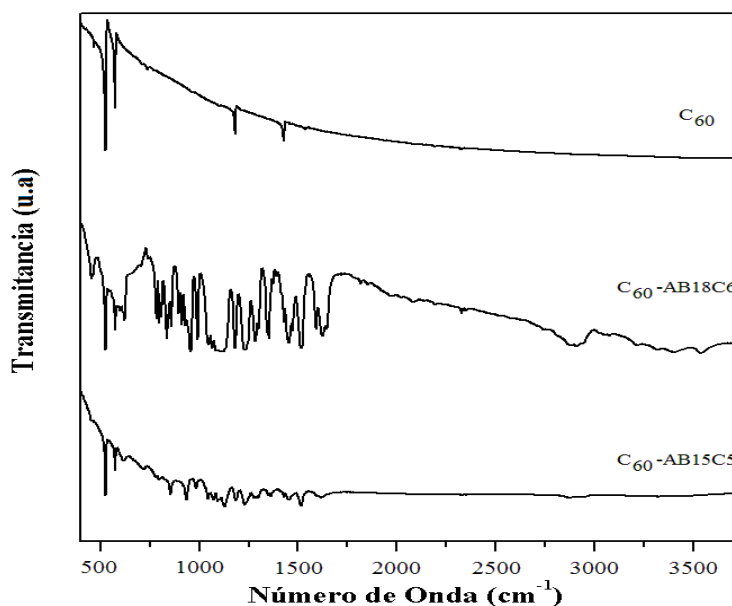


Figura 6.2. Espectro FTIR para el fullereno C_{60} y los productos de funcionalización.

Para las dos muestras funcionalizadas se observa una reducción en el número de bandas en la región ν N-H entre 3536 y 3205 cm^{-1} , esto puede estar relacionado con la transformación de una amina primaria a una amina secundaria. Las demás bandas encontradas en el espectro FTIR son similares tanto para las especies funcionalizadas como para los amino-éteres corona de partida (Figura 6.3), de este modo se encuentra la banda de deformación N-H a 1591 cm^{-1} ; el estiramiento C-N a 1240 cm^{-1} para el C_{60} -AB15C5 y 1280 cm^{-1} para la muestra C_{60} -AB18C6; la vibración C-O entre 1232 y 1049 cm^{-1} para ambas muestras; las diferentes vibraciones de los grupos CH_2 a 1473 , 1350 y 1181 cm^{-1} y finalmente las bandas debidas a la vibración de la parte aromática, ν C-H entre 3078 y 3020 cm^{-1} y ν C=C entre 1592 y 1454 cm^{-1} .

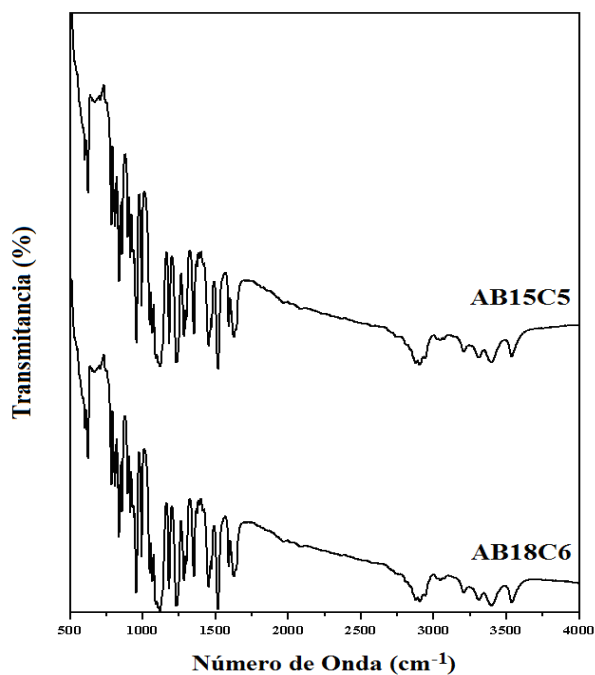


Figura 6.3. FTIR para los amino-éteres corona.

El espectro Raman (Figura 6.4) para el C_{60} muestra las bandas características rotuladas de acuerdo con las etiquetas de simetría (A_g y H_g) de los modos activos en Raman.

En los espectros de los productos de funcionalización se observan algunas diferencias con respecto al espectro del C_{60} prístino; así para la muestra C_{60} -AB15C5 se observan casi todas las bandas del C_{60} , excepto la banda $H_g(6)$ y un ligero desplazamiento de $\approx 6\text{ cm}^{-1}$ en las bandas $A_g(1)$, $H_g(3)$, $H_g(4)$, mientras que la banda $H_g(7)$ se desplaza 18 cm^{-1} , esto puede darse como un

resultado en el cambio de hibridación sp^2 a sp^3 , según lo reportado por Meza-Laguna *et al.*¹ y Martínez-Loran *et al.*² en la aminación de C_{60} ; sin embargo la banda $A_g(2)$, debida al modo de vibración *pentagonal pinch*, sólo presenta cambios en la intensidad.

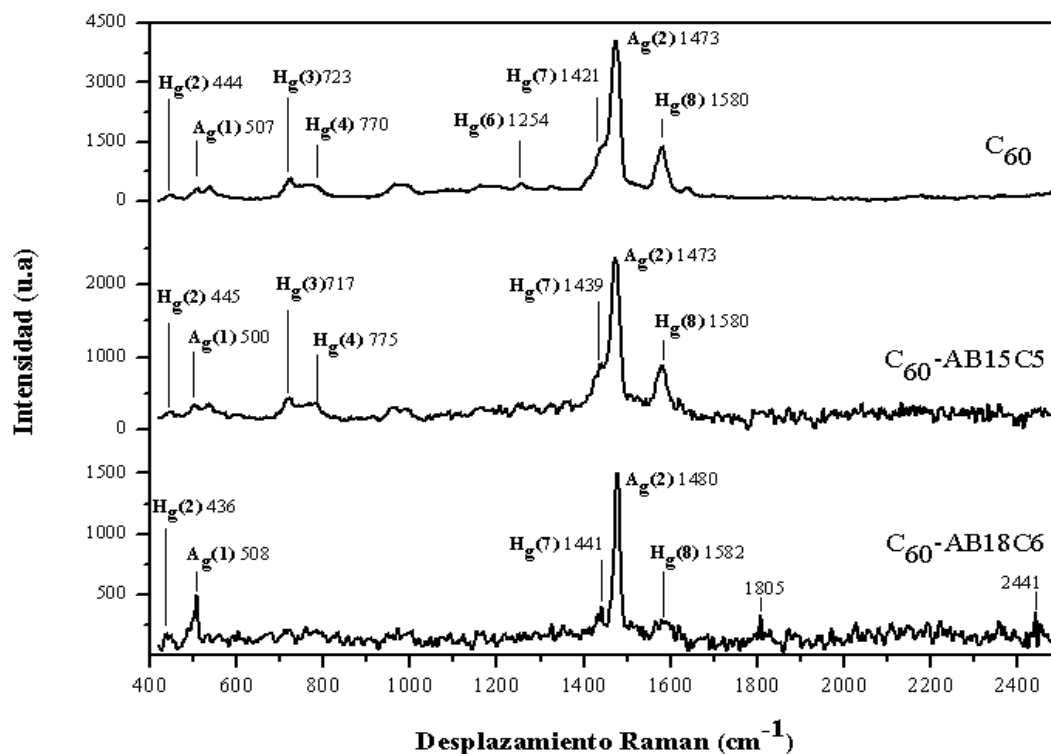


Figura 6.4. Espectros Raman para el fullereno y sus productos de funcionalización.

Para la muestra C_{60} -AB18C6 no se observan en el espectro las bandas $H_g(3)$, $H_g(4)$ y $H_g(6)$; disminuye la intensidad de la banda $H_g(8)$ y aumenta la intensidad de la banda $A_g(1)$; se observa un desplazamiento de 8 cm^{-1} de la banda $H_g(2)$, de 7 cm^{-1} para la banda $A_g(2)$ y de 20 cm^{-1} para la banda $H_g(7)$, ésta última se ve claramente separada de la banda $A_g(2)$. Adicionalmente, se observan dos bandas nuevas de baja intensidad a 1805 y 2441 cm^{-1} , las cuales no corresponden tampoco a bandas de vibración del amino-éter corona 18. Los ligeros cambios en los espectros de las muestras funcionalizadas se deben a la introducción de los amino-éteres, sin embargo se puede notar que el espectro C_{60} -AB15C5 es dominado por la de presencia de C_{60} sin reaccionar.

Siguiendo con el análisis espectroscópico, la caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C CP-MAS, proporciona evidencia de la funcionalización covalente del C_{60} . Se sabe que el fullereno prístino exhibe una sola señal en el espectro de ^{13}C a 143 ppm para sus 60 átomos de carbono, los cuales son equivalentes debido a la alta simetría que presenta el C_{60}^3 . La unión de cualquier especie a la molécula de C_{60} baja su simetría, dando como resultado un mayor número de señales en el espectro de ^{13}C a causa de los átomos de carbono ahora no equivalentes en el C_{60} . La Figura 6.5 muestra el espectro de ^{13}C para la muestra C_{60} -AB15C5. En él se puede ver que las señales son anchas y presenta un menor número de señales de lo esperado, sin embargo esto se debe a efectos de anisotropía del desplazamiento químico en la muestra⁴. De este modo la asignación de picos viene dada de la siguiente manera, la señal a 55.6 ppm es atribuida al átomo de carbono sp^3 del C_{60} unido al hidrógeno de acuerdo a lo reportado en la literatura⁵, a 72.81 ppm se encuentra la señal debida a los grupos metilenos del éter corona, las dos señales a δ 103.18 y 111.4 son asignadas a los carbonos (c) aromáticos del anillo de benceno, en tanto que las señales de los carbono cuaternarios del benceno se desplazan a 152.54 ppm (En correspondencia con el desplazamiento químico en disolución para el amino-éter corona AB15C5) y para los carbonos sp^2 del C_{60} son visibles 4 señales a 124.55, 140.77, 147.17 y 156.96 ppm.

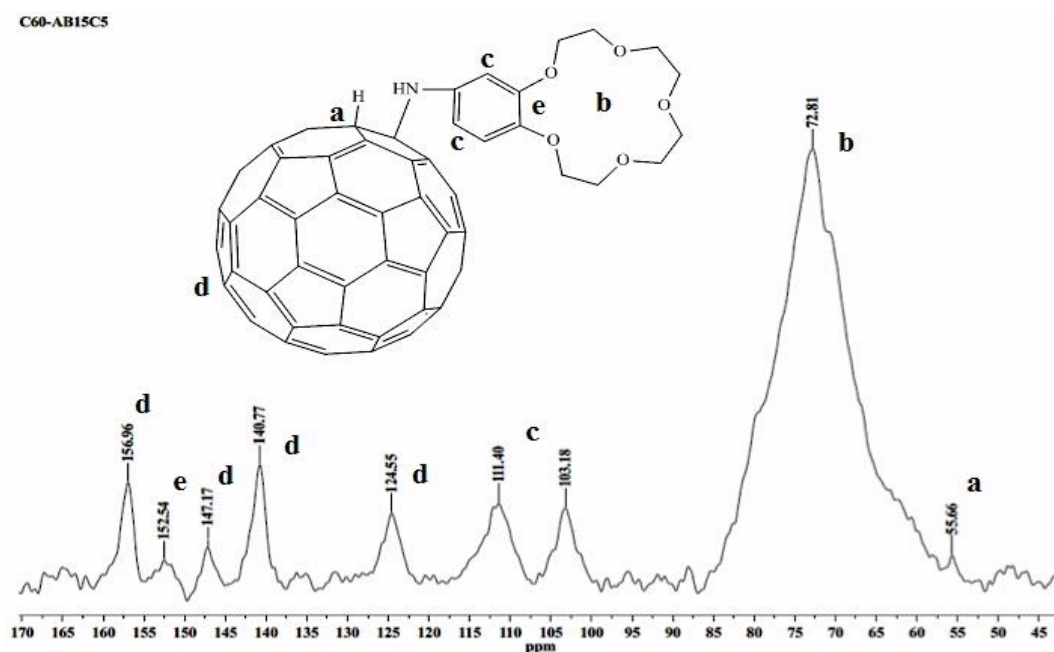


Figura 6.5. Espectro ^{13}C CP-MAS para el producto de funcionalización C_{60} -AB15C5

Adicionalmente, la caracterización por espectrometría de masas mediante la técnica LDI-TOF, reveló la formación de aductos derivados de C₆₀ con los dos amino-éteres corona empleados. La Figura 6.6a muestra el espectro de masas de iones negativos para la muestra C₆₀-AB15C5, el cual exhibe un pico prominente a una m/z de 1002 que corresponde al monoadducto desprotonado.

Por otro lado, a partir del espectro de la imagen 6.6b se tiene que la funcionalización de C₆₀ con el AB15C5, con la metodología planteada en este trabajo puede dar lugar a la formación de aductos con una relación estequiométrica C₆₀:AB15C5 1:1, 1:2 y 1:3 con pesos de 1003, 1286 y 1569 Da respectivamente. En el espectro (Figura 6.6b) se puede ver la descomposición parcial del fragmento macrocíclico 15-corona-5 debido a la pérdida sucesiva de fragmentos que contienen la subunidad CHO.

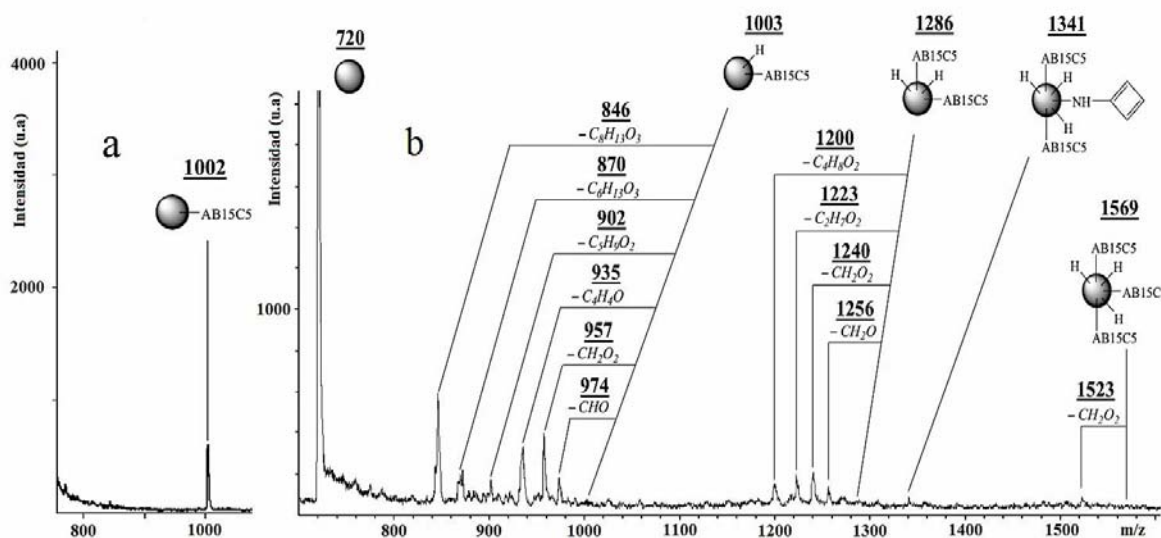


Figura 6.6. Espectro de masas LDI-TOF para la muestra C₆₀-AB15C5; a) Ion negativo y b) Ion positivo

En el caso de la muestra C₆₀-AB18C6, el espectro de masas (Figura 6.7) luce más complejo. De acuerdo con las masas de los iones moleculares resultantes de la fragmentación, se determinó que el máximo de moléculas de AB18C6 unidas al C₆₀ pueden ser 4, por lo tanto es posible tener aductos con relaciones estequiométricas C₆₀:AB18C6 de 1:1 (1047 Da), 1:2 (1374 Da), 1:3 (1701 Da) y 1:4 (2018 Da), aunque solo es visible el pico correspondiente al ion molecular del monoadducto (Figura 6.7a). En el espectro 6.7a se puede ver que la fragmentación

también tiene lugar primeramente, en el macrociclo 18-corona-6; sin embargo provee mayor información en la secuencia de fragmentación que el espectro de iones negativos del C₆₀-AB15C5.

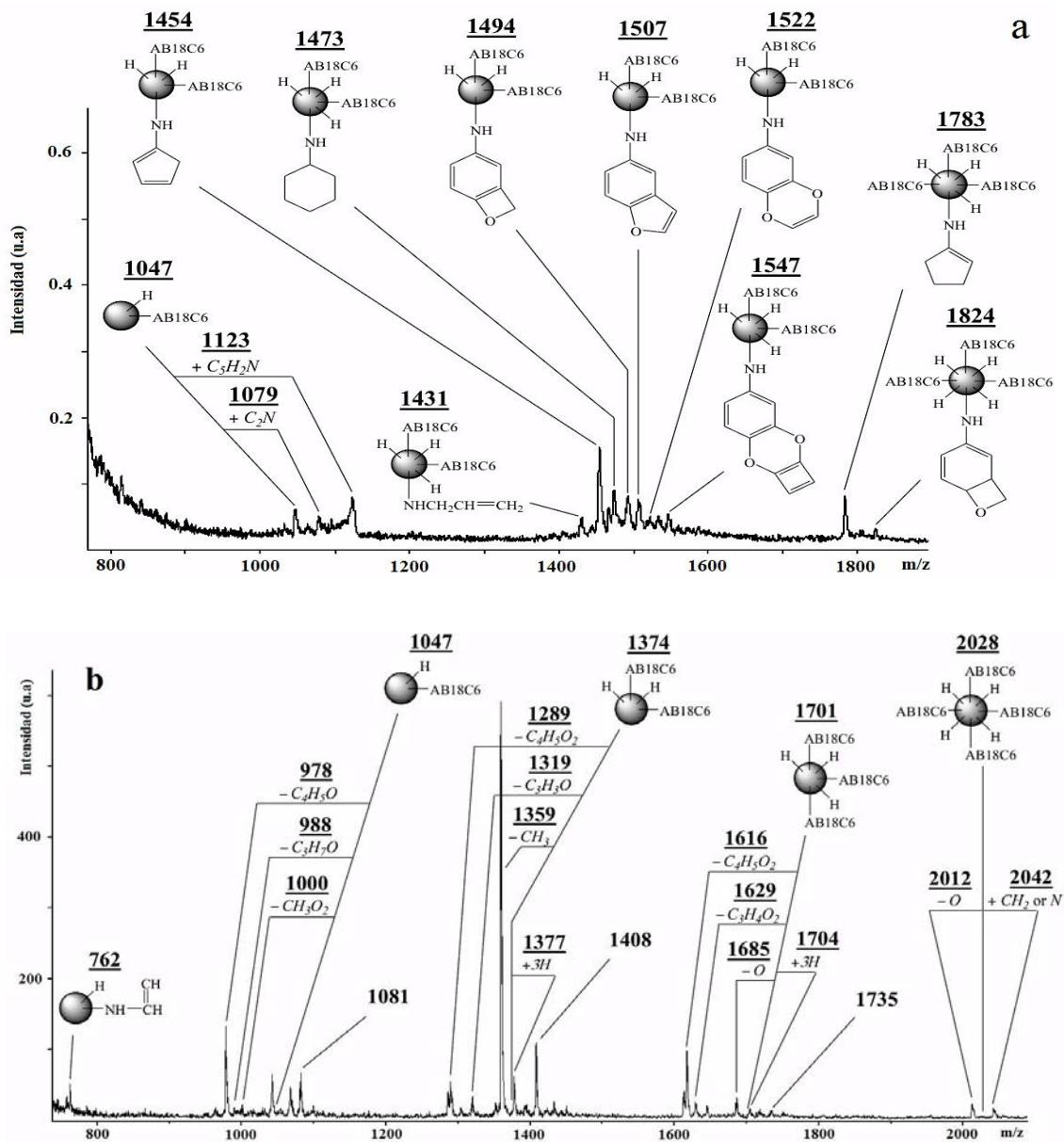


Figura 6.7. Espectro de masas LDI-TOF para la muestra C₆₀-AB18C6; a) Ion negativo y b) Ion positivo

Por su parte del análisis termogravimétrico se puede obtener de manera semicuantitativa el grado de funcionalización en el fullereno. En la Figura 6.8 se describen los termogramas para el

C₆₀ prístino y sus derivados. El C₆₀ muestra una pérdida uniforme de peso a 670 °C (De acuerdo con el punto máximo del DTG). Los termogramas de las muestras funcionalizadas con los amino-éteres coronas presentan varias pérdidas de peso, a seguir: la curva de la muestra C₆₀-AB15C5 manifiesta una ganancia de peso de $\approx 1,7\%$ a una temperatura superior a los 110 °C, este comportamiento también se encuentra presente en el perfil de la descomposición del AB15C5. Posteriormente la descomposición procede en 3 pasos. Los dos primeros pasos son directamente relacionados al AB15C5 unido al C₆₀, en este sentido se tiene que el primer evento ocurre a una temperatura de 277 °C con una pérdida de masa del 15.6 %, el segundo paso sucede a 401 °C con una pérdida de 10.7 %, dando una pérdida total para el sistema AB15C5 del 26.3 %. La última etapa de descomposición se da a 593 °C con un 64.12 % de pérdida de masa correspondiente a la descomposición del C₆₀, sin embargo ocurre a una temperatura inferior que la del fullereno prístino.

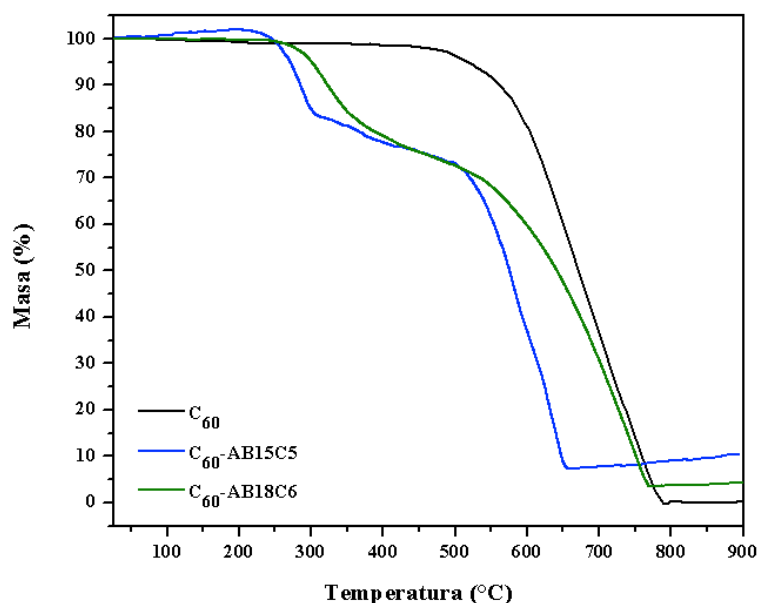


Figura 6.8. Termograma para el C₆₀ prístino y sus productos de funcionalización.

De acuerdo con la relación descrita en la Ecuación 6.1⁶ y asumiendo que el porcentaje total en las dos primeras pérdidas corresponden a moléculas de AB15C5 unidas al C₆₀, se tiene que la relación C₆₀:AB15C5 es 1:1.

$$N = \frac{720}{y} \times \frac{x}{m} \quad \text{Ec. 6.1}$$

Donde x es el porcentaje de pérdida debajo de los 500 °C, que corresponde a las moléculas unidas al C₆₀, m el peso molecular de cada molécula, en este caso el AB15C5 pesa 283 g/mol, y representa la pérdida de peso arriba de los 570 °C, la cual corresponde a la degradación de C₆₀.

El C₆₀-AB18C6 presenta un perfil de descomposición similar al de su homólogo C₆₀-AB15C5; así para el primer paso de descomposición se tiene una pérdida de peso del 17.3 % a 321 °C, la segunda pérdida del 12 % a 442 °C, ambas relacionadas a la descomposición de aminoéter corona unido a C₆₀ generando un total del 29.3 % y la tercera pérdida de peso del 66 % es debida a la descomposición del fullereno, el cual transcurre a 682 °C, 12 grados por encima del fullereno prístino. Aplicando la Ecuación 1, la relación C₆₀:AB18C6 es 1:1.

La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido, mostró diferencias morfológicas entre el fullereno prístino y las muestras funcionalizadas (Figura 6.9). Se puede observar en la Figura 6.9 que los cambios ocurridos al C₆₀-AB15C5 son moderados y mucho más fuertes para el C₆₀-AB18C6, en las cuales la morfología cristalina del fullereno se vuelve difusa y amorfa. Las características observadas en la Figura 6.9c sugieren que la reacción llevada a cabo en este trabajo con los amino-éteres corona ocurre en la superficie y no procede de manera homogénea en la totalidad de la muestra de C₆₀.

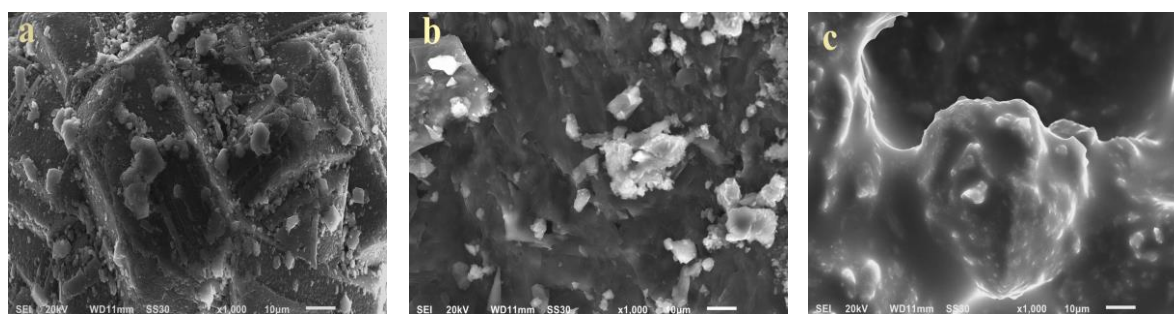


Figura 6.9. Imágenes SEM para a) C₆₀ prístino, b) C₆₀-AB15C5 y c) C₆₀-AB18C6

Finalmente se realizó un sencillo test de solubilidad en tolueno y propanol, para observar cambios en la solubilidad de las muestras funcionalizadas respecto del fullereno prístino, además

se les dio seguimiento periódico, exponiendo en las Figuras 6.10 y 6.11 los cambios más relevantes vistos en el tiempo.

El test de solubilidad en tolueno mostró cambios en la solubilidad de las muestras funcionalizadas, incluso desde el tiempo 0 la muestra C₆₀-AB18C6 empieza a precipitar, después de 24 horas ambas muestras funcionalizadas tienen precipitados y la muestra C₆₀-AB15C5 exhibe sólidos dispersos, mientras que el C₆₀ permanece totalmente disuelto. Esto demuestra que la solubilidad de los derivados del C₆₀ con los amino-éteres se reduce dramáticamente en tolueno en comparación al C₆₀ prístino; ésto puede ser debido a la introducción de heteroátomos donadores tales como N y O, los cuales hacen a los nuevos productos menos lipófilos y por lo tanto insolubles en medios apolares.

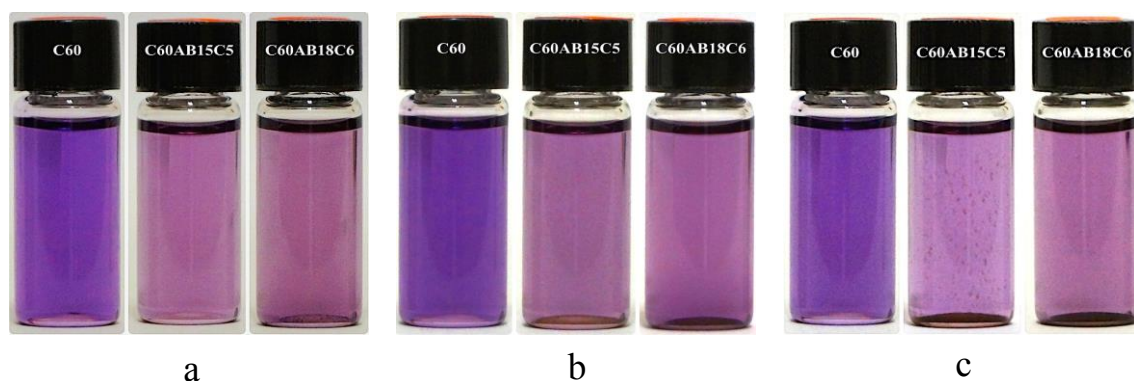


Figura 6.10. Test de solubilidad en tolueno para C₆₀ prístino y funcionalizado con los amino-éteres corona. Seguimiento en el tiempo, a) 0; b) 4 horas y c) 24 horas.

En ese orden de ideas, se realizó la prueba de solubilidad en un disolvente polar, tal es el caso del propanol (Figura 6.11), encontrándose que la solubilidad en este disolvente es mayor para C₆₀-AB15C5 y C₆₀-AB18C6 que para C₆₀, evidenciándose en la intensa coloración de la disolución de las muestras funcionalizadas, sin embargo es notable que a través del tiempo los compuestos precipitan y por lo tanto la disolución café se va decolorando.

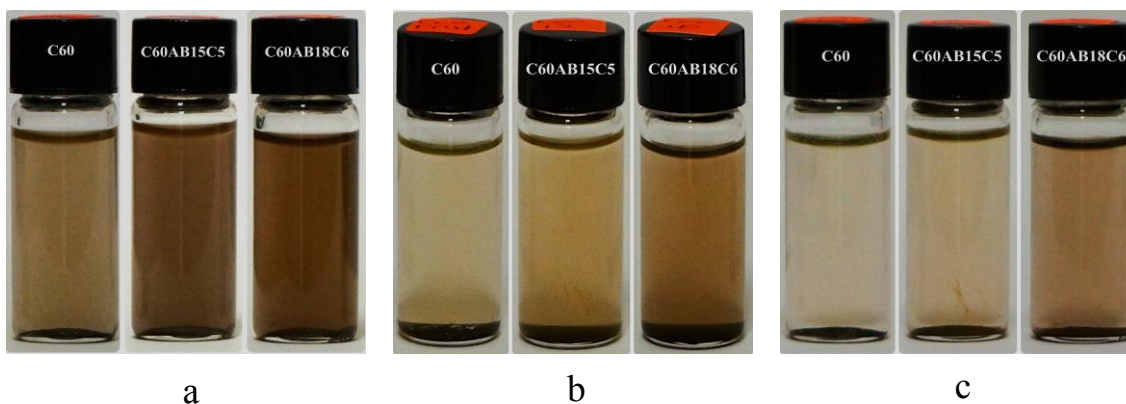


Figura 6.11. Test de solubilidad en propanol para C_{60} prístino y funcionalizado con los amino-éteres corona. Seguimiento en el tiempo, a) 0; b) 43 horas y c) 1 semana.

Conforme al conjunto de la caracterización de los derivados del C_{60} funcionalizado con los amino-éteres corona, se puede inferir que la reacción de aminación sobre el C_{60} se pudo llevar a cabo por medio de la funcionalización en fase gas, sin embargo la poca difusión de los amino-éteres en el fullereno impidió la penetración de los mismos en la mayoría de los cristales de C_{60} , al menos bajo las condiciones estudiadas en este trabajo.

6.3.2 Funcionalización de MWNTs

Después de comprobar la aplicabilidad de la adición de los amino-benzo éteres corona al fullereno C_{60} , se empleó el mismo protocolo con los nanotubos de pared múltiple, dado que la aminación directa, es decir sin una activación química preliminar de los MWNTs, se promueve a través de los defectos pentagonales (y probablemente otros) de manera similar como ocurre en el fullereno⁷. En la Figura 6.12 se esquematiza, de manera general, la adición de los aminobenzos-éteres corona a las unidades de piracileno del C_{60} (a) y siguiendo la química del fullereno la adición de los éteres corona a los sitios con defectos en los MWNTs prístinos (b).

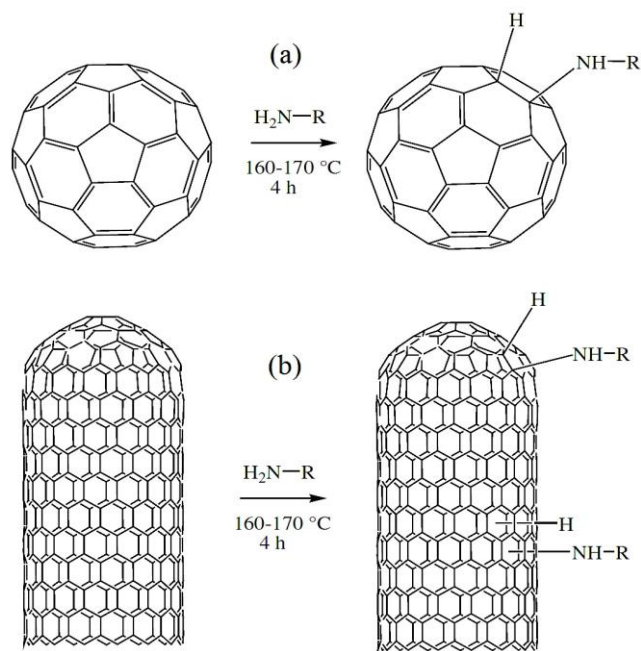


Figura 6.12. Esquema de reacción de los aminobenzo-éteres corona con (a) el fullereno C₆₀ y (b) MWNTs prístinos. R = ABC15C5 o ABC18C6.

A diferencia del fullereno la calidad del espectro de infrarrojo para los MWNTs es más baja y en lugar de observarse picos finos se tienen bandas anchas en tres regiones del espectro, las cuales corresponden a la introducción de las nuevas especies en la superficie de los MWNTs, presentándose una mayor intensidad en las bandas la muestra MW-AB18C6, así las vibraciones identificadas, de acuerdo con el espectro de la Figura 6.13, son ν C-O alrededor de los 1100 cm⁻¹, el estiramiento C-H alifático entre 2800 y 3000 cm⁻¹ y la vibración debida al estiramiento N-H \approx 3482 cm⁻¹.

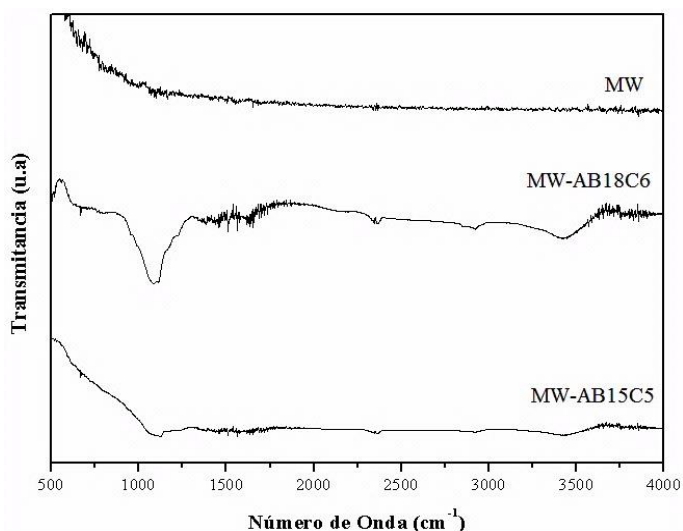


Figura 6.13. Espectro FTIR para MWNTs prístinos y sus derivados con AB18C6 y AB15C5.

El espectro Raman para las 3 muestras analizadas, exhiben las 3 bandas características para los nanotubos de pared múltiple (Figura 6.14). La banda de desorden (D) se encuentra a 1334 cm^{-1} para MWNTs prístinos y se desplaza 8 cm^{-1} a frecuencias mayores para las dos muestras funcionalizadas, esta banda está relacionada con la presencia de defectos en los nanotubos de pared múltiple y un desplazamiento a números de onda mayores puede atribuirse a la aminación ocurrida sobre los defectos que poseen las paredes de los MWNTs. La banda G debida al modo tangencial, se encuentra a 1562 cm^{-1} para los nanotubos prístinos y se desplaza a frecuencias superiores para las muestras funcionalizadas, 1595 cm^{-1} para MW-AB15C5 y 1587 cm^{-1} para MW-AB18C6; este aumento en la posición de la banda G, se ve influenciado por el contenido sp^3 , de acuerdo con Ferrari *et al*⁸. La banda G', atribuida al sobretono de la banda D y al igual que esta última, es susceptible a la modificación estructural en las paredes de los nanotubos debido a la unión de diferentes especies químicas⁹, de hecho la banda G' se ve más afectada con la funcionalización que la banda D. Esta se encuentra a 2667 cm^{-1} para los MWNTs prístinos y aumenta la frecuencia en la señal para los nanotubos funcionalizados con los aminoéteres corona, 2686 cm^{-1} para MW-AB15C5 y 2691 cm^{-1} para MW-AB18C6.

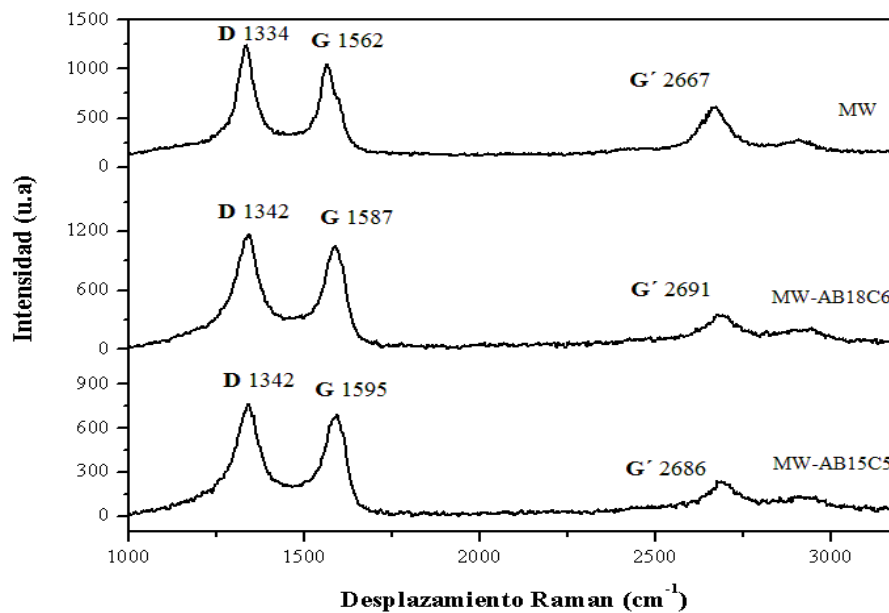


Figura 6.14. Espectro Raman para los MWTNs prístinos y MWNTs funcionalizados con AB15C5 y AB18C6.

El contenido orgánico debido a los aminobenzo-éteres corona se estimó mediante el análisis termogravimétrico presentado en la Figura 6.15. El porcentaje de la primera pérdida de peso se asigna al amino-éter corona unido a la pared externa de los nanotubos de carbono de pared múltiple, así para la muestra MW-AB15C5 el porcentaje de pérdida es de 14,6 % y para la muestra MW-AB18C6 la pérdida es del 28.3 %, las cuales ocurren arriba de los 300 °C en ambas muestras.

La relación en peso estimada entre MWNTs y el aminobenzo-15-corona-5 es $\approx 6:1$ y con el aminobenzo-18-corona-6 es de $\approx 3:1$; teniendo en cuenta que la funcionalización ocurre solamente en la capa externa y que los nanotubos usados en este trabajo poseen mínimamente alrededor de 11 paredes, según las imágenes obtenidas por TEM (Figura 6.17).

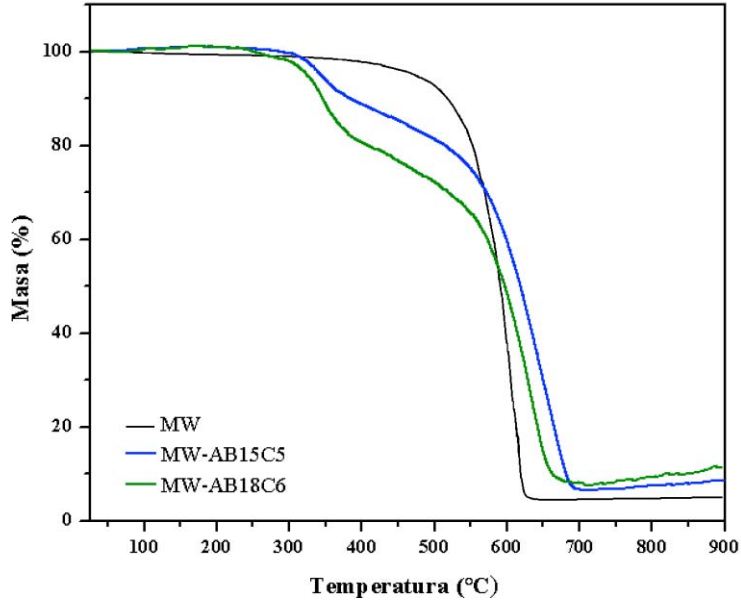


Figura 6.15. Termogramas para MWNTs prístinos y MWNTs funcionalizados con AB15C5 y AB18C6.

Otro detalle a destacar en los termogramas de las muestras funcionalizadas, es el cambio en la temperatura de descomposición de los MWNTs, la cual es aproximadamente 32 grados por encima de la temperatura de descomposición de los MWNTs prístinos.

Los resultados de las imágenes obtenidas por SEM (Figura 6.16) muestran una ligera diferencia entre los MWNTs prístinos y los funcionalizados. En la imagen 6.16a se puede ver a los MWNTs prístinos mucho más aglomerados en relación a los nanotubos de las Figuras b y c.

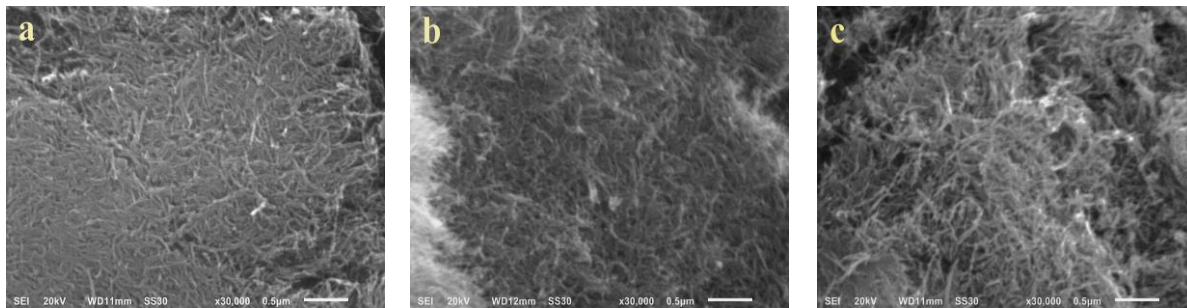


Figura 6.16. Imágenes SEM de a) MWNTs prístinos, b) MW-AB15C5 y c) MW-AB18C6.

En las imágenes obtenidas por TEM (Figura 6.17) se puede ver con mejor claridad la desagregación de los nanotubos en las muestras MW-AB15C5 y MW-AB18C6, Figuras 6.17b y 6.17c, a una magnificación de 250000x con una escala de 100 nm. Por otro lado la resolución del TEM permite ver mejor la estructura de los nanotubos y los cambios que éstos sufren con la funcionalización, encontrando de esta manera diferencias en las paredes externas de los nanotubos prístinos y los funcionalizados (Figuras d-f). Los MW-AB15C5 y MW-AB18C6 presentan características amorfas similares entre sí, es decir, el grosor de la “película amorfa” que los reviste es mucho mayor que en el caso de los MWNTs prístinos, siendo de 2.4 nm para MWNTs, 3.42 nm para MW-AB15C5 y 4.36 nm para MW-AB18C6, tal y como lo indican las Figuras d a f; esta información coincide con lo observado en las imágenes de SEM, en cuya imagen de la muestra MW-AB18C6 (Figura 6.17c), los nanotubos se ven mucho menos empaquetados en relación a la muestra MW-AB15C5 y por otra parte se confirma con los análisis termogravimétricos, en los que se encontró que un mayor porcentaje del AB18C6 con respecto al AB15C5 es adicionado a los nanotubos.

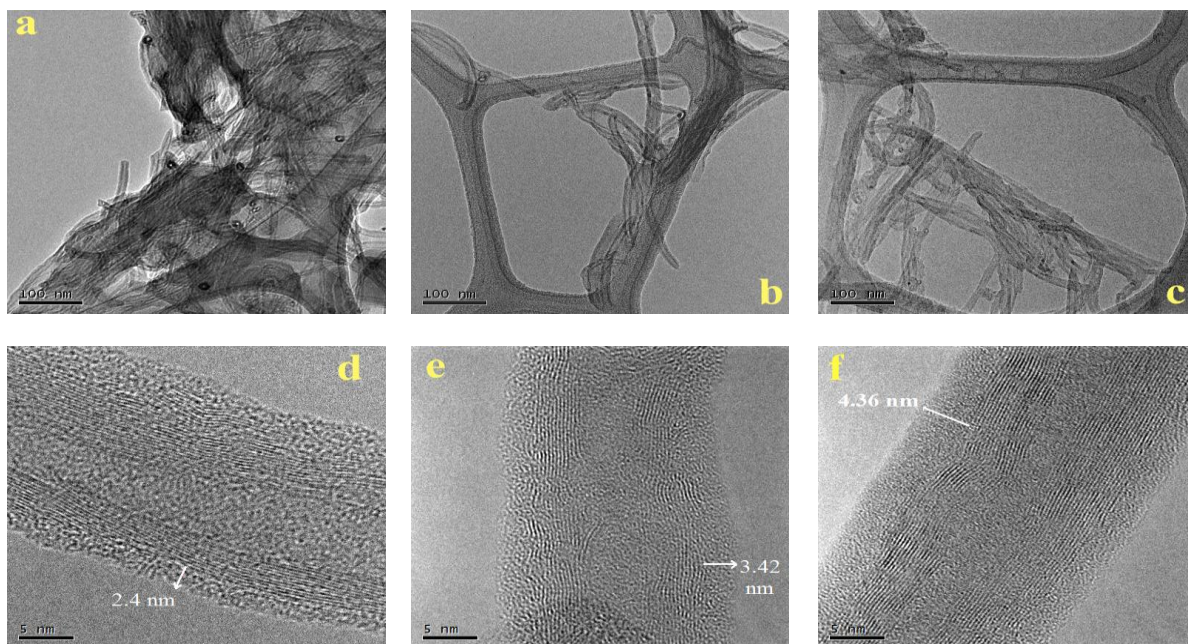


Figura 6.17. Imágenes representativas de TEM para a) y d) MWNTs prístinos, b) y e) MW-AB15C5 y c) y f) MW-AB18C6 a diferentes magnificaciones.

Los resultados comparativos de la prueba de solubilidad/dispersión en tolueno y propanol, para los MWNTs prístinos y sus muestras funcionalizadas se muestran en las Figuras 6.18 y 6.19 respectivamente.

La estabilidad de las suspensiones de MWNTs, MW-AB15C5 y MW-AB18C6 en tolueno, fue aproximadamente la misma, después de una hora de haber sido tratadas en baño de ultrasonido, las 3 muestras precipitaron casi completamente, no obstante las muestras funcionalizadas muestran una mayor cantidad aparente de partículas en suspensión, además de una diferencia colorimétrica en la disolución, para MW-AB15C5 y MW-AB18C6 la disolución se torna de color café mientras que la disolución de los MWNTs es gris. Las 3 muestras no presentaron cambios visibles incluso a un lapso de tiempo superior (Figura 6.18c).

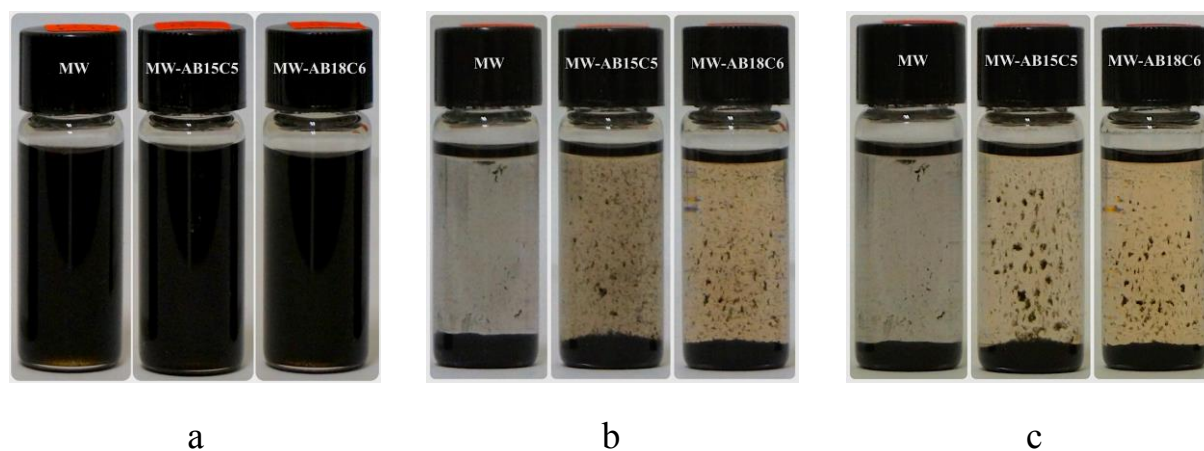


Figura 6.18. Test de solubilidad en tolueno para MWNTs prístinos y funcionalizados con los amino-éteres corona. Seguimiento en el tiempo, a) 0; b) 1 hora y c) 26 horas.

Por otro lado, en la prueba realizada en propanol (Figura 6.19), se observa que los nanotubos prístinos permanecieron dispersos en el disolvente, incluso hasta un día después de haber sido sometidos a baño de ultrasonido, mientras que las muestras funcionalizadas empezaron a precipitar a los 30 minutos de iniciada la prueba. La explicación dada para este comportamiento reside en que los MWNTs usados son de longitudes cortas y eso favorece su dispersión en el disolvente, pero una vez funcionalizados con los amino-éteres corona es posible que 2 factores promuevan la sedimentación de MW-AB15C5 y MW-AB18C6, 1) interacciones intermoleculares generadas entre los éteres corona, de modo similar a la unión cruzada (*cross-linking*) que se ha observado con diaminas¹⁰ y 2) la unión de los amino-éteres a los nanotubos aumenta su peso, de

hecho, debido a esto MW-AB18C6 precipita mayor cantidad de material en 30 minutos que MW-AB15C5, ya que presenta mayor porcentaje de amino-éter corona adicionado, como ya se discutió anteriormente.

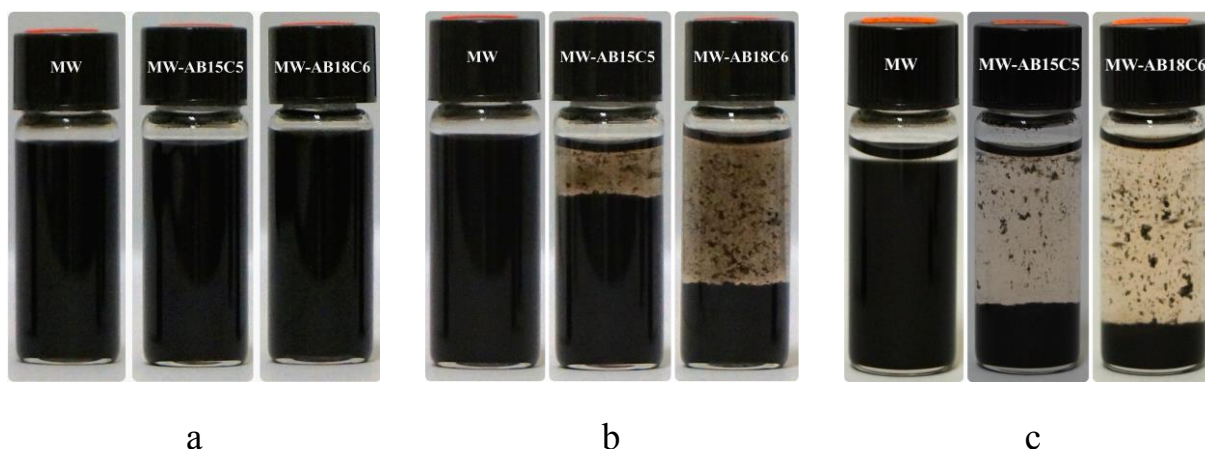


Figura 6.19. Test de solubilidad en propanol para MWNTs prístinos y funcionalizados con los amino-éteres corona. Seguimiento en el tiempo, a) 0; b) 30 minutos y c) 24 horas.

Basados en la reactividad del fullereno C_{60} , la funcionalización de nanotubos de pared múltiple se puede llevar a cabo por medio de reacciones de aminación, sin embargo a diferencia de lo observado en el C_{60} , la alta porosidad de los MWNTs permite una mejor difusión de los amino-éteres corona, promoviendo una funcionalización homogénea de la muestra y comprobado a través de las imágenes adquiridas por SEM (Figura 6.16). Además tanto en C_{60} como en MWNTs el AB18C6 mostró más eficiencia en la funcionalización según los análisis termogravimétricos obtenidos.

6.3.3 Funcionalización de SWNTs

Dado que los SWNTs poseen alta concentración de grupos carboxílicos, la reacción con los aminobenzo-éteres corona procede por medio de la formación de amidas. A partir de la caracterización por espectroscopia infrarroja fue posible comprobar que la reacción de amidación se llevó a cabo de acuerdo con el esquema general mostrado en la Ecuación 6.2.



En la Figura 6.20 se muestra el espectro infrarrojo para SWNTs, SW-AB15C5 y SW-AB18C6, en el cual se ve claramente la ausencia de la banda de vibración O-H a 1382 cm^{-1} de los grupos carboxílicos en los nanotubos funcionalizados, esto se debe a que los grupos hidroxilo se pierden con la formación de la amida. Por otro lado, se detectan las bandas debidas a los éteres corona; $\nu\text{C-O}$ a 1079.9 cm^{-1} ; $\nu\text{C-H}$ entre 2927.4 cm^{-1} y 2856 cm^{-1} ; νCH_2 a 1458 cm^{-1} . Otras vibraciones encontradas son $\nu\text{N-H}$ entre 3401.8 cm^{-1} y 3399.8 cm^{-1} y $\nu\text{C=C}$ a 1508 cm^{-1} . Se observa también un aumento en el número de bandas y en la intensidad de las mismas desde 1637 cm^{-1} hasta 1735 cm^{-1} , en cuya región del espectro se localizan las bandas debidas a la vibración C=O. Estas observaciones son congruentes con lo reportado en la literatura¹¹ para la vibración C=O del grupo amida con SWNTs, cuya banda aparece en un rango de 1600 cm^{-1} hasta 1670 cm^{-1} .

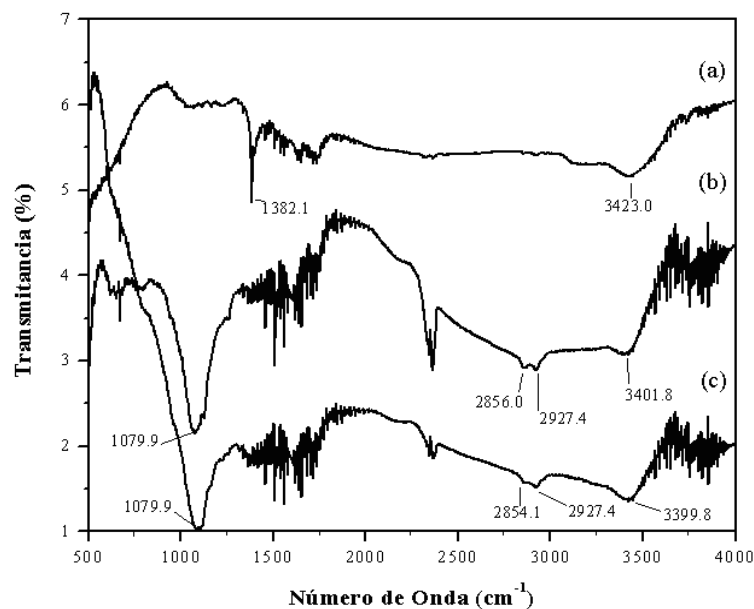


Figura 6.20. Espectro FTIR de (a) SWNTs prístinos, (b) SW-AB15C5 y (c) SW-AB18C6.

En los espectros Raman se observan las bandas características para SWNTs y sus respectivas muestras funcionalizadas; para una mejor claridad del espectro se dividió en 3 secciones (Figura 6.21).

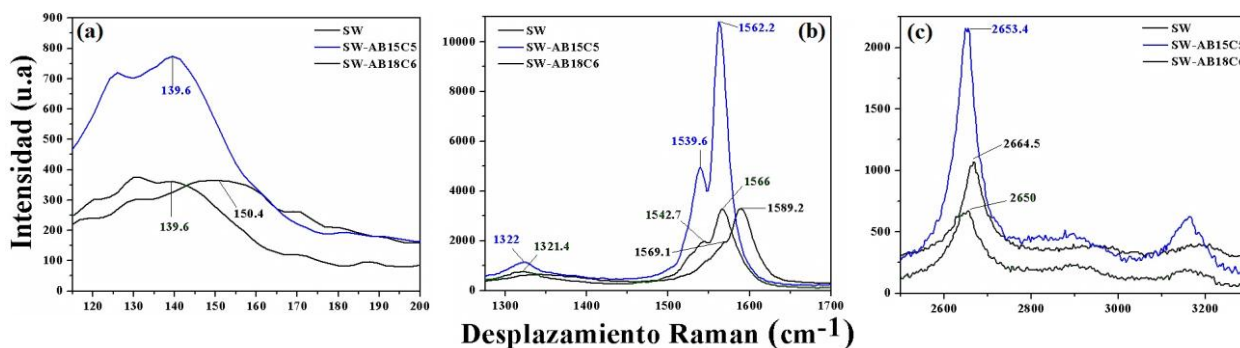


Figura 6.21. Espectros Raman para los SWNT prístinos y funcionalizados con AB15C5 y AB18C6. (a) Banda de Respiración Radial; b) Banda D y G y c) Banda G'.

A partir de la banda del modo de respiración radial (Figura 6.21a), se calculó un rango de diámetros para los SWNTs prístinos entre 1.37 nm y 2.11 nm. Se observa un desplazamiento de 10.9 cm^{-1} de esta banda hacia frecuencias menores para los nanotubos funcionalizados. Esto puede deberse a que los nanotubos de diámetros intermedios en la muestra (1.77 nm) presentan mayor reactividad hacia los amino-éteres corona¹². La banda G, desplazada a frecuencias inferiores para los nanotubos funcionalizados, posee dos componentes G^- y G^+ , el componente G^+ se encuentra a 1589.2 cm^{-1} para los SWNTs prístinos, a 1562.2 cm^{-1} para SW-AB15C5 y a 1566 cm^{-1} para SW-AB18C6, la frecuencia de vibración de esta banda es sensible a la transferencia de carga de dopantes adicionados a los SWNTs y los desplazamientos a frecuencias bajas están relacionados con compuestos donadores¹³. Por su parte el componente G^- presentó un desplazamiento de 26.4 cm^{-1} en la muestra SW-AB18C6 y de 29.5 cm^{-1} en SW-AB15C5, además para esta última muestra se ve una división más clara entre ambos componentes. Si bien la reacción de funcionalización no se lleva a cabo directamente sobre la pared del nanotubos como para generar un cambio más sustancial en el espectro Raman, la adición de otro ambiente químico sobre los carboxilatos cambia sutilmente la frecuencia de la banda G^+ .

Al igual como se observó con los MWNTs, la banda G^+ se vio más afectada por la funcionalización que la banda D, desplazándose entre 11 y 14 cm^{-1} a frecuencias menores de los SWNTs prístinos.

En la Figura 6.22 se muestran los termogramas para SWNTs prístinos, SW-AB15C5 y SW-AB18C6. La curva SW, exhibe el perfil de descomposición típico para nanotubos de pared

sencilla que han pasado por un proceso de purificación con HNO_3 , el cual remueve impurezas tales como partículas metálicas de catalizador y a su vez produce grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno (grupos carboxílicos, aldehídos entre otros). Por otro lado, la descomposición del material oxidado comienza a $435\text{ }^\circ\text{C}$ y la fracción de SWNTs no oxidados descompone alrededor de los $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Los SWNTs funcionalizados presentan 3 rampas de descomposición, de las cuales la primera se atribuye al porcentaje de amino-éter corona que ha reaccionado con SWNTs y las dos últimas corresponden a la descomposición descrita para SWNTs. De este modo se tiene que el porcentaje de AB15C5 presente en los SWNTs es del 24.5% y del 17.1% para AB18C6. Tanto en SW-AB15C5 como en SW-AB18C6 la temperatura a la cual descompone el fragmento correspondiente a los amino-éteres corona es alrededor de $350\text{ }^\circ\text{C}$.

La relación en peso estimada para SWNTs:AB15C5 es $\approx 3:1$ y para SWNTs:AB18C6 es $\approx 5:1$.

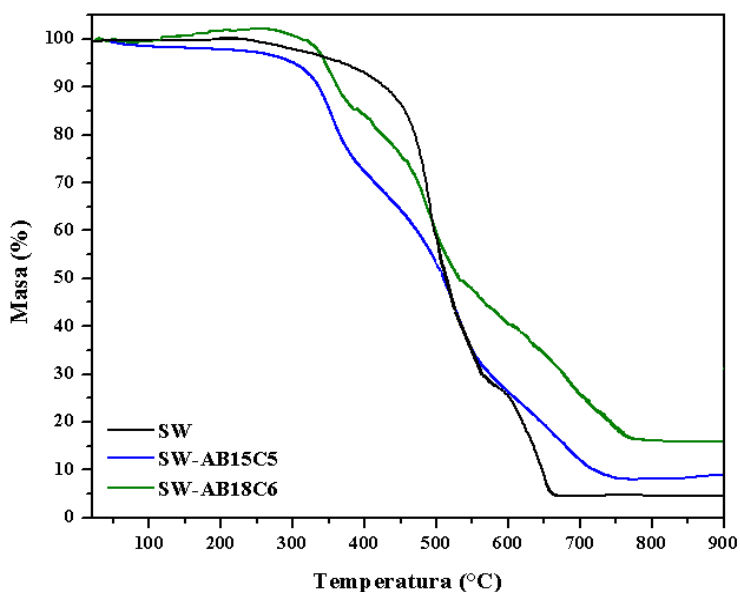


Figura 6.22. Termogramas para SWNTs prístinos y funcionalizados con AB15C5 y AB18C6.

Las observaciones realizadas a partir de las imágenes adquiridas por SEM (Figura 6.23) muestran diferencias morfológicas entre los SWNTs prístinos y los SWNTs funcionalizados, sin embargo no es posible visualizar diferencias entre SW-AB15C5 y SW-AB18C6.

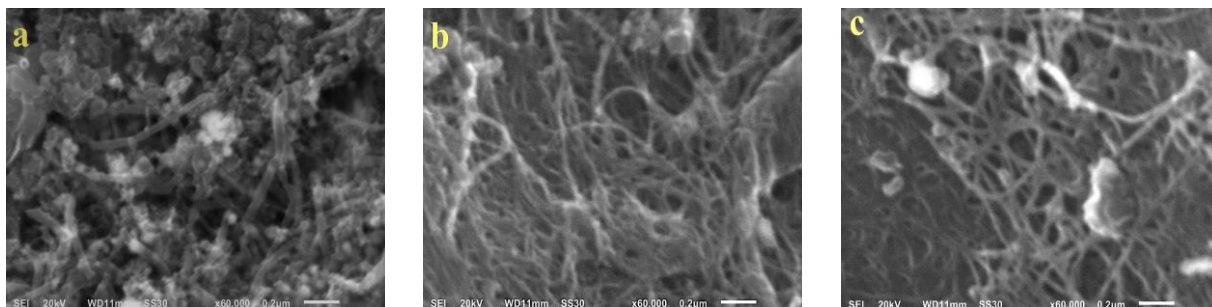


Figura 6.23. Imágenes SEM para a) SWNTs prístinos, b) SW-AB15C5 y c) SW-AB18C6.

Por medio de las imágenes de TEM (Figura 6.24) se puede apreciar que después de la funcionalización, Figuras 6.24b y 6.24c, no es posible distinguir los nanotubos, vistos en la imagen 6.24a como canales, esto se le atribuye al material orgánico presente en las muestras funcionalizadas, el cual es carbonizado al contacto con el cañón de electrones del microscopio.

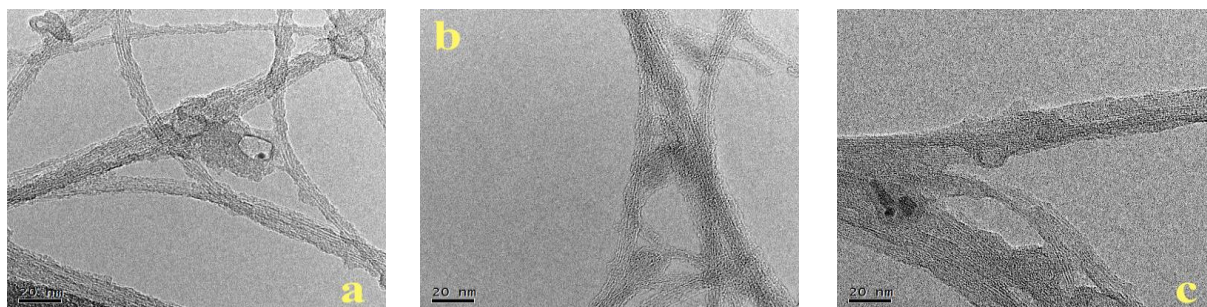


Figura 6.24. Imágenes TEM de a) SWNTs, b) SW-AB15C5 y c) SW-AB18C6.

La prueba de solubilidad realizada dejó de manifiesto la química que envuelve a los nanotubos de carbono utilizados en este estudio, puesto que se demostró la alta polaridad que presentan los SWNTs prístinos.

El test realizado en tolueno (Figura 6.25) muestra que los nanotubos no son fácilmente dispersables en este disolvente, aun sometidos a baño de ultrasonido por 5 minutos (Figura 6.25a). Para los SWNTs funcionalizados se observó el mismo comportamiento.

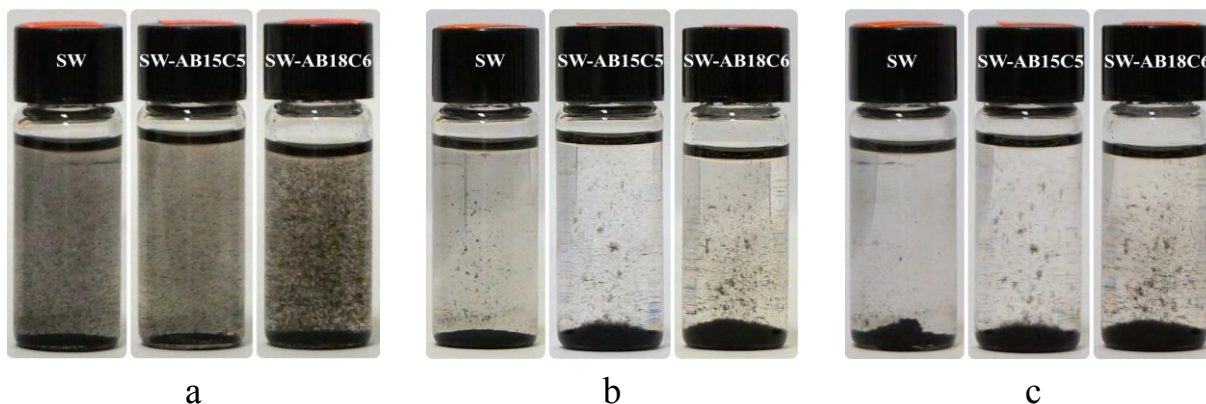


Figura 6.25. Test de solubilidad en tolueno para SWNTs prístinos y funcionalizados con los amino-éteres corona. Seguimiento en el tiempo, a) 0; b) 2 horas y c) 26 horas.

Por su parte la prueba realizada en propanol, demuestra el cambio en la polaridad sufrido por los nanotubos al ser funcionalizados con los amino-éteres corona, ya que en el tiempo inicial de la prueba las muestras SW-AB15C5 y SW-AB18C6 comenzaron a precipitar. Además del cambio en la polaridad, era de esperarse que se generaran interacciones intermoleculares en los nanotubos funcionalizados, por esta razón al cabo de una hora (Figura 6.26c) los SW-AB15C5 y los SW-AB18C6 se precipitaron en mayor cantidad que los nanotubos prístinos y por consiguiente se observa un comportamiento similar a lo sucedido con los MWNTs.

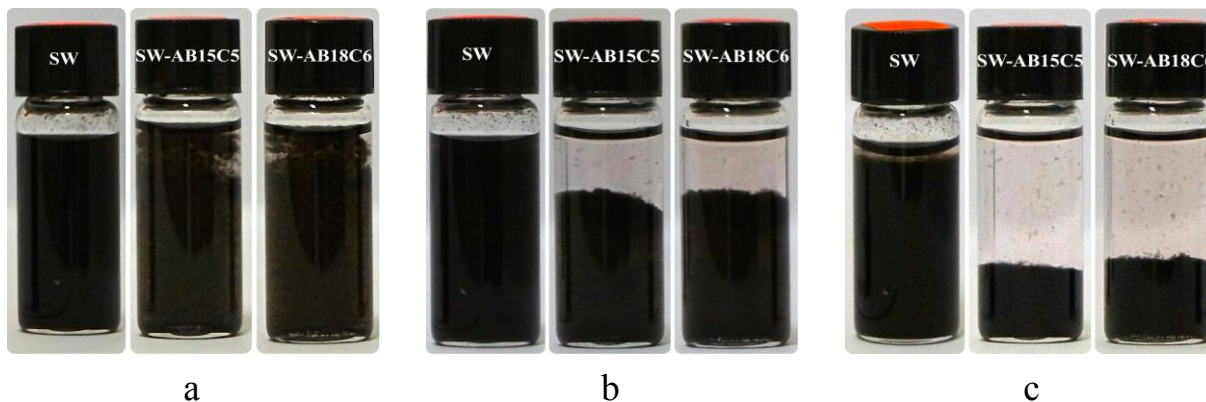


Figura 6.26. Test de solubilidad en propanol para SWNTs prístinos y funcionalizados con los amino-éteres corona. Seguimiento en el tiempo, a) 0; b) 1 hora y c) 15 horas.

6.3.4 Funcionalización de Nanodiamantes

Al igual que los SWNTs tratados anteriormente, la superficie de los nanodiamantes presenta grupos carboxílicos, los cuales pueden ser derivatizados igualmente por los amino-éteres corona. Después de la reacción de funcionalización los productos ND-AB15C5 y ND-AB18C6 tomaron una coloración violeta, los NDs prístinos presentan un color blanco-crema.

Los espectros infrarrojos de las muestras funcionalizadas muestran las bandas correspondientes a los éteres corona con los cuales se ha funcionalizado la superficie de los NDs. Las bandas debidas al estiramiento de la vibración C-H alifático se encuentra entre 2873 cm^{-1} y 2926 cm^{-1} , las cuales están presentes en la superficie de los NDs prístinos pero al introducir las nuevas moléculas éstas aumentan su intensidad; la banda a 1734 cm^{-1} debida a la vibración C=O de los grupos carboxílicos en los NDs prístinos se desplaza a números de onda menores en las muestras funcionalizadas, además de que baja su intensidad, esto se debe a que la vibración C=O corresponde a la formación de grupos amidas en las muestras ND-AB15C5 y ND-AB18C6. La banda intensa a 1631 cm^{-1} en la Figura 6.27a es atribuida a la flexión del enlace O-H de los grupos presentes en la superficie de los NDs y agua, misma razón por la que existe una banda ancha a 3431 cm^{-1} ; la banda de deformación N-H en las muestras funcionalizadas se halla a 1593 cm^{-1} , la cual está un poco enmascarada por la banda O-H. Hacia números de onda menores, se encuentran las bandas características para los éteres corona.

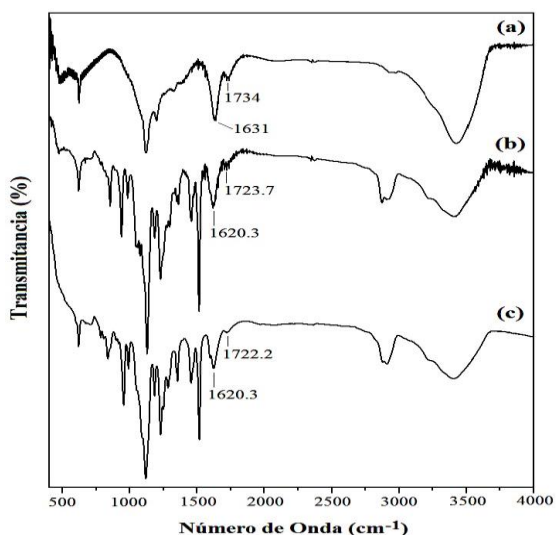


Figura 6.27. Espectro FTIR para a) NDs prístinos, b) ND-AB15C5 y c) ND-AB18C6.

El espectro Raman para los NDs prístinos presenta las 3 bandas más destacadas para este nanomaterial¹⁴ (Figura 6.28a). Dos bandas a 1553.4 cm⁻¹ y 1620.2 cm⁻¹ ubicadas en la frecuencia de la respectiva banda G de los materiales gráfiticos y la banda a 1334 cm⁻¹ correspondiente a los carbono con hibridación *sp*³ del ND. Por su parte, los espectros de las muestras ND-AB15C5 y ND-AB18C6 presentan un desplazamiento de las señal situadas a 1334 cm⁻¹ y 1553.4 cm⁻¹ hacia mayores frecuencias y la ausencia de la banda a 1620.2 cm⁻¹, esto puede atribuirse a la deshidroxilación que sufren los NDs con el proceso de funcionalización, de acuerdo a los análisis reportados por Mochalin *et al*^{14a} y que también se puede evidenciar en los espectros FTIR.

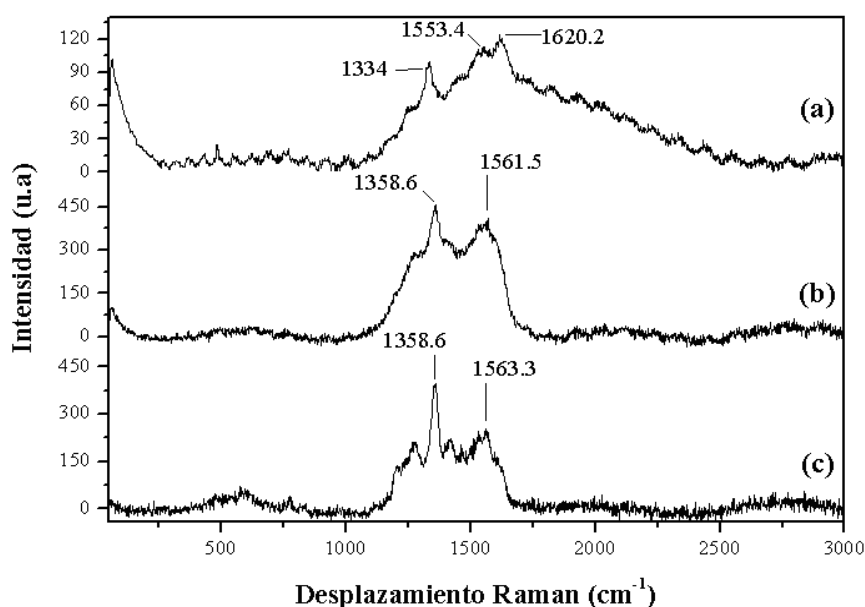


Figura 6.28. Espectros Raman de a) NDs prístinos, b) ND-AB15C5 y c) ND-AB18C6.

De las termogramas (Figura 6.29) se puede calcular que el porcentaje de AB15C5 y AB18C6 funcionalizando a los NDs es del 19% y 20.2% respectivamente. El proceso de esta pérdida de masa ocurre por encima de los 330 °C en ambas muestras. Adicionalmente, la temperatura de descomposición del ND en las muestras funcionalizadas transcurre a los 620 °C, mientras que para los NDs prístinos es alrededor de los 570 °C.

La relación en peso obtenida para este material con cada uno de los amino-éteres corona es aproximadamente 4:1.

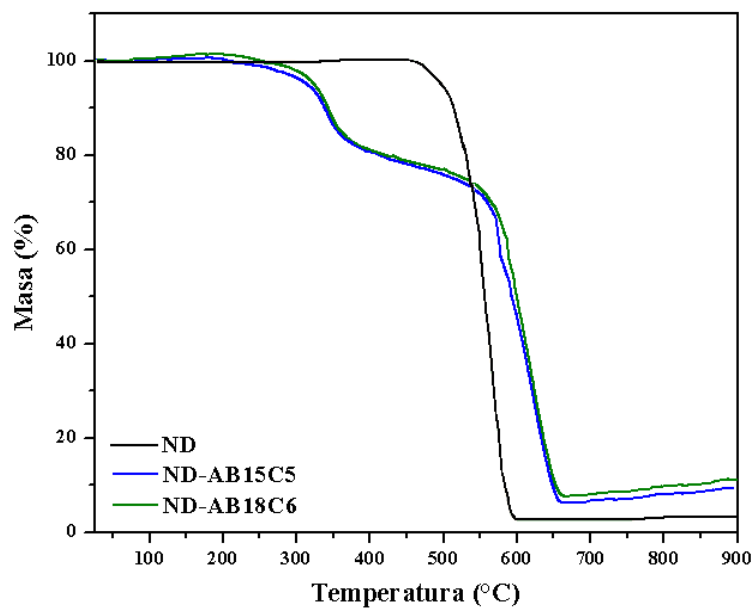


Figura 6.29. TGA para los nanodiamantes prístinos y funcionalizados con AB15C5 y AB18C6.

Las micrografías obtenidas por SEM (Figura 6.30) muestran la fuerte agregación de los NDs, incluso después de un proceso de funcionalización. Sin embargo, las imágenes de TEM (Figura 6.31) proporcionan mayor información de la estructura fina del material, en ellas se puede observar a una magnificación de 2000000x que el grado de aglomeración para los NDs prístinos es mucho mayor que para las muestras funcionalizadas, demostrando que la funcionalización con los amino-éteres corona minimiza la reactividad de su superficie, promoviendo la desagregación de las nanopartículas.

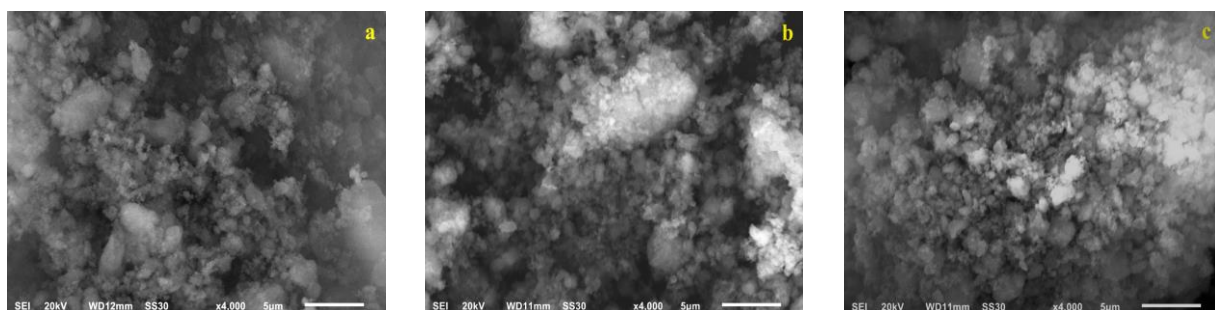


Figura 6.30. Imágenes SEM para a) NDs prístinos, b) ND-AB15C5 y c) ND-AB18C6.

En la Figura 6.31d se puede apreciar diferentes nanopartículas de diamante prístino con diámetros de alrededor de 4.12 nm, el patrón de líneas oscuras observadas en la imagen corresponden a los planos (111) del diamante¹⁵; además se encuentran varias partículas juntas y rodeadas de una gran cantidad de material amorfo. En contraste, las imágenes 6.31e y 6.31f muestran las nanopartículas mas dispersas, incluso es posible observar una partícula aislada de otras nanopartículas en la micrografía de la muestra ND-AB15C5.

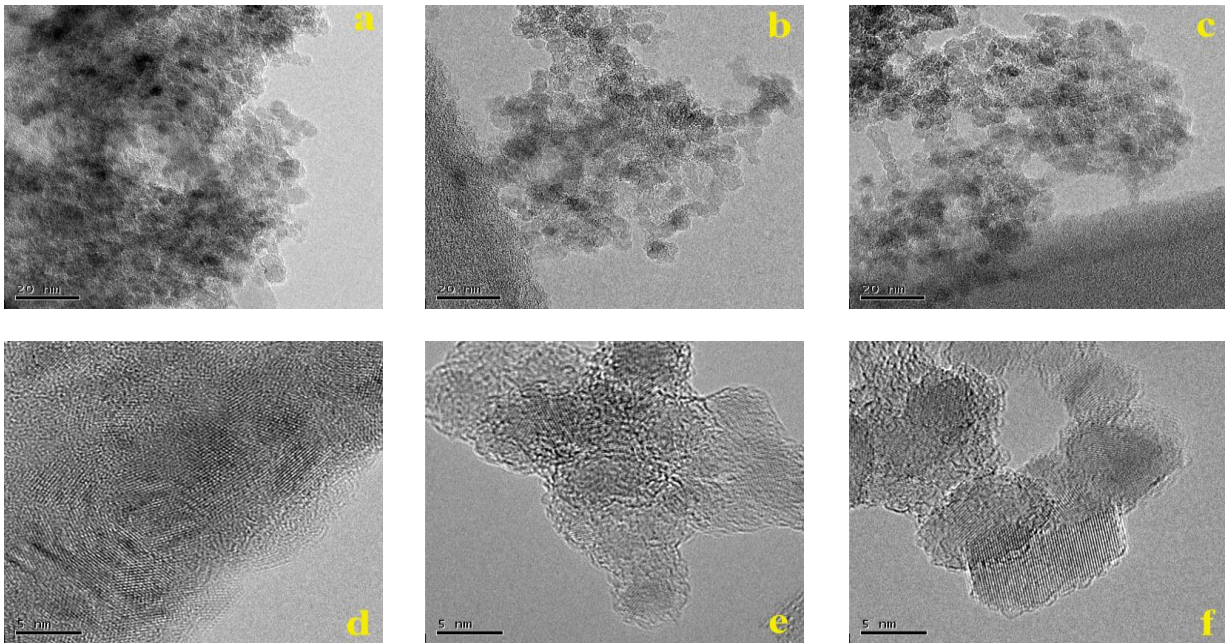


Figura 6.31. Imágenes TEM para a) y d) NDs prístinos, b) y e) ND-AB15C5 y c) y f) ND-AB18C6 a diferentes magnificaciones.

La prueba de solubilidad en tolueno mostró un ligero aumento de la dispersión de los NDs funcionalizados en este disolvente. Al tiempo inicial de la prueba la dispersión de los NDs en nula, mientras que las muestras ND-AB15C5 y ND-AB18C6 se mantuvieron dispersas al menos por dos horas, tiempo en el cual de acuerdo con la imagen 6.32b comenzaron a precipitarse.

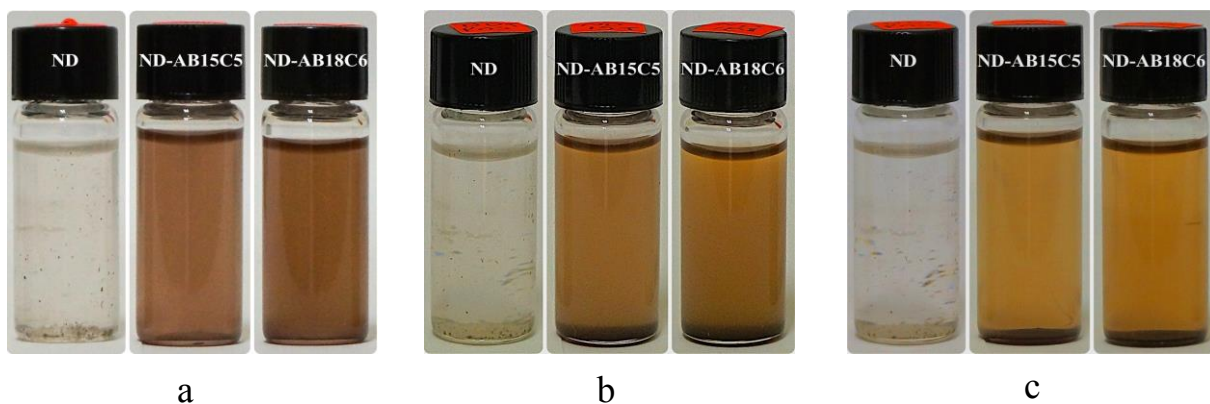


Figura 6.32. Test de solubilidad en tolueno para NDs prístinos y funcionalizados con los amino-éteres corona. Seguimiento en el tiempo, a) 0; b) 2 horas y c) 26 horas.

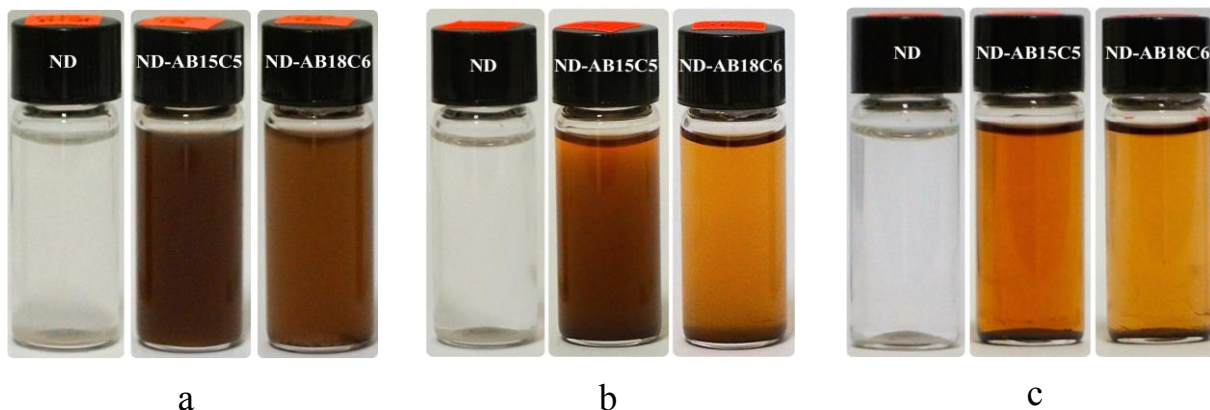


Figura 6.33. Test de solubilidad en propanol para NDs prístinos y funcionalizados con los amino-éteres corona. Seguimiento en el tiempo, a) 0; b) 15 horas y c) 43 horas.

Por el contrario, la dispersión en propanol mejora sustancialmente debido a la afinidad de la superficie de los NDs con el disolvente, siendo más marcado en los NDs funcionalizados con los amino-éteres corona, los cuales a diferencia de la prueba en tolueno comienzan a precipitar después de 15 horas de haber sido tratados en baño de ultrasonido y en su lugar los NDs prístinos han precipitado completamente. 43 horas después de la prueba se observa un precipitado café en las muestras ND-AB15C5 y ND-AB18C6 y una coloración amarillo-marrón en la disolución.

6.4 Conclusiones

- De acuerdo con los datos obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, se pudo realizar la funcionalización covalente de nanomateriales de carbono tales como fullereno C_{60} , MWNTs, SWNTs y NDs con los éteres corona 4'-aminobenzo-15-corona-5 y 4'-aminobenzo-18-corona-6, por medio de la activación térmica de los grupos carboxílicos o sitios reactivos, bajo condiciones medias de reacción (160-170 °C) y libre de disolventes, demostrando ser un método de funcionalización simple y ecológicamente amigable. El mecanismo de reacción depende directamente del material de carbono usado, ya sea a través de la formación de amidas entre los amino-éteres corona y los grupos carboxílicos existentes en los SWNTs y los NDs o mediante la aminación de C_{60} sobre las unidades de piracileno y de MWNTs en los defectos estructurales presentes en las paredes externas.
- Teniendo en cuenta el análisis termogravimétrico y las micrografías obtenidas por SEM, el método de funcionalización empleado en este estudio, tiene una aplicabilidad limitada para el fullereno, debido a la poca eficiencia obtenida en las reacciones por la baja difusión que presentaron los amino-éteres a dentro de la fase cristalina en bulto del C_{60} . No obstante comparando los resultados obtenidos con los MWNTs, en ambos materiales de carbono el AB18C6 mostró mayor reactividad de acuerdo con el porcentaje de funcionalización obtenido.
- El test de solubilidad en propanol realizado a los nanotubos de carbono, muestra un cambio sustancial de las muestras prístinas en relación a las funcionalizadas, dejando en evidencia el cambio de comportamiento que sufren los nanotubos en este disolvente con la funcionalización, debido posiblemente a las interacciones intermoleculares suscitadas con la introducción de las nuevas moléculas.
- En el caso de los nanodiamantes, la microscopía electrónica de transmisión mostró claramente la desagregación sufrida y la disminución del tamaño de los cúmulos tras el proceso de funcionalización con los dos amino-éteres corona probados.

Referencias

- [1] V. Meza-Laguna, E. V. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, D. Acosta-Najarro and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 3563-3571.
- [2] E. Martínez-Loran, E. Alvarez-Zauco, V. A. Basiuk, E. V. Basiuk and M. Bizarro, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5569-5573.
- [3] A. M. Panich, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 2044-2049.
- [4] R. S. Macomber, *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*, Wiley, **1998**, p. 382.
- [5] a) L. Gan, J. Jiang, W. Zhang, Y. Su, Y. Shi, C. Huang, J. Pan, M. Lü and Y. Wu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4240-4247; b) X. Hu, Z. Jiang, Z. Jia, S. Huang, X. Yang, Y. Li, L. Gan, S. Zhang and D. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1129-1141; c) R. Thayumanavan, B. C. Hawkins, P. A. Keller, S. G. Pyne and G. E. Ball, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1315-1317.
- [6] T. H. Goswami, R. Singh, S. Alam and G. N. Mathur, *Thermochim. Acta* **2004**, *419*, 97-104.
- [7] E. V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee and V. A. Basiuk, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 863-866.
- [8] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B.* **2000**, *61*, 14095-14107.
- [9] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio, *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47-99.
- [10] a) E. V. Basiuk, O. Ochoa-Olmos, F. F. Contreras-Torres, V. Meza-Laguna, E. Alvarez-Zauco, I. Puente-Lee and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5546-5554; b) E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. Meza-Laguna, F. F. Contreras-Torres, M. Martínez, A. Rojas-Aguilar, M. Salerno, G. Zavala, A. Falqui and R. Brescia, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 465-476; c) I. J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, T. Y. Gromovoy, M. I. Chávez-Urbe, V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *328*, 45-62.
- [11] a) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95-98; b) M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 834-840; c) Z. Liu, Z. Shen, T. Zhu, S. Hou, L. Ying, Z. Shi and Z. Gu, *Langmuir* **2000**, *16*, 3569-3573.
- [12] A. S. Lobach, R. G. Gasanov, E. D. Obraztsova, A. N. Shchegolikhin and V. I. Sokolov, *Fuller. Nanotub. Car. N.* **2005**, *13*, 287-297.
- [13] S. Hussain, K. Shah and S. Islam, *Mater. Science-Poland* **2013**, *31*, 276.
- [14] a) V. Mochalin, S. Osswald and Y. Gogotsi, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 273-279; b) I. P. Chang, K. C. Hwang, J.-a. A. Ho, C.-C. Lin, R. J. R. Hwu and J.-C. Horng, *Langmuir* **2010**, *26*, 3685-3689.
- [15] V. R. Dhanak, Y. V. Butenko, A. C. Brieva, P. R. Coxon, L. Alves and L. iller, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 3084-3090.

7

CONCLUSIONES GENERALES

- La metodología de funcionalización *libre de disolventes* empleada en este trabajo, mostró ser aplicable con dos sistemas macrocíclicos distintos. Para lo cual, dependiendo de la naturaleza química de los macrociclos y de la composición química en la periferia de los materiales de carbono, se pudo llevar a cabo una estrategia de funcionalización de tipo covalente y no covalente. Además se demostró la viabilidad de funcionalizar nanomateriales de carbono, utilizando técnicas menos nocivas para el ambiente, ya que se evitó el uso de disolventes tanto en la funcionalización como en etapas de pos-tratamiento y adicionalmente se emplearon condiciones medias y tiempos cortos de reacción.
- Por otro lado, cuando se trata de la formación de complejos supramoleculares, como es el caso del sistema no covalente SWNT-NiTMATAA, las herramientas computacionales son un complemento importante a las técnicas de caracterización, por su gran aporte al entendimiento de la interacción de los dos componentes, como también de las fuerzas que gobiernan dichas interacciones. Adicionalmente, fue de gran utilidad tomar un sistema modelo, del cual se conocían datos experimentales, de tal manera que permitiera encontrar esquemas de cálculo extrapolables a sistemas más demandantes computacionalmente.

8

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos fueron tomados en un equipo FTIR Thermo-Nicolet Nexus 670.

Todas las muestras se tomaron en pastillas de KBr, previamente secado a 120°C. A condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se tomaron en un equipo Raman Thermo Scientific DXR equipado con un microscopio a una resolución espectral de 3 cm^{-1} y una resolución espacial de 1 μm . A una longitud de onda de 532 nm de excitación y un objetivo de 50x. La potencia del láser se optimizó con cada muestra para evitar su degradación.

Análisis Termogravimétricos (TGA)

Para los nanotubos de pared sencilla funcionalizados con NiTMTAA se usó un equipo de la marca Netzsch STA Jupiter 414, bajo atmósfera de aire con un flujo de 50 ml/min y una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Todas las demás muestras se corrieron en un equipo Mettler Toledo 851^e provisto con el software STAR^e versión 11.0. Se usó atmósfera de aire con un flujo de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de 20 °C/min.

La temperatura reportada para los eventos de descomposición se tomó en el punto máximo de la derivada, obtenida a partir de los análisis de DTG.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los estudios de ^{13}C CP-MAS se realizaron en un instrumento Varian Unity a 75 MHz. El tiempo de adquisición total fue de 18 horas.

Espectrometría de Masas

Los espectros de masas fueron realizados con la técnica LDI-TOF en un instrumento Bruker Daltonics Autoflex II LRF 20, equipado con láser de nitrógeno pulsado con una longitud de 337 nm y un ancho de pulso de 3nm. La extracción de iones pulsado fue entre 10-17 ns. Las muestras de los fullerenos se dispersaron en metanol y depositadas sobre un objetivo de acero estándar y secadas a temperatura ambiente.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras fueron analizadas en un microscopio JSM-6510LV de la marca JEOL, operando a 20kV en alto vacío. Los espectros EDS se obtuvieron con un sistema de microanálisis de rayos-X INCA Energy 250 acoplado al equipo de SEM.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La caracterización por TEM se realizó en un microscopio JEM-2010F FASTEM de la marca JEOL, operado a 200kV. Se usaron rejillas de cobre recubiertas con carbono y formvar para depositar las muestras. Las muestras se prepararon realizando una dilución a 5 ppm en propanol, posteriormente las muestras se sometieron a un baño de ultrasonido para su depósito en las rejillas, las cuales se secaron a 60 °C y almacenadas en vacío 24 horas antes de su análisis.



Effects of Orbital Cutoff in DMol3 DFT Calculations: A Case Study of *Meso*-Tetraphenylporphine–C₆₀ Complex

Vladimir A. Basiuk^{1,2,*} and Laura Verónica Henao-Holguín¹

¹*Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México, D. F. Mexico*

²*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209, Cuernavaca, Morelos, Mexico*

Orbital cutoff (or real space cutoff) is one of adjustable parameters in the DMol3 DFT module of Materials Studio package, which helps to facilitate SCF convergence. Unfortunately, very scarce information is available of how the choice of a specific cutoff value influences calculation results. By using the noncovalent complex H₂TPP–C₆₀ as a test system, we found that varying the value of global orbital cutoff within the range of 3.0 to 4.5 Å generally has a very dramatic effect on optimized geometries, total electronic energies, formation energies of the complex, and HOMO-LUMO gap energies calculated by different LDA (VWN and PWC) and GGA functionals (PW91, BP, PBE, BLYP, BOP, VWN-BP, RPBE and HCTH) available in DMol3. Since a realistic geometry is a necessary prerequisite for the calculation of meaningful electronic and thermodynamic characteristics, it is important to select a DFT functional along with a cutoff value, which produce the intermolecular separations as close as possible to the experimental values determined from X-ray diffraction, as well as minimize the distortion of porphine ring to a reasonable magnitude. Among all the functionals tested, PBE and PW91 along with a cutoff value of 3.0 Å produced the best geometry. Furthermore, they are similar in terms of the relative energies of complex formation and HOMO-LUMO gap energies. On the other hand, PW91 is preferable since gives considerably lower total energy as compared to PBE. To study with DMol3 the interaction of porphyrin-like compounds with carbon nanoclusters, one can suggest performing geometry optimization with PW91 and global orbital cutoff set at 3.0 Å as a first step, and then running single point calculations at a larger cutoff value (for example, 4.5 Å), in order to obtain more precise electronic and thermodynamic parameters.

Keywords: Density Functional Theory, DMol3 Module, Orbital Cutoff, Porphyrin, Fullerene C₆₀, Geometry, Electronic Parameters.

1. INTRODUCTION

DMol3, widely known as a module incorporated into the Materials Studio software package from Accelrys Inc., is an atomistic modeling program that uses density functional theory (DFT) to simulate chemical processes and predict properties of materials and large molecular systems.^{1–4} As compared to many other widely used modeling programs, it is considered to be both rapid and accurate. The latter is particularly due to the existence of a number of customer-adjustable parameters when setting up calculations, which help to considerably accelerate SCF convergence.

Thermal smearing and orbital cutoff (or real space cutoff) are among the features of DMol3, which can be especially helpful in this regard. Unfortunately, the manual available within Materials Studio provides only a limited

idea of how they should be set up, which gives rise to misuses and therefore questionable calculation results. In our recent report⁵ we addressed the choice of an appropriate value of electron smearing to facilitate SCF convergence, taking doxorubicin interacting with carbon nanotubes as a model system. By gradually reducing the electron smearing value from a large and most commonly employed one of 0.005 Ha to zero (Fermi occupation), we monitored the changes in calculated geometry and electronic parameters for the test systems. We found that the commonly used smearing values of ≥ 0.001 Ha can significantly alter the results (whereas setting up at 0.0001 Ha does not imply too high computation cost and can guarantee the results close to the ones obtained with Fermi occupation). Our explanation for this misuse is that the value of 0.005 Ha is the default in DMol3 module, and common sense says that the default is most likely the optimal setting.

*Author to whom correspondence should be addressed.

Similar default values are contemplated for the orbital cutoff. According to the Materials Studio manual, “this cutoff is actually applied to the generation of the numerical basis sets,” and limiting the range of the integrations “serves to reduce computation time with *little impact on accuracy of the results.*” There are three double numerical basis sets included, namely DN, DND and DNP, corresponding to ‘coarse,’ ‘medium’ and ‘fine’ calculation quality, respectively. For a C,H-compound as an example, the default cutoff values are: DN basis set, 3.0 Å for both H and C; DND, 3.0 Å for H and 3.3 Å for C; DNP, 3.1 Å for H and 3.7 Å for C. By default, the program applies a *global* orbital cutoff scheme, which sets up the largest of all values involved: the one for carbon in this particular case of C,H-compound. That is, the global cutoff values of 3.0, 3.3 and 3.7 Å will be used in conjunction with DN (‘coarse’ calculation quality), DND (‘medium’) and DNP (‘fine’) basis set, respectively. Despite of, according to the manual, “increasing the fine cutoff element values rarely has an impact on the results,” this is actually done very often, judging from original papers (perhaps much more often than reducing the default value in order to decrease the computation time). One more trend, as quoted from the manual, is that “generally, the absolute energy computed with a reduced cutoff will change a bit, while the relative energy (e.g., reactants-products) changes very little with cutoff.”

Like many other authors, we repeatedly attempted to increase the ‘fine’ cutoff value. A few examples are our recent theoretical studies of noncovalent complexes of *meso*-tetraphenylporphine ligand (H_2TPP) and its transition metal derivatives with fullerene C_{60} ,^{6–9} in which we set up the global cutoff value at 4.5 Å (the default for the metal-free systems would be 3.7 Å). The main goal was to perform DFT calculations of porphyrin- C_{60} complexes, using a series of general gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) functionals incorporated into DMol3 module, and to analyze the results obtained with different functionals in order to estimate how realistic they are, what differences and similarities they have. The main emphasis was done on the comparison of calculated geometries with the experimental ones afforded previously from X-ray crystal structure determination. Based on the above analysis, we hoped to propose a DFT functional from DMol3 which is capable of producing as reliable results as possible for the hybrids of porphyrins with larger carbon nanoclusters, in particular carbon nanotubes. Among the most important parameters analyzed were the separations (or closest contacts) between porphyrin and C_{60} , expressed as $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distances. We found PWC and VWN LDA to be the best functionals in reproducing the experimental separations: the LDA-calculated $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distances were of about 2.9–3.0 Å, whereas the experimental values are 3.0–3.1 Å. Next were PW91 and PBE GGA functionals, giving $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distances of ca. 3.4–3.6 Å.

BLYP produced the separations of around 4.7 Å, which are inconsistent with both X-ray data and the results obtained with other functionals; this observation seems especially frustrating. Therefore, of the DMol3 functionals tested, PWC and VWN were concluded to be most adequate, and BLYP to be least recommended to study noncovalent interactions of porphyrins with fullerenes and carbon nanotubes.^{6–9}

A logical continuation would be to approach theoretically the hybrids of substituted porphyrins with carbon nanotubes, which are the systems of primary interest for us,^{10–13} by using the selected LDA functionals. Nevertheless, the very first attempts turned out to be disappointing. Figure 1 explains the problem found, as exemplified for a noncovalent complex of H_2TPP with a closed-cap zigzag (10,0) carbon nanotube model, whose geometry was optimized at the PWC/DNP theoretical level, along with extending global orbital cutoff to 4.5 Å (versus the default value of 3.7 Å). While the intermolecular separations remained to be reasonable as expected, the geometry of H_2TPP suffered strong distortion as compared to the typical one with planar porphine backbone: instead, in the geometry calculated, H_2TPP molecule adjusted to cylindrical curvature of the nanotube, as a consequence of the known LDA ‘overbinding.’ One can hardly expect realistic thermodynamic and electronic parameters to be obtained for such a wrong geometry, making us conclude that the use of LDA functionals in DMol3 is not optimal, and the applicability of GGA functionals should be reconsidered.

In this regard, it is interesting to refer to the scarce DFT results on the interaction of H_2TPP with C_{60} reported by other authors.^{14,15} In particular, it is difficult to explain why BLYP/DNP in DMol3 produced the $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distances of around 4.7 Å, whereas Boyd et al.¹⁴ employed the same BLYP functional in conjunction with a similar double basis set augmented by a single 3d polarization function, and obtained the separations of 3.14–3.26 Å. Also, the PBE-calculated separations calculated by us disagree with the PBE-computed values reported by Wang and Lin.¹⁵ The basis set of their choice was a double- ζ Slater-type basis set plus polarization functions (DZP) with

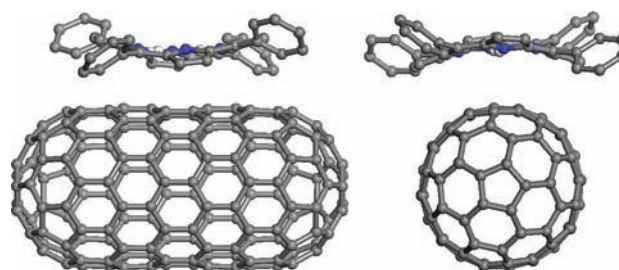


Fig. 1. Geometry of the noncovalent complex of H_2TPP with a closed-cap zigzag (10,0) carbon nanotube model, optimized at the PWC/DNP theoretical level. Global orbital cutoff was extended to 4.5 Å (default is 3.7 Å). Hydrogen atoms of H_2TPP (except for those belonging to the central NH groups) were hidden for clarity.

no frozen core treatment, that is, very similar to DNP; nevertheless, the calculated distance between the geometric centers of porphine ring and of the 6:6 bond of C_{60} was 2.743 Å, and in our case it was about 3.2 Å.

An evident difference is that DMol3 manages orbital cutoffs, whereas the software packages employed elsewhere^{14,15} do not. But how much the calculation results (geometries, energies, orbital parameters, etc.) can vary depending on whether the cutoffs are used or not, and, if they are used, on whether they are large or small? Unfortunately, as we already noted, the manual available within Materials Studio gives no clear recommendations. At the same time, helpful hints were found in a very limited number of papers.^{16,17} In particular, Siegrist et al.¹⁶ simulated crystalline forms of trialanine by using PW91 and PBE functionals in conjunction with DNP basis set and periodic boundary conditions, as implemented in DMol3, and found that “the discrepancies with the X-ray geometry increased for the larger cutoff values.” Todorova and Delley¹⁷ studied theoretically a large series of molecular crystals by means of PBE, PBEsol (a variant of PBE for solids) GGA and KS LDA functionals; after comparing the calculated geometries with the experimental ones from X-ray diffraction, they came to a practical conclusion that a “model involving short local orbital cutoff radii can lead to improved calculated lattice parameters as compared to an accurate PBE calculation.”

The above observations led us to the present study. Its goal was to analyze more systematically how the choice of global orbital cutoff value influences such parameters as optimized geometries, total electronic energies, formation energies of the complexes, as well as HOMO-LUMO gap energies calculated by different GGA and LDA functionals available in DMol3 module, for one of the test system employed in our previous works,^{6–9} namely for the noncovalent complex H_2TPP-C_{60} .

2. COMPUTATIONAL DETAILS

The DFT results were obtained by using the DMol3 numerical-based density-functional module implemented in the Materials Studio 3.2 software package from Accelrys Inc.^{1–4} All the ten functionals incorporated into DMol3 were tested for full geometry optimization and calculation of electronic parameters. Namely, the GGA functionals were PW91 (Perdew-Wang¹⁸), BP (Becke exchange¹⁹ plus Perdew correlation¹⁸), PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof correlation²⁰), BLYP (Becke exchange¹⁹ plus Lee-Yang-Parr correlation²¹), BOP (Becke one-parameter functional²²), VWN-BP (BP functional^{18,19} with the local correlation replaced by the Vosko-Wilk-Nusair functional²³), RPBE (PBE functional²⁰ revised by Hammer et al.²⁴), and finally HCTH (Hamprecht, Cohen, Tozer and Handy functional²⁵). The two LDA functionals were PWC (Perdew-Wang¹⁸) and VWN (Vosko-Wilk-Nusair²³). All

the functionals mentioned above were used in conjunction with the double numerical basis set DNP, which has a polarization d -function added on all non-hydrogen atoms, as well as a polarization p -function added on all hydrogen atoms.⁴ All-electron core treatment and Fermi orbital occupancy (no thermal smearing) were employed in all cases. The global orbital cutoff values tested were 3.0, 3.3, 3.7, 4.0 and 4.5 Å.

Formation energies $\Delta E_{H_2TPP+C_{60}}$ for the H_2TPP-C_{60} complex were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{H_2TPP+C_{60}} = E_{H_2TPP+C_{60}} - (E_{H_2TPP} + E_{C_{60}})$$

where E_i is the corresponding absolute energy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The first and most critical part of the present study was to compare how the choice of global orbital cutoff value, at a given DFT functional, influences the main features of the geometry of noncovalent complex H_2TPP-C_{60} . Two most sensitive elements of H_2TPP-C_{60} geometry are marked in Figure 2 with red lines. The first one is the closest contact between porphyrin and C_{60} , that is, the shortest $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C_{60}}$ distance. As it was mentioned before, the experimental separation²⁶ was satisfactorily reproduced by BLYP¹⁴ and PBE functionals¹⁵ in conjunction with the basis sets similar to those employed by us, but strongly overestimated in our DMol3 calculations with the global orbital cutoff of 4.5 Å.^{6,7,9} The second geometric parameter analyzed is the dihedral angle C–N–N–C comprising two opposite pyrrole rings with deprotonated N atoms, which is a measure of porphine ring distortion. In the crystalline H_2TPP-C_{60} complex²⁶ (where porphyrin and fullerene units alternate) this angle is close to 180°, since possible porphine bending toward one C_{60} cage is compensated by the presence of another fullerene on the other side

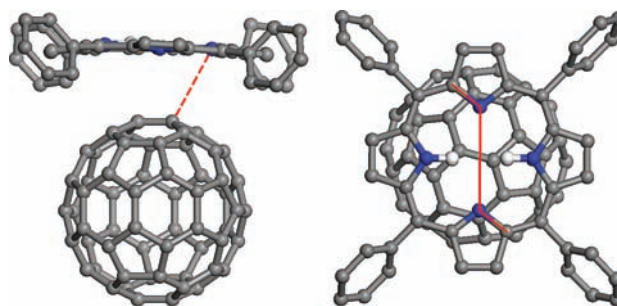


Fig. 2. General view of the geometry of noncovalent complex H_2TPP-C_{60} . Two geometric parameters analyzed are marked with red lines: the closest contact between porphyrin and C_{60} , that is, the shortest $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C_{60}}$ distance (left), and the dihedral angle C–N–N–C comprising two opposite pyrrole rings with deprotonated N atoms (right). Hydrogen atoms of H_2TPP (except for those belonging to the central NH groups) were hidden for clarity.

of H_2TPP molecule; this feature was matched in our study of the noncovalent 1:2 complex of H_2TPP with C_{60} .⁷ At the same time, one can admit that if H_2TPP molecule is not 'sandwiched' between two fullerene cages, the C–N–N–C can be notably smaller than 180° ; however, unfortunately, there is no experimental data on how much smaller.

What is immediately seen in the plot of the closest contact $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ versus global orbital cutoff employed (Fig. 3) is that the separations indeed can vary within a very large range. All the functionals can be split into four groups:

- (i) VWN and PWC;
- (ii) PW91 and PBE;
- (iii) RPBE and HCTH; and
- (iv) BOP, BLYP, BP and VWN-BP.

For LDA functionals, which produce essentially identical results, the closest contact increases by about 6% from 3.0 to 4.5 Å cutoff; setting the cutoff at 4.0 and 4.5 Å gives almost the same result. Next follow PW91 and PBE, which also perform similar to each other, but the separation

increases by ca. 11% from 3.0 to 4.5 Å cutoff; in this case, however, the largest separation is observed at 4.0 Å cutoff. The shortest $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distances obtained at 3.0 Å cutoff value are about 3.1 Å, and thus match quite satisfactorily the distances of 3.0–3.1 Å obtained experimentally from X-ray diffraction.²⁶

For six remaining GGA functionals, the calculated separations exceed reasonable limits within the whole range of cutoff values tested. Even though the curves for RPBE and HCTH are found considerably below (with respect to those for BOP, BLYP, BP and VWN-BP), the starting separation values at 3.0 Å cutoff are as high as ca. 3.4–3.5 Å, reaching their maximum values of 4.36 Å at 4.0 Å cutoff for RPBE and of 4.07 Å at 4.5 Å cutoff for HCTH. Among the extreme cases is BLYP, as we already found in our previous reports.^{6–9} Even at 3.0 Å cutoff it gives the shortest $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distance of 3.28 Å, which then reaches 5.93 Å at 4.5 Å cutoff. The use of BOP, BP and VWN-BP functionals yields qualitatively same results, with almost two-fold increase in the intermolecular separations when increasing the cutoff from 3.0 to 4.5 Å.

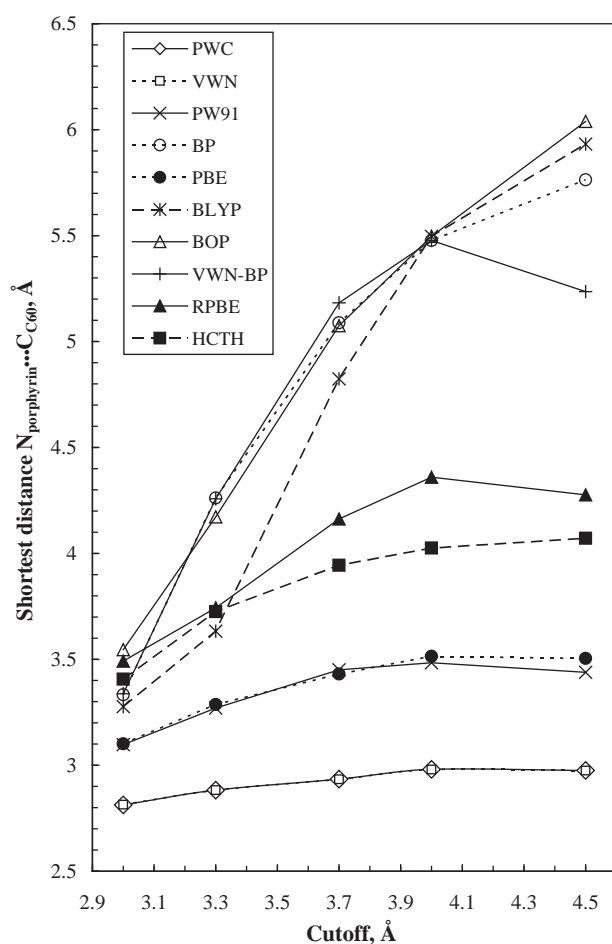


Fig. 3. Effect of global orbital cutoff on the shortest $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distance (Fig. 2) in the geometry of noncovalent complex H_2TPP-C_{60} , optimized with eight GGA and two LDA functionals of DMol3 in conjunction with DNP basis set.

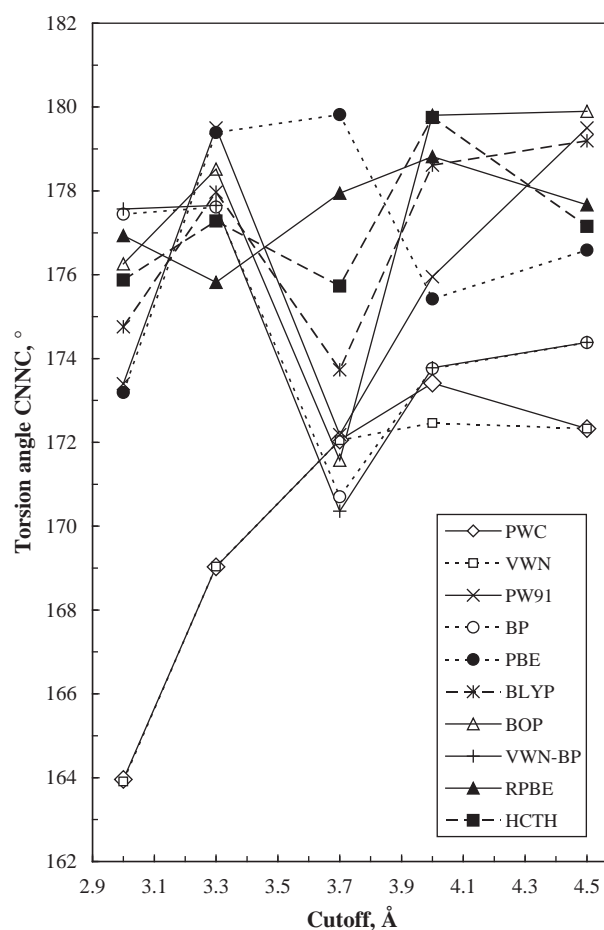


Fig. 4. Effect of global orbital cutoff on the dihedral angle C–N–N–C (Fig. 2) in the geometry of noncovalent complex H_2TPP-C_{60} , optimized with eight GGA and two LDA functionals of DMol3 in conjunction with DNP basis set.

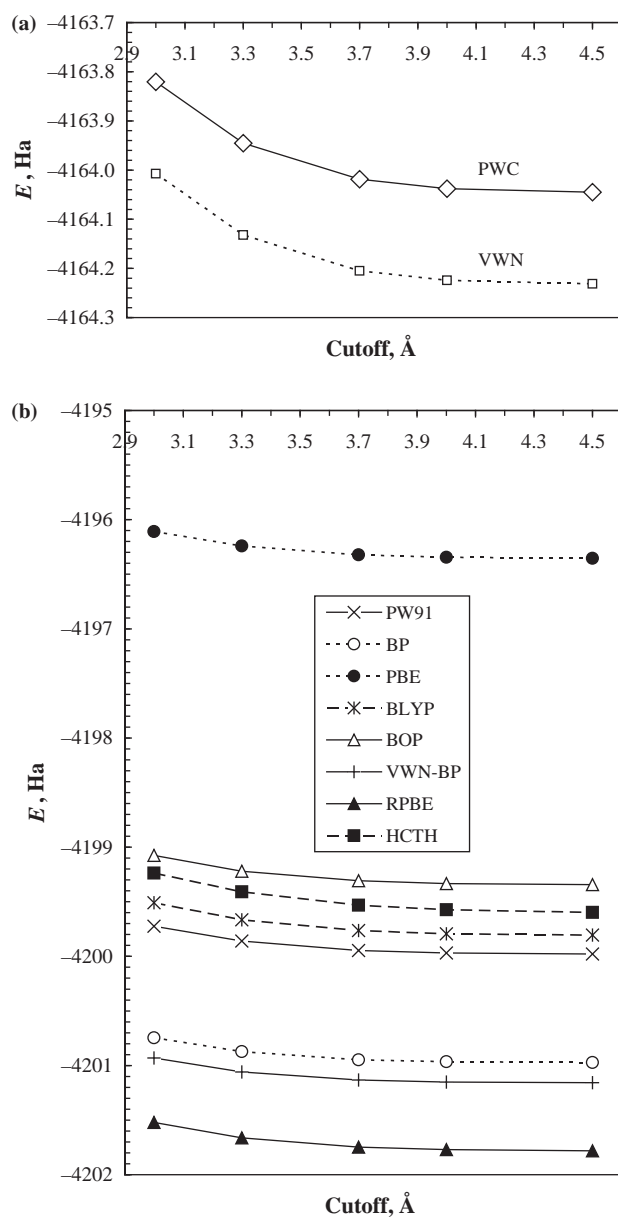


Fig. 5. Effect of global orbital cutoff on the total energy (in Ha) of noncovalent complex H_2TPP-C_{60} , calculated with eight GGA and two LDA functionals of DMol3 in conjunction with DNP basis set.

When analyzing the behavior of dihedral angle C–N–N–C (Fig. 2), which is a measure of porphine ring distortion, as a function of global orbital cutoff applied, it is more difficult to find a steady trend. As one can see from Figure 4, the only functionals which exhibit homogeneous behavior are PWC and VWN LDA functionals, for which the distortion of porphine ring diminishes (that is, C–N–N–C angle becomes closer to 180°) as the cutoff increases, with an insignificant maximum of C–N–N–C angle at 4.0 Å cutoff. At the cutoff value of 3.0 Å, the distortion is very strong, with C–N–N–C angle as small as 163.9° . None of GGA functionals produces similar geometry, and the latter sporadically becomes almost

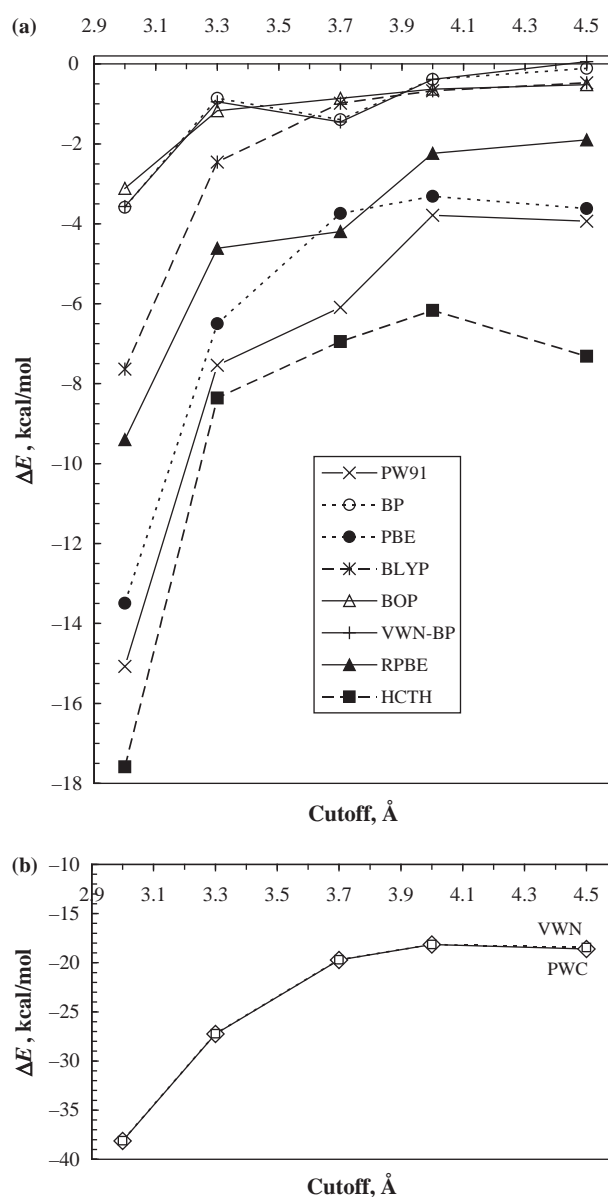


Fig. 6. Effect of global orbital cutoff on the formation energy (in kcal/mol) of noncovalent complex H_2TPP-C_{60} , calculated with eight GGA and two LDA functionals of DMol3 in conjunction with DNP basis set.

ideally planar for BOP at 4.0–4.5 Å, HCTH at 4.0 Å, PBE at 3.3–3.7 Å, and PW91 at 3.3 Å cutoff. As a whole, the variations in C–N–N–C angle are rampant for GGA functionals. On the other hand, the range of, for example, 173° – 180° at 3.0–3.3 Å cutoff can be accepted as reasonable, since here the results for GGA functionals generally converge.

As regards the energy values, we can make the following observations. As it can be seen from Figure 5, the values of total energies diminish (in other words, their absolute values increase) with increasing the global cutoff value. The change is more notable for lower cutoffs of 3.0–3.7 Å, whereas for the larger values of 4.0–4.5 Å

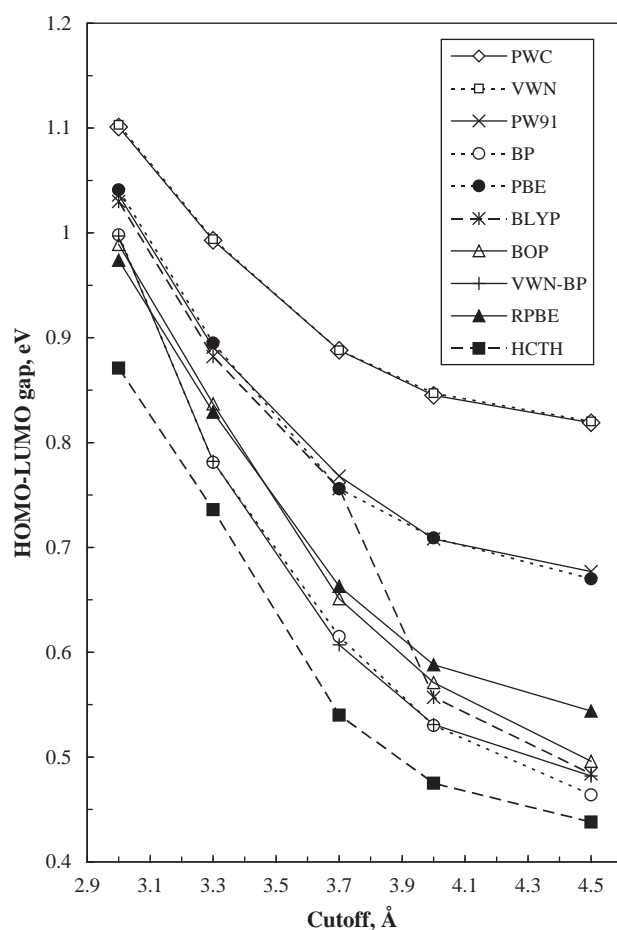


Fig. 7. Effect of global orbital cutoff on the HOMO-LUMO gap energy (in eV) for noncovalent complex H_2TPP-C_{60} , calculated with eight GGA and two LDA functionals of DMol3 in conjunction with DNP basis set.

the total energies stabilize. It is apparently the latter range where the Materials Studio manual saying “generally, the absolute energy computed with a reduced cutoff will change a bit” is correct; at the same time, it can hardly apply to the lower cutoff values. This is the only plot of those analyzed in the present study, where the curves for different functionals never cross with each other. The order of functionals in which total energies decrease is as follows: PWC > VWN > PBE > BOP > HCTH > BLYP > PW91 > BP > VWN-BP > RPBE. After finding this stable order, one could expect that the corresponding relative energies at least exhibit a similar trend. However, as it is evident from Figure 6, this does not happen. Within the entire cutoff range from 3.0 to 4.5 Å, it is quite common that absolute values of the energies of complex formation reduce roughly by half (for both LDA functionals) or even more dramatically (for all GGA functionals). Among the most extreme cases are BP (ΔE of -3.59 kcal/mol at 3.0 Å cutoff and -0.11 kcal/mol at 4.5 Å cutoff) and especially VWN-BP, for which initially negative formation energy (-3.57 kcal/mol at 3.0 Å cutoff) becomes positive by 0.06 kcal/mol at 4.5 Å cutoff. One more detail illustrating an inhomogeneous behavior of different functionals is

that for some of them ΔE steadily increases (for BLYP, BOP and RPBE), whereas for others, a minimum (BP and VWN-BP) or maximum (PBE, PW91, HCTH, VWN and PWC) exist at intermediate cutoff values. Thus, the comment found in the Materials Studio manual that “the relative energy (e.g., reactants-products) changes very little with cutoff” does not reflect the real situation (at least not for our test system).

The last (but not least) calculated parameter analyzed is HOMO-LUMO gap energy. The corresponding plot is presented in Figure 7. As a whole, the curves match the gradual decrease in total energies (Fig. 5) with increasing cutoff. The highest gap values were obtained for VWN and PWC LDA functionals, for which the curves coincide (whereas they did not coincide for total energies). The values calculated with PBE and PW91 are found in between those calculated with LDA and the remaining GGA functionals. The magnitude of their change from 3.0 to 4.5 Å cutoff is less significant than in the case of complex formation energies (Fig. 6), but is still considerable. The most stable gap values were obtained for VWN and PWC, where they decrease from ca. 1.10 eV (at 3.0 Å cutoff) to 0.82 eV (at 4.5 Å cutoff), that is, by 25% only. On the other hand, the HOMO-LUMO gap drops roughly by half in the case of BLYP (from 1.03 to 0.48 eV), BP (from 1.00 to 0.46 eV) and HCTH (from 0.87 to 0.44 eV).

4. CONCLUSIONS

By using the noncovalent complex H_2TPP-C_{60} as a test system, we found that varying the value of global orbital cutoff within the range of 3.0 to 4.5 Å generally has a *very* strong effect on optimized geometries, total electronic energies, formation energies of the complex, and HOMO-LUMO gap energies calculated by different LDA (VWN and PWC) and GGA functionals (PW91, BP, PBE, BLYP, BOP, VWN-BP, RPBE and HCTH) available in DMol3 module of the Materials Studio software package. Since a realistic geometry is a necessary prerequisite for the calculation of meaningful electronic and thermodynamic characteristics, it is important to choose a DFT functional along with a cutoff value, which produce the intermolecular separations (the shortest $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distances) as close as possible to the experimental values of 3.0–3.1 Å,²⁶ as well as minimize the distortion of porphine ring to a reasonable magnitude. In this regard, among all the functionals tested, PBE and PW91 along with a cutoff value of 3.0 Å produced the best geometry. Furthermore, they are similar in terms of the relative energies of complex formation and HOMO-LUMO gap energies. On the other hand, PW91 is preferable since gives considerably lower total energy as compared to PBE.

Based on our observations, a practical recommendation to study with DMol3 the interaction of porphyrin-like compounds with carbon nanoclusters can be, at the first step, performing geometry optimization with PW91 and

global orbital cutoff set at 3.0 Å, and then, at the second step, running single point calculations at a larger cutoff value (for example, 4.5 Å), in order to obtain more precise electronic and thermodynamic parameters.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM; grant DGAPA-IN100610) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT, grant 127299) is greatly appreciated. The authors acknowledge DGTIC UNAM for computer resources. Vladimir A. Basiuk thanks DGAPA UNAM for supporting his sabbatical stay at the Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Laura Verónica Henao-Holguín is indebted to CONACyT for a Ph.D. fellowship.

References

1. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990).
2. B. Delley, *J. Phys. Chem.* 100, 6107 (1996).
3. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 113, 7756 (2000).
4. B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, and D. Post, *Phys. Rev. B* 27, 2132 (1983).
5. V. A. Basiuk, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 4197 (2011).
6. Y. Kolokoltsev, O. Amelines-Sarria, T. Yu. Gromovoy, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 1095 (2010).
7. O. Amelines-Sarria, Y. Kolokoltsev, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 1996 (2010).
8. V. A. Basiuk, O. Amelines-Sarria, and Y. Kolokoltsev, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 2322 (2010).
9. V. A. Basiuk, Y. Kolokoltsev, and O. Amelines-Sarria, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 5519 (2011).
10. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, P. Santiago, and I. Puente-Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1530 (2007).
11. V. A. Basiuk and M. Bassioux, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 259 (2008).
12. V. A. Basiuk, F. F. Contreras-Torres, M. Bassioux, and E. V. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 1383 (2009).
13. M. Bassioux, E. Álvarez-Zauco, and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 5457 (2011).
14. P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 10487 (1999).
15. Y. B. Wang and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6072 (2003).
16. K. Siegrist, C. R. Bucher, I. Mandelbaum, A. R. H. Walker, R. Balu, S. K. Gregurick, and D. F. Plusquellic, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 5764 (2006).
17. T. Todorova and B. Delley, *J. Phys. Chem. C* 114, 20523 (2010).
18. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
19. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 88, 2547 (1988).
20. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
21. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
22. T. Tsuneda, T. Suzumura, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 110, 10664 (1999).
23. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
24. B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59, 7413 (1999).
25. A. D. Boese and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 114, 5497 (2001).
26. D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, E. I. Yudanov, N. V. Drichko, Y. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.* 7, 2605 (2001).

Received: 3 April 2012. Accepted: 7 May 2012.



Gas-phase noncovalent functionalization of carbon nanotubes with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex

Vladimir A. Basiuk^{a,*}, Laura Verónica Henao-Holguín^a, Edgar Álvarez-Zauco^b,
María Bassiouk^a, Elena V. Basiuk^c

^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F., Mexico

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

^c Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 August 2012

Received in revised form 10 January 2013

Accepted 11 January 2013

Available online 24 January 2013

Keywords:

Tetraaza[14]annulene

Ni(II) complex

Carbon nanotubes

Noncovalent functionalization

Experimental characterization

Theoretical DFT calculations

Molecular mechanics

ABSTRACT

The noncovalent functionalization of carbon nanotubes (CNTs) with aromatic polyazamacrocyclic compounds, based on π - π -interactions, keeps the intrinsic electronic structure of CNTs totally intact and allows for combining unique properties of the two interacting components. In addition to porphyrins and phthalocyanines, there are other, simpler compounds exhibiting similar properties, potentially useful for photovoltaic, catalytic and electrochemical applications: for example, tetraaza[14]annulenes. Many of them are highly thermally stable, which makes it possible to employ physical vapor deposition for the preparation of macrocycle–nanotube hybrids. One of such compounds is Ni(II) complex of 5,7,12,14-tetramethyldibenzo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-3,5,7,10,12,14-hexaene (also called Ni(II)-tetramethyldibenzotetraaza[14]annulene, or NiTMTAA for simplicity). In the present work, we attempted the noncovalent functionalization of both single-walled and multi-walled CNTs with NiTMTAA in the gas phase at two selected temperatures of 220 and 270 °C, which does not require the use of organic solvents and therefore can be considered as ecologically friendly. The nanohybrids obtained were characterized by means of scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray, Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy, as well as thermogravimetric analysis. An additional insight into the structure of adsorption complexes of NiTMTAA on CNTs was provided from density functional theory and molecular mechanics calculations.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

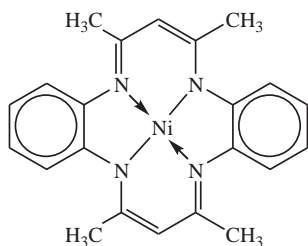
There is a growing research interest to the noncovalent functionalization of carbon nanotubes (CNTs) with aromatic polyazamacrocyclic compounds, mainly porphyrins and phthalocyanines, and their transition metal complexes [1–16]. The widely employed functionalization technique based on π - π -interactions was shown to be particularly attractive, since it keeps the intrinsic electronic structure of CNTs totally intact and allows for combining unique properties of the two interacting components, and the emphasis is done on photovoltaic applications.

In addition to transition metal complexes of porphyrins and phthalocyanines, there are other, simpler compounds exhibiting similar properties, potentially useful for photovoltaic, catalytic, electrochemical and other applications, which can be exemplified by tetraaza[14]annulenes and related macrocyclic systems [17–26]. Nevertheless, up to now the possibility of preparing

their hybrids with CNTs have not received proper attention. Among the very few known examples are the reports dealing with the possibility of highly efficient tumor targeting of carbon nanotubes in mice by using a CNT-attached radioactive tetraazamacrocyclic complex of ⁶⁴Cu(II) [27], and with the nanomolar detection of bromate, periodate and iodate by employing a hybrid of Os(III) tetraazamacrocyclic complex with single-walled CNTs (SWNTs) immobilized on a glassy carbon electrode [28]. In addition to that, the noncovalent functionalization of SWNTs with tetraaza[14]annulenes and their transition metal complexes was discussed by our research group [29,30], where the MTMTAA-SWNT systems were treated with both experimental and theoretical techniques, including molecular mechanics [29] and density functional theory (DFT) [30].

An especially interesting and useful property of many synthetic polyazaannulenes (including porphyrins and phthalocyanines, which belong to tetraaza[18]annulenes and octaaza[18]annulenes, respectively), is that many of them are highly thermally stable and sublime in vacuum (see, for example, [31–38]), which makes it possible to employ physical vapor deposition (PVD) for the preparation of macrocycle–CNT hybrids. One of such

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56 22 47 39x2224; fax: +52 55 56 22 46 93.
E-mail address: basiuk@nucleares.unam.mx (V.A. Basiuk).



Scheme 1. Ni(II) complex of 5,7,12,14-tetramethyldibenzo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-3,5,7,10,12,14-hexaene, also called Ni(II)-tetramethyldibenzotetraaza[14]annulene, or NiTMTAA for simplicity.

compounds is Ni(II) complex of 5,7,12,14-tetramethyldibenzo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-3,5,7,10,12,14-hexaene (also called Ni(II)-tetramethyldibenzotetraaza[14]annulene, or NiTMTAA for simplicity; Scheme 1). It is particularly easy in preparation, stable, sublimes above 200 °C, and thus can be considered as a good model tetraazaannulene to approach the PVD-based preparation of macrocycle–CNT hybrids. In addition to a number of obvious technical advantages of the PVD-based strategy versus traditional liquid phase procedures, we systematically pursue the development of *ecologically friendly* techniques for CNT functionalization, in which the elimination of the need to use organic solvents constitutes the central part [39–47].

In the present work, we tested the possibility of noncovalent functionalization of CNTs (both SWNTs and MWNTs) with NiTMTAA sublimed in vacuum, which does not require the use of organic solvents and therefore can be considered as ecologically friendly. The nanohybrids obtained at two selected sublimation temperatures of 220 and 270 °C, were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, as well as thermogravimetric analysis (TGA). Since none of the instrumental techniques is capable of providing explicit structural data at a molecular level (in particular, on how NiTMTAA molecules accommodate on CNT sidewalls), to give an additional insight, we appealed to theoretical models by using DFT calculations, namely VWN local density approximation (LDA) and PW91 general gradient approximation (GGA) functionals in conjunction with DNP double numerical basis set.

2. Materials and methods

2.1. Experimental details

NiTMTAA was synthesized according to the procedure described previously [22]. We employed acid-purified SWNTs obtained by arc-discharge process (95%+ purity; from ILJIN Co., Inc., Korea), with diameters of 1–1.5 nm and a few hundred nm long, and pristine MWNTs (95%+ purity; from Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.), with lengths of 0.5–2 μm, outer and inner diameters of 10–20 and 5–10 nm, respectively.

For the noncovalent functionalization of CNTs with NiTMTAA we used an experimental setup very similar to the one described in Ref. [39]. The procedure was performed in a straight Pyrex glass reactor, in which the nanotubes were placed together with the crystalline complex in a weight ratio of 1:1. The reactor bottom containing CNTs and NiTMTAA was heated with a heating mantle, with a constant evacuation at ca. 10^{−2} Torr. In order to roughly estimate an optimal temperature range for the functionalization, in this first-approach study we tested two selected temperatures of 220 and 270 °C (the sublimation of NiTMTAA begins at approximately 200 °C). The reactor bottom was heated for 2 h in both

series of experiments, which is sufficient for the condensation of excess NiTMTAA above the heated zone, with an evident clear space between the nanotube material and NiTMTAA unadsorbed.

TGA analyses were performed on a Netzsch STA Jupiter 414 instrument in heat flow mode, an air atmosphere at 50 ml min^{−1} and a lineal temperature ramp of 5 °C min^{−1}.

FTIR spectra were recorded in air at room temperature on a Nicolet Nexus 670 spectrophotometer, in KBr pellets. Raman spectra were recorded by using Thermo Scientific DXR Raman microscope with spectral resolution of 3 cm^{−1} and spatial resolution of 1 μm; the excitation at 532 nm and 50× objective were used, and other parameters were optimized for each sample to prevent their degradation.

SEM characterization was carried out on a JSM-6510LV instrument (JEOL, Japan) operating at 20 kV in a high-vacuum mode. EDS spectra were recorded with an INCA Energy 250 Energy Dispersive X-ray Microanalysis System with analytical silicon drift detector, coupled with the SEM equipment. High-resolution TEM observations of the samples were performed on a JEOL JEM-2010 microscope at 200 kV, employing formvar/carbon-coated copper grids from Ted Pella, Inc.

2.2. Theoretical calculations

The DFT results were obtained by using the DMol³ numerical-based density-functional module implemented in the Materials Studio 3.2 software package from Accelrys Inc. [48–51]. The functionals employed for full geometry optimization and calculation of electronic parameters were GGA functional PW91 (by Perdew–Wang [52]) and LDA functional VWN (Vosko–Wilk–Nusair [53]). Both DFT functionals were used in conjunction with the double numerical basis set DNP, which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms as well as a polarization *p*-function added on all hydrogen atoms [51], and all-electron core treatment. The choice of calculation parameters was based on our previous analysis of what DFT functionals of those incorporated into the DMol³ module best matches experimentally obtained (from X-ray diffraction) distances between noncovalently bound *meso*-tetraphenylporphines and fullerene C₆₀. VWN was found to be most suitable along with the global orbital cutoff value of 4.5 Å [54–56], whereas PW91 gives similar results when the global orbital cutoff is set to 3.0 Å [57]. In the latter case, the geometry obtained with the cutoff of 3.0 Å was used to refine the electronic parameters by running additionally single-point calculations with the global cutoff value extended to 4.5 Å [57]. Fermi orbital occupancy was employed in most cases, except for a few difficult convergence cases where a thermal smearing of 0.0001 Ha was applied: with this value, the total energy values calculated are almost identical to those obtained with Fermi orbital occupancy [58]. The convergence tolerance for geometry optimization was set to ‘fine’ (energy change of 10^{−5} Ha; maximum force of 0.002 Ha/Å; maximum displacement of 0.005 Å). The use of symmetry was always enabled. Most calculations were spin restricted, with two spin unrestricted series carried out for comparison. In the latter case, setting spin multiplicity to ‘Auto’ produced singlet states virtually identical to the ones produced by spin restricted calculations; in order to calculate triplet states, spin multiplicity was explicitly set to ‘Triplet’. The armchair and zigzag closed-cap SWNT models used for DFT calculations were the same as the ones described elsewhere [58].

The simultaneous adsorption of several NiTMTAA molecules onto a realistic-size SWNT was modeled by means of molecular mechanics (MM) using HyperChem version 7.01 software (from Hypercube, Inc.), employing the MM+ force field with Polak–Ribiere gradient algorithm and a root mean square (RMS) gradient of 0.001 kcal/Å mol. We used an open-end zigzag (20,0) SWNT model,

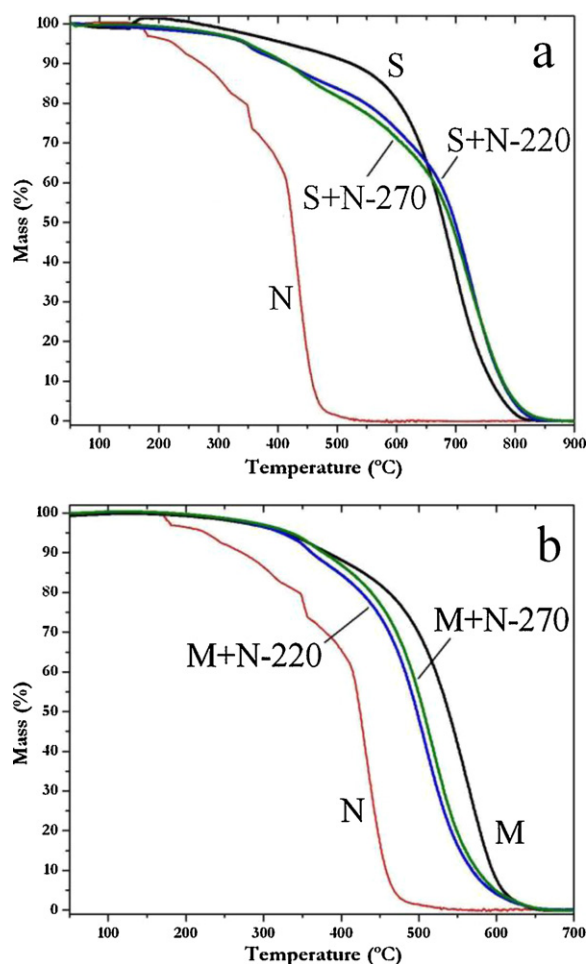


Fig. 1. TGA curves for (a) SWNTs and (b) MWNTs (denoted as S and M, respectively) noncovalently functionalized with NiTM-TAA (N) at 220 and 270 °C, in comparison with the curves for pure components.

of 13.60×1.55 nm dimensions after geometry optimization, in which dangling bonds were filled with hydrogen atoms. In total, the model contains 2560 carbon and 40 hydrogen atoms.

In both DFT and MM calculations, the formation energies $\Delta E_{n\text{NiTM-TAA}+\text{SWNT}}$ for $n\text{NiTM-TAA}+\text{SWNT}$ complexes were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{n\text{NiTM-TAA}+\text{SWNT}} = E_{n\text{NiTM-TAA}+\text{SWNT}} - (nE_{\text{NiTM-TAA}} + E_{\text{SWNT}})$$

where E_i is the corresponding absolute energy, and n is the number of NiTM-TAA molecules adsorbed.

3. Results and discussion

The two sublimation temperature tested in this report were 220 and 270 °C. The reactor bottom containing a mechanical mixture of CNTs and NiTM-TAA was heated for 2 h in both series of experiments, which is sufficient for the condensation of excess NiTM-TAA above the heated zone, with an evident clear space between the nanotube material and NiTM-TAA unadsorbed. When the mixture was placed in a small beaker or short test tube (of <10 ml volume), extraction of the nanotubes functionalized was totally secure from contamination with excess NiTM-TAA condensed. The samples obtained are denoted hereafter as S+N-220 and S+N-270 in the case of SWNTs, and M+N-220 and M+N-270 in the case of MWNTs.

The content of NiTM-TAA adsorbed can be estimated from TGA curves. As it can be seen from Fig. 1, there are two well manifested weight losses, before and after roughly 380 °C. The first one

evidently corresponds to the decomposition of NiTM-TAA, and second one, to the decomposition of CNTs; SWNTs (Fig. 1a) are more stable and completely decompose only at ca. 800 °C, whereas the total decomposition temperature for MWNTs is about 600 °C (Fig. 1b). Interestingly, the functionalization with NiTM-TAA increases the total decomposition temperature of SWNTs by 20–30 °C. At the same time, decomposition appears to be faster for functionalized MWNTs as compared to the pristine nanotubes.

Closer consideration reveals another important difference in the behavior of functionalized SWNTs and MWNTs. While in the latter case (Fig. 1b) the separation between the two weight losses at ca. 380 °C is rather straightforward, for SWNTs (Fig. 1a) an additional minor step until about 480 °C. These data can be interpreted in the following way. MWNTs employed were pristine from CVD process, have closed ends with no access for adsorbates into their inner cavities. Therefore, NiTM-TAA adsorbs on the external sidewalls only: this adsorbed form is decomposed until 380 °C producing relatively homogeneous weight loss; the NiTM-TAA content can be estimated as 12% for M+N-220 and 9% for M+N-270. On the contrary, SWNTs used were acid-purified and therefore have accessible inner cavities. Accordingly, two forms of NiTM-TAA can exist: adsorbed on the external sidewalls and inside the nanotubes. The estimated content of the former is 8% for S+N-220 and 7% for S+N-270. Nevertheless, the total content of NiTM-TAA estimated from the total weight loss until 480 °C is higher for S+N-270 (17%) than for S+N-220 (15%); therefore, NiTM-TAA adsorbed inside SWNTs contributes 10% and 7% weight loss, respectively. In other words, the higher sublimation temperature reduces the external sidewall adsorption, however on the other hand, helps NiTM-TAA to penetrate inside the nanotube cavities.

The presence of NiTM-TAA molecules in the functionalized nanotube samples manifests itself in characteristic infrared absorption. As one can see from Fig. 2, a number of prominent but poorly resolved bands between 1300 and 1600 cm^{-1} appear in the FTIR spectra of S+N-220 and S+N-270 samples due to a complex tetraazaannulene system [22,24,25]. As usually, the quality of FTIR spectra of CNT samples was generally poor with a very high level of noise, which is especially true in the case of MWNTs (spectra not shown).

Raman spectra of SWNTs before and after functionalization with NiTM-TAA are presented in Fig. 3, divided into three regions comprising radial breathing mode (RBM), disorder (D) band and graphite-like (G) band. The D-band has a very low intensity, thus confirming a high degree of SWNT purity. The shape and position of the G-band suggests the nanotubes employed to be semiconducting (zigzag and/or intermediate chirality) [59,60]. According to the RBM frequency observed, the nanotube diameters are found at ca. 1.4–1.5 nm. While there are insignificant variations in the position of D and G-bands upon functionalization with NiTM-TAA, the RBM frequency for S+N-220 (175 cm^{-1}) and S+N-270 (174 cm^{-1}) is notably higher than it was before functionalization (161 cm^{-1}). This observation can be explained by an efficient intercalation of NiTM-TAA molecules between the nanotubes in SWNT bundles, which is similar to the differences in RBM frequencies for SWNT bundles and the isolated nanotubes on silicon substrates [60]. On the other hand, Raman spectra of pristine and NiTM-TAA-treated MWNT samples (Fig. 4) are featureless, and do not exhibit any reliable variations upon functionalization: evidently, due to the typical high heterogeneity of MWNTs.

Morphological changes in CNTs due to functionalization can be observed by electron microscopy techniques. SEM images, which have comparatively low resolution, reflect changes (if any) in the degree of nanotube aggregation/bundling. As one can see from Fig. 5a, SWNTs before functionalization exhibit a typical morphology with well defined bundles. In S+N-220 sample (Fig. 5c), the bundles are diffuse and poorly discernible. The case of S+N-270

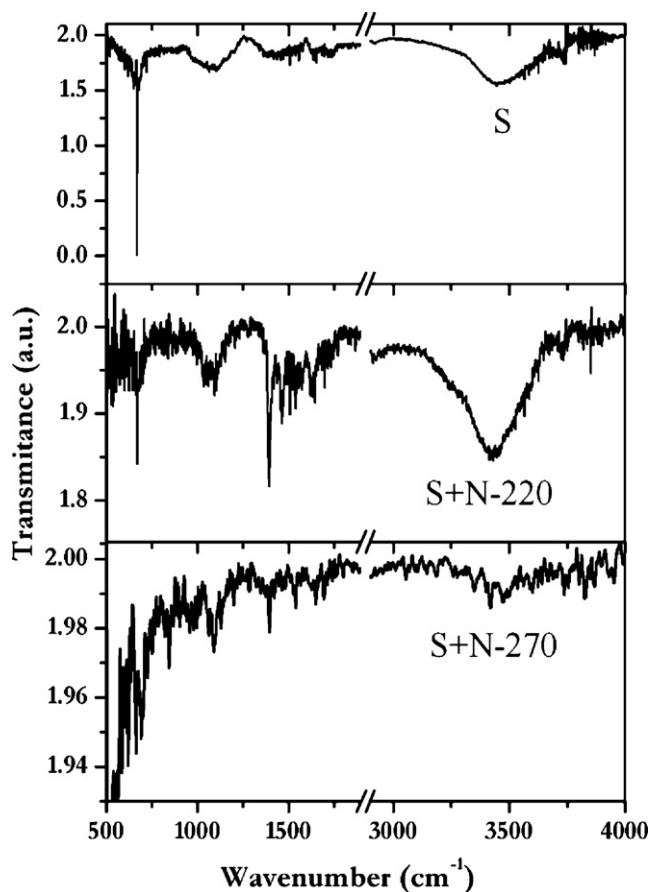


Fig. 2. FTIR spectra of SWNTs (denoted as S) noncovalently functionalized with NiTMTAA (N) at 220 and 270 °C, in comparison with the spectrum of pure nanotube sample.

sample (Fig. 5e) is intermediate between the above two images. The SEM results generally match those obtained from TGA curves (Fig. 1), interpreted as a higher content of NiTMTAA adsorbed on the external nanotube sidewalls in S+N-220, capable of intercalating SWNT bundles and ‘masking’ their well defined structure. Pristine MWNTs, M+N-220 and M+N-270 samples show similar differences (Fig. 5b, d, f, respectively), which qualitatively correlate with a higher NiTMTAA content in M+N-220 (12%) as compared to M+N-270 (9%).

The content of Ni element was quantified by using the EDS microanalysis system coupled with the SEM instrument. The spectra obtained are exemplified for S+N-220 sample in Fig. 6, which gave the highest Ni content of 1.23% by weight (0.26 at%); for comparison, the caption for Fig. 6 specifies the EDS data for three other functionalized samples. Conversion of the Ni weight per cent values to the corresponding content of NiTMTAA molecules gives the following values: 7.9% for S+N-220, 4.5% for S+N-270, 5.7% for M+N-220, and 2.8% for M+N-270 sample. A mismatch observed between TGA and EDS results is logical, since the latter technique is incapable to reflect the bulk composition and instead analyzes only a limited sample area.

TEM imaging provided further insight into the distribution of NiTMTAA along CNT sidewalls. Fig. 7a shows characteristic bundle structure for SWNTs employed, where sidewalls of each nanotube can be clearly seen. The functionalization with NiTMTAA gives rise to dramatic changes. Now it is practically impossible to distinguish the tubular structures, especially in the case of S+N-220 sample (Fig. 7c); instead, the bundles look as amorphous matter. One can

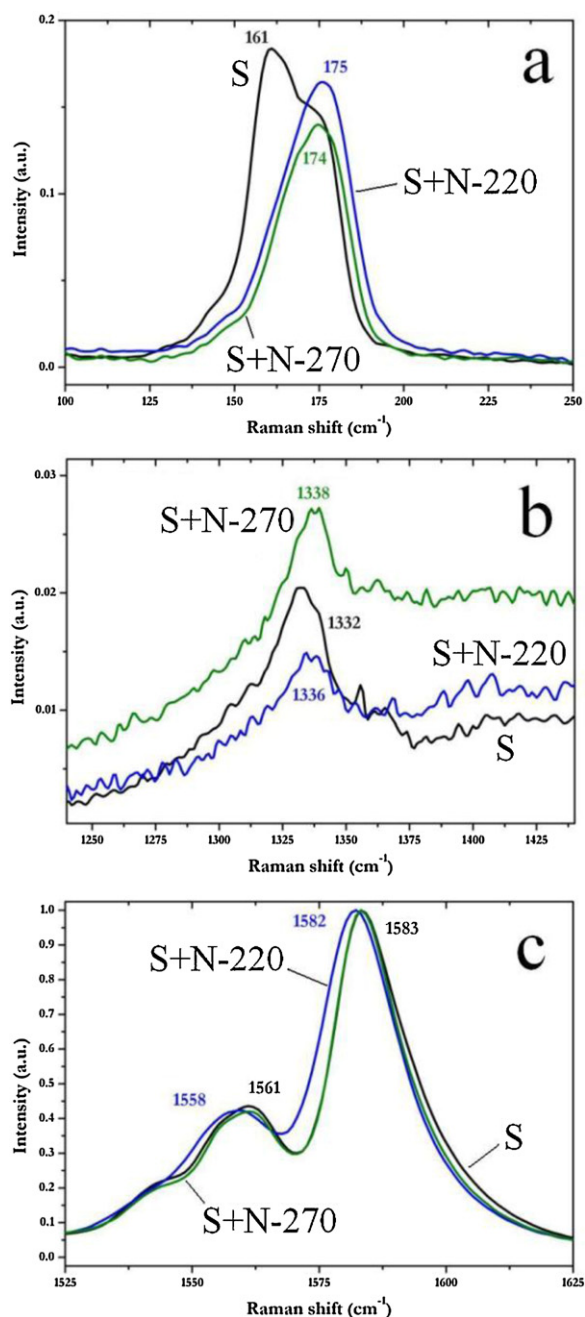


Fig. 3. Raman spectra of SWNTs (denoted as S) noncovalently functionalized with NiTMTAA (N) at 220 and 270 °C, in comparison with the spectrum of pure nanotube sample, in the regions of (a) radial breathing mode, (b) D-band, and (c) G-band.

hardly expect that SWNTs lose their integrity; instead the morphology observed results from the decomposition of NiTMTAA with a high-energy electron beam in TEM (at an accelerating voltage of 200 kV). The decomposition products formed are amorphous and contain heavy Ni atoms, and thus are capable of ‘masking’ nanotubular structures. The fact that SWNTs keep their integrity can be seen from the image of S+N-270 sample (Fig. 7e), which captured cross-section of a bundle containing about fifteen single nanotubes (left and down from the center of the image). Besides that, here the sidewalls are not totally masked, and are somewhat more visible than for S+N-220.

Essentially the same changes upon functionalization can be found in the TEM images of MWNTs (Fig. 7b, d, f). Indeed, pristine MWNTs, even though have numerous defects, clearly exhibit

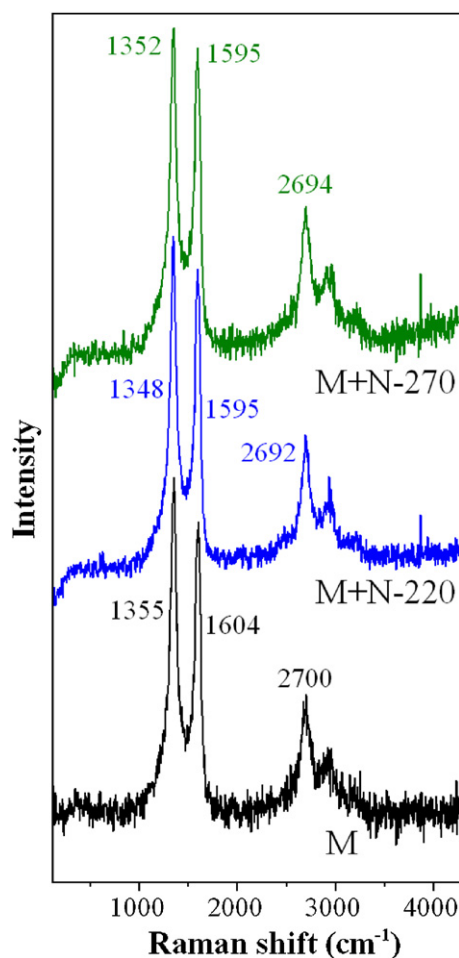


Fig. 4. Raman spectra of MWNTs (denoted as M) noncovalently functionalized with NiTMTAA (N) at 220 and 270 °C, in comparison with the spectrum of pure nanotube sample.

roughly 5–10 concentric nanotube shells (Fig. 7b). This characteristic feature cannot be discerned anymore in the image of M+N-220 (Fig. 7d), which is generally similar to that of S+N+220, except for the inner cavities of MWNTs remain visible. Likewise, the image of M+N-270 (Fig. 7f) matches with that of S+N-270 (Fig. 7e) in terms of the possibility to partially distinguish tubular morphology. In other words, the degree of ‘masking’ the tubular structure depends on the NiTMTAA amount deposited, as well as on its distribution over the sidewalls. In this regard one can conclude from the TEM images obtained that (i) the tetraazaannulene distribution on both SWNTs and MWNTs is relatively homogeneous, without its random accumulation at any specific sites, and (ii) in the samples prepared by NiTMTAA sublimation at 270 °C, it is possible to discern characteristic tubular morphology of both types of CNTs, whereas in S+N-220 and M+N-220 it is completely masked.

Unfortunately, even high-resolution TEM is incapable to provide more detailed information on the structure of functionalizing NiTMTAA layer, in particular, on how tetraazaannulene molecules are accommodated on the nanotube sidewalls. Some preliminary information was gained by molecular mechanics simulations in our early work on the liquid-phase deposition of NiTMTAA and CuTMTAA onto SWNTs [29]. However, the molecular mechanics simulations reported did not account for electronic factors, and only one possible orientation of NiTMTAA molecule with respect to SWNT sidewall was considered. Besides that, we did not take into account the possibility of preferential interaction of tetraazaannulene complex with the nanotubes of specific chirality, such

as, for example, zigzag and armchair. A few adsorption complexes of H₂TMTAA and CoTMTAA with an open-end (8,0) zigzag SWNT model were calculated at the B3LYP/LANL2MB of DFT in another early work [30]. However, the nanotube model employed had hydrogen atoms filling the open ends, which is totally unrealistic.

In the present work, we performed a series of DFT calculation in order to estimate the most preferable orientations of NiTMTAA molecule with respect to simple armchair and zigzag SWNT models. The closed-end armchair (5,5) and zigzag (10,0) SWNT models (capped with C₆₀ and C₈₀ fullerene hemispheres, and referred to as A and Z, respectively) were the same as those already employed in our previous theoretical studies (see [58] and references therein). They are composed of 120 (A) and 160 (Z) carbon atoms, and both have a sufficiently long tubular surface to accommodate one NiTMTAA molecule without approaching (unless specially required) too close to the capped end of spherical curvature. A number of possible tetraazaannulene orientations were tested, namely six for every nanotube model, depicted in Fig. 8 along with their corresponding notations. For each SWNT, in two orientations NiTMTAA is adsorbed through its tetramethyl side onto the nanotube sidewall, and in two orientations, through its dibenzo side onto the sidewall. Despite of the adsorption on closed nanotube ends cannot be a typical phenomenon due to a high aspect ratio of CNTs, for comparison we also contemplated two terminal orientations for both A and Z, where NiTMTAA contacts the end through either its tetramethyl or dibenzo side.

For the entire series of twelve adsorption complexes, we performed three sets of spin restricted DFT calculations. The two functionals employed for full geometry optimization and calculation of electronic parameters were PW91 GGA and VWN LDA, both in conjunction with the double numerical basis set DNP. VWN/DNP optimization was performed along with the global orbital cutoff value of 4.5 Å [54–56], whereas PW91/DNP optimization was done with the global orbital cutoff reduced to 3.0 Å [57]. An additional set of single point calculations with PW91/DNP was carried out on the geometries previously obtained with the cutoff of 3.0 Å, by extending the latter to 4.5 Å [57].

The geometries optimized at the PW91/DNP theoretical level with the cutoff of 3.0 Å are shown in Fig. 8. The total and relative (or formation) energies, HOMO-LUMO gap energies for the complexes, as well as shortest contacts C_{SWNT}···H, C_{SWNT}···N and C_{SWNT}···Ni between the atoms of SWNT models and NiTMTAA molecule are summarized in Table 1.

As a whole, the absolute values of binding energies obtained with VWN LDA are larger than those found from PW91 GGA calculations: the relative ‘overbinding’ produced by LDA functionals is a commonly known fact (see, for example, [61,62]). On the other hand, the exact degree of differences in the VWN and PW91 values strongly depends on the orbital cutoff employed in the GGA calculations. In particular, the absolute values of binding energies obtained with VWN functional comprise the range of about 14–34 kcal/mol (Table 1), which does not differ drastically from the range of ca. 14–27 kcal/mol found in the PW91 calculation with the cutoff of 3.0 Å. At the same time, increasing the cutoff to 4.5 Å gives rise to the PW91 binding energies with considerably lower absolute values of 6–12 kcal/mol for Z series, whereas for A series they turn to be close to zero implying almost no bonding, or even two cases of repulsive interaction (A- \perp -p and A-t-m complexes). From the latter point of view, the results obtained with VWN and PW91 along with the cutoff of 3.0 Å seem to be more realistic. Unfortunately, we are not aware of any quantitative experimental estimates of adsorption energies for related tetraazamacrocyclic annulene compounds on CNTs or fullerenes, which could be used to justify the choice of DFT calculation scheme. Nevertheless, our recent similar DFT calculations in conjunction with LDI-TOF mass spectrometric estimates of relative stability of *meso*-tetraphenylporphine-C₆₀ dyads

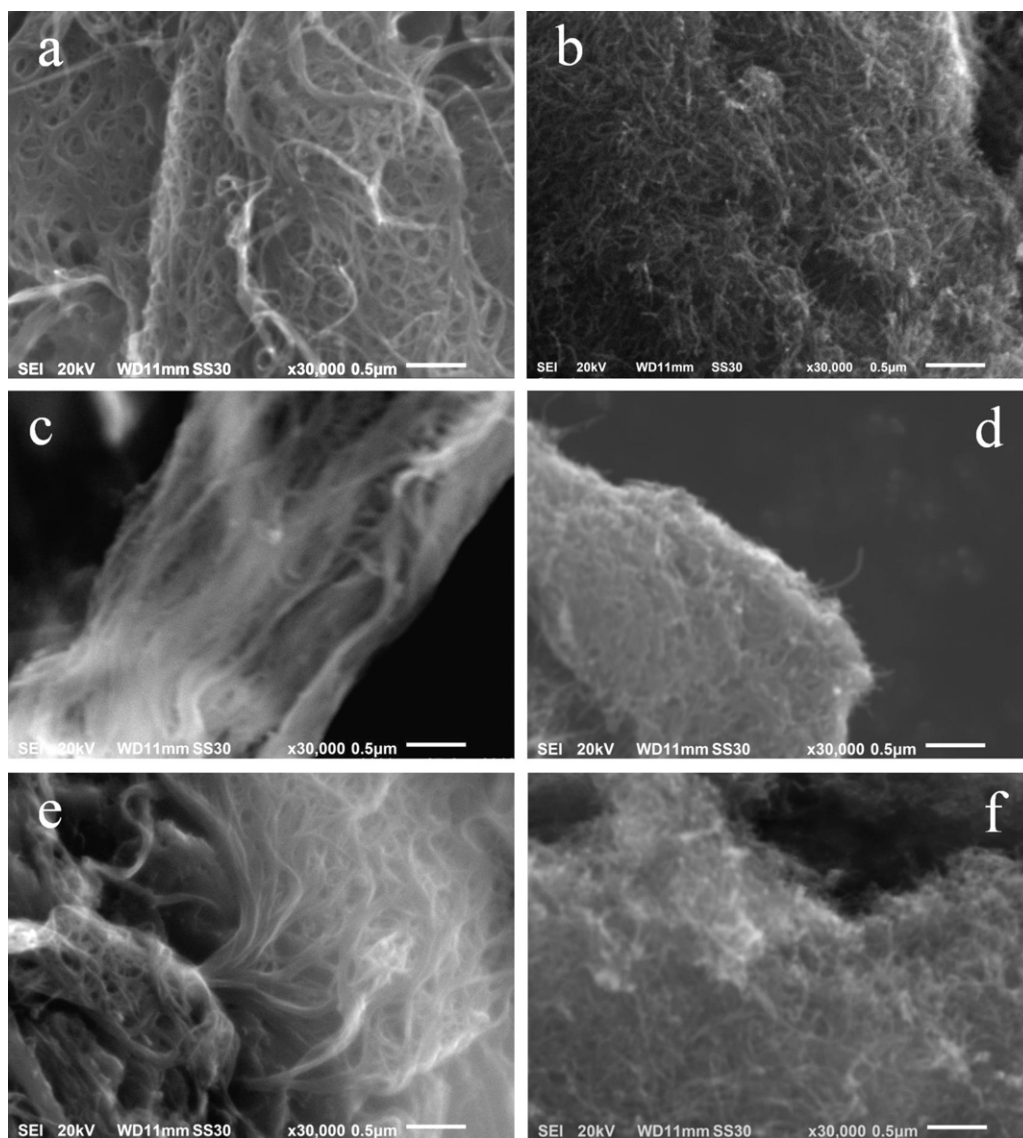


Fig. 5. SEM images of SWNTs (a, c, e) and MWNTs (b, d, f): before (a and b, respectively) and after functionalization with NiTMTAA at 220 (c and d, respectively) and 270 °C (e and f, respectively).

H₂TPP+C₆₀, CoTPP+C₆₀ and NiTPP+C₆₀ [63] can be helpful in this regard. In particular, in the case of H₂TPP+C₆₀ and NiTPP+C₆₀ systems we observed much weaker complexation (estimated as the dyad peak intensity attributed to the intensity of porphyrin peak) as compared to the case of CoTPP+C₆₀, which was better matched by the formation energies found from LDA calculations (with both PWC and VWN) as compared to those calculated with GGA functionals.

In the present case of NiTMTAA, while most 'over-the-tip' complexes (namely, Z-t-m, A-t-m and A-t-p) find a local minimum when NiTMTAA is symmetrically positioned over the terminal pentagonal ring of SWNT, tetraazaannulene in Z-t-p is notably displaced with respect to Z (this does not happen, however, in the structure optimized with VWN/DNP). The 'over-the-tip' complexes do not appear to be the least thermodynamically favorable ones (see Table 1, where the adsorption complexes are listed in the order of increased stability). Nevertheless, they cannot be representative due to a high aspect ratio of CNTs, and thus a minor contribution of adsorption on the closed ends. Except for the structures calculated with VWN/DNP, the 'over-the-tip' complexes A-t-p and Z-t-p, in which NiTMTAA contacts SWNT with its *o*-phenylene rings, are

more stable than A-t-m and Z-t-m isomers, where the contact is due to methyl groups.

For the 'over-the-sidewall' complexes, the results of full geometry optimization show a higher stability of Z-)p for zigzag model and A-)m for armchair nanotube. The former result agrees with the data obtained previously for H₂TMTAA and CoTMTAA with an open-end zigzag (8,0) SWNT model [30], and can be explained by enhanced π -stacking interactions due to parallel spatial orientation of the hexagonal rings of zigzag SWNT and *o*-phenylene groups of NiTMTAA (Fig. 8). In the case of armchair models, the mutual orientation of hexagonal rings is the same, although it is doubtful that π -stacking interactions can be significant given an increased distance between the hexagons. On the other hand, turning NiTMTAA by 90° with respect to SWNT always weakens the interaction, Z- \perp -p and A- \perp -p always being the least stable complexes of all 'over-the-sidewall' structures obtained by full geometry optimization. This remains to be true for the results of PW91/DNP single point calculations with the cutoff set to 4.5 Å (Table 1, the last data set), though the order of stability of other complexes changes.

As regards the separations (or close approaches, short contacts, etc.) between NiTMTAA molecule and SWNT models, they

Table 1
Total energies (in Ha) for ZNT, ANT, NiTMATA and their complexes (structures in Fig. 8), formation energies (in kcal/mol) and HOMO–LUMO gap energies (in eV) for the complexes, as well as the shortest $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{H}$, $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{N}$ and $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{Ni}$ distances (in Angstroms) between NiTMATA and SWNT model, as obtained through different calculation schemes. For each series Z and A (except for triplet states), the data sets are presented in the order of increasing stability of SWNT–NiTMATA complex.

Compound	E (Ha)	ΔE (kcal/mol)	HOMO–LUMO gap (eV)	$C_{\text{SWNT}}\cdots\text{H}$ (Å)	$C_{\text{SWNT}}\cdots\text{N}$ (Å)	$C_{\text{SWNT}}\cdots\text{Ni}$ (Å)
Optimization VWN/DNP, spin restricted, cutoff 4.5 Å						
ZNT	–6045.753547					
ANT	–4534.129828					
NiTMATA	–2567.432694					
Z- \perp -p	–8613.214135	–17.5036	0.014	2.939	4.170	4.036
Z- \perp -m	–8613.223343	–23.2816	0.039	2.562	3.884	3.992
Z-)-m	–8613.23357	–29.6991	0.052	2.697	3.244	3.163
Z-t-p	–8613.235939	–31.1856	0.019	3.421	3.268	2.872
Z-t-m	–8613.236415	–31.4843	0.039	2.785	3.113	2.746
Z-)-p	–8613.239767	–33.5877	0.063	2.923	3.138	2.904
A- \perp -p	–7101.584805	–13.9826	0.299	2.973	3.885	3.755
A-t-m	–7101.587478	–15.6599	0.251	3.074	3.258	3.372
A- \perp -m	–7101.588297	–16.1738	0.193	2.544	3.833	3.811
A-t-p	–7101.597821	–22.1503	0.608	3.259	3.072	2.553
A-)-p	–7101.601431	–24.4155	0.197	2.999	3.090	2.950
A-)-m	–7101.604966	–26.6337	0.310	2.591	3.223	3.107
Optimization PW91/DNP, spin restricted, cutoff 3.0 Å						
ZNT	–6097.231461					
ANT	–4572.731883					
NiTMATA	–2579.163889					
Z- \perp -p	–8676.417908	–14.1608	0.019	2.874	4.403	4.273
Z-t-m	–8676.424624	–18.3751	0.014	2.953	3.390	3.538
Z- \perp -m	–8676.425908	–19.1808	0.044	2.638	4.038	4.130
Z-)-m	–8676.431961	–22.9791	0.052	2.789	3.404	3.313
Z-t-p	–8676.435234	–25.0330	0.010	3.162	3.073	2.501
Z-)-p	–8676.437966	–26.7473	0.061	2.995	3.248	2.988
A- \perp -p	–7151.911615	–9.9471	0.368	2.990	4.091	3.951
A- \perp -m	–7151.915258	–12.2331	0.184	2.582	4.034	3.980
A-t-m	–7151.915319	–12.2651	0.406	3.246	3.288	3.316
A-t-p	–7151.915701	–12.5111	0.571	3.573	3.254	3.283
A-)-p	–7151.925164	–18.4430	0.313	3.135	3.226	3.074
A-)-m	–7151.926526	–19.2976	0.378	2.660	3.334	3.238
Optimization PW91/DNP, spin unrestricted, cutoff 3.0 Å						
ANT ^a	–4572.731884					
NiTMATA	–2579.163464					
A- \perp -p, S ^b	–7151.911615	–10.2075	0.368	2.992	4.092	3.950
A- \perp -p, T ^b	–7151.893993	0.8503	0.419	2.949	4.121	3.996
A- \perp -m, S	–7151.914923	–12.2833	0.183	2.580	4.034	3.980
A- \perp -m, T	–7151.897924	–1.6164	0.414	2.602	4.043	3.978
A-t-m, S	–7151.915326	–12.5362	0.405	3.250	3.285	3.314
A-t-m, T	–7151.896428	–0.6777	0.424	3.215	3.301	3.352
A-t-p, S	–7151.915707	–12.7753	0.571	3.569	3.254	3.283
A-t-p, T	–7151.896413	–0.6683	0.439	3.572	3.261	3.288
A-)-p, S	–7151.925177	–18.7177	0.312	3.133	3.293	3.077
A-)-p, T	–7151.910840	–9.7212	0.420	3.106	3.189	2.994
A-)-m, S	–7151.926520	–19.5604	0.378	2.660	3.334	3.239
A-)-m, T	–7151.908515	–8.2623	0.423	2.650	3.352	3.272
Single point ^c PW91/DNP, spin restricted, cutoff 4.5 Å						
ZNT	–6097.476761					
ANT	–4572.928028					
NiTMATA	–2579.254828					
Z- \perp -p	–8676.741876	–6.4551	0.022			
Z-t-m	–8676.742653	–6.9427	0.007			
Z-)-p	–8676.743666	–7.5783	0.054			
Z-)-m	–8676.743872	–7.7076	0.044			
Z- \perp -m	–8676.744860	–8.3276	0.032			
Z-t-p	–8676.750341	–11.7670	0.021			
A- \perp -p	–7152.18088	1.2399	0.213			
A-t-m	–7152.182403	0.2842	0.256			
A- \perp -m	–7152.183214	–0.2246	0.135			
A-)-m	–7152.183530	–0.4230	0.264			
A-t-p	–7152.183568	–0.4467	0.396			
A-)-p	–7152.184084	–0.7705	0.184			

^a The spin unrestricted calculations for Z series were not performed due to convergence problems.

^b S, singlet state (obtained by setting spin multiplicity to 'Auto'); T, triplet state.

^c Geometries obtained from the optimization PW91/DNP, cutoff 3.0 Å.

can be expressed in different ways, by considering different types of atoms belonging to tetraazaannulene. We analyzed three types of contacts, namely $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{H}$, $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{N}$ and $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{Ni}$, which are all specified in Table 1. The optimized $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{H}$ distances are found in the range of 2.544–3.421

(VWN) and 2.582–3.573 Å (PW91); $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{N}$, 3.072–4.170 (VWN) and 3.073–4.403 Å (PW91); $C_{\text{SWNT}}\cdots\text{Ni}$, 2.553–4.036 (VWN) and 2.501–4.273 Å (PW91). Shorter distances would be logically associated with stronger binding (larger absolute values of formation energy ΔE). Nevertheless, the only well manifested correlation was

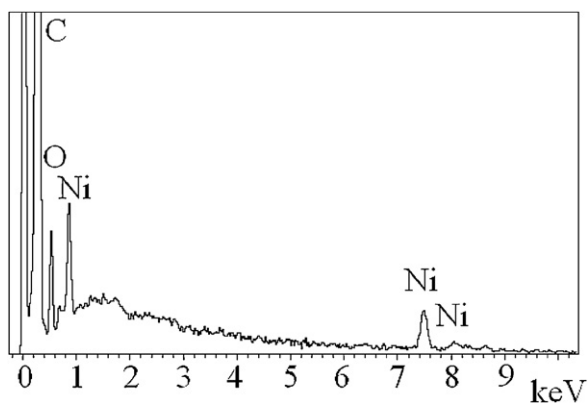


Fig. 6. EDS spectrum of SWNTs noncovalently functionalized with NiTMTAA 220 °C (sample S + N-220): Ni content found is 1.23 wt% (0.26 at%). For comparison, Ni content in other samples is: S+N-270, 0.70 wt% (0.20 at%); M+N-220, 0.89 wt% (0.19 at%); and M+N-270, 0.44 wt% (0.09 at%).

found in the case of NiTMTAA complexes with Z model as calculated at the VWN/DNP theoretical level (Fig. 9).

As follows from the HOMO-LUMO gap energies presented in Table 1, all the adsorption complexes with Z nanotube model have a very small band gap of 0.014–0.063 eV (VWN/DNP), 0.014–0.061 eV (optimization PW91/DNP, cutoff 3.0 Å) and 0.007–0.054 eV (single point PW91/DNP, cutoff 4.5 Å). The values obtained for the complexes with armchair SWNT model are roughly one order of magnitude higher: 0.193–0.608 eV (VWN/DNP), 0.184–0.571 eV

(optimization PW91/DNP, cutoff 3.0 Å) and 0.135–0.396 eV (single point PW91/DNP, cutoff 4.5 Å). In this connection, it is interesting to analyze the calculated HOMO and LUMO plots (isosurfaces), which are shown in Fig. 10 for the PW91/DNP optimized geometries. LUMO is known to be usually located on a more electrophilic component, whereas HOMO, on a more nucleophilic one, which in our particular case are SWNT and NiTMTAA, respectively. The above orbital distribution is evident in the case of tetraazaannulene interaction with A nanotube. At the same time, for some complexes with A, a minor hybridization can be observed. In particular, small HOMO lobes can be found on the carbon atoms of A at the site of contact with NiTMTAA in A- π complex, which can be associated with the shortest distances $C_{\text{SWNT}} \cdots \text{N}$ (3.226 Å; Table 1) and $C_{\text{SWNT}} \cdots \text{Ni}$ (3.074 Å) obtained for the complexes of A with NiTMTAA at the given level of theory. In the case of LUMO, its minor lobes can be more commonly found on NiTMTAA, usually at the Ni atom.

The shape of frontier orbitals in the complexes of NiTMTAA with Z SWNT looks totally different. To begin with, while in A complexes the LUMO lobes are rather evenly distributed over the nanotube carbon atoms except for the terminal pentagons, it is closed caps where LUMO lobes are largest in the case of Z, with their total absence (for isosurfaces at 0.03 a.u.; Fig. 10) in the middle of sidewall. Furthermore, essentially the same picture is observed for HOMO, instead of localization of the latter on NiTMTAA, contrary to the complexes with A. And again in contrast to the complexes with A, LUMO turns to be always hybridized between the nanotube and NiTMTAA, whereas only a minor fraction of HOMO can be found in some Z complexes on tetraazaannulene (for example, in Z-t-m).

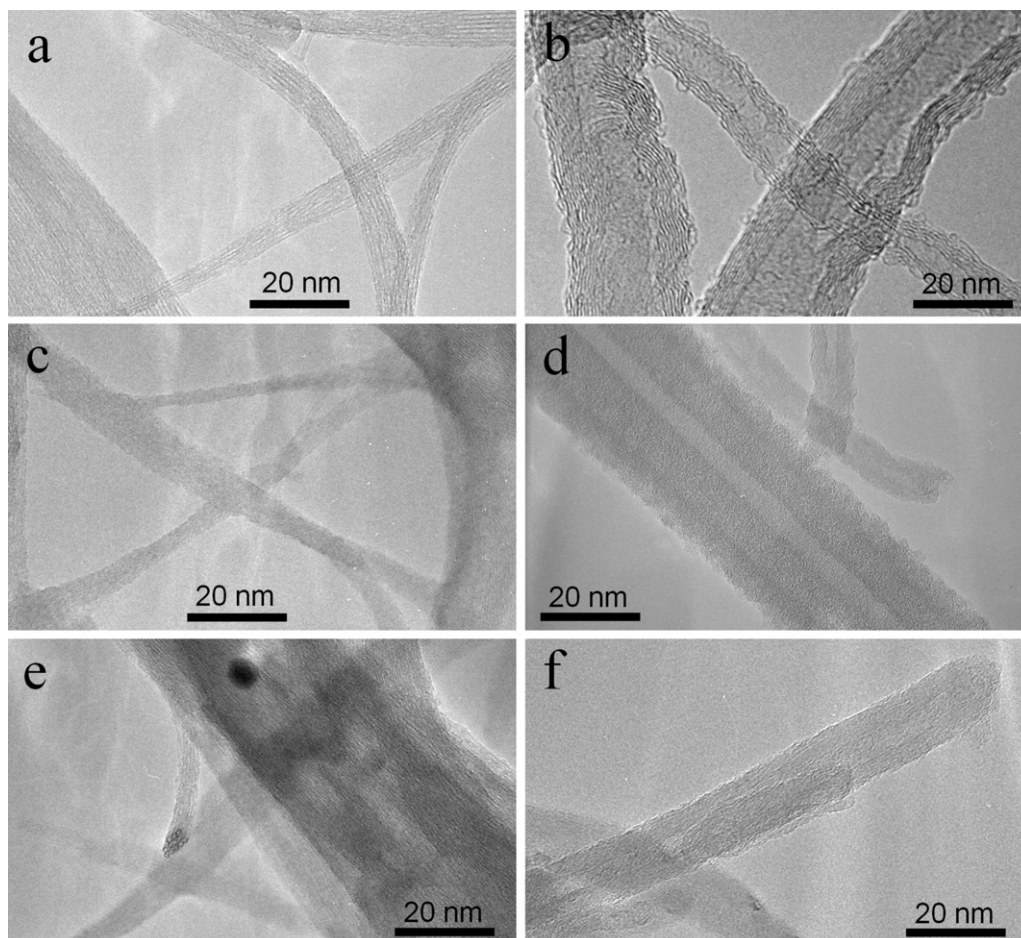


Fig. 7. TEM images of SWNTs (a, c, e) and MWNTs (b, d, f): before (a and b, respectively) and after functionalization with NiTMTAA at 220 °C (c and d, respectively) and 270 °C (e and f, respectively).

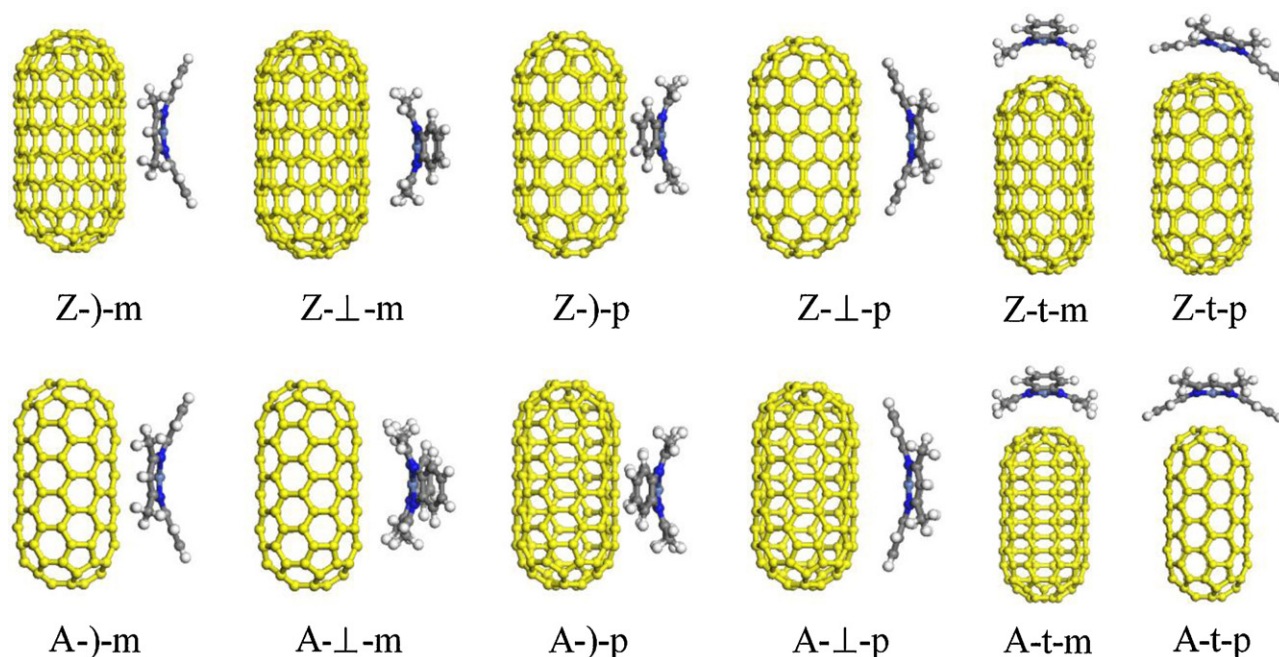


Fig. 8. Geometries for noncovalent complexes of NiTMTAA with zigzag (Z) and armchair (A) closed-cap SWNT models, optimized at the PW91/DNP level of theory with the global cutoff set at 3.0 Å (spin restricted calculations). 'm' and 'p' denote methyl and *o*-phenylene groups, respectively, contacting with SWNT; '⊥' means maximum (embracing) contact of NiTMTAA molecule with the sidewall; '⊥' means NiTMTAA turned by 90° with respect to the maximum-contact orientation; 't' means 'over-the-tip' position. Atom colors in NiTMTAA: carbon, gray; hydrogen, white; nitrogen, deep blue; nickel, light blue. Carbon atoms of SWNT are shown in yellow. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

These observations correlate with very low values of HOMO-LUMO gap energy calculated for NiTMTAA complexes with this Z nanotube model.

While NiTMTAA is diamagnetic and low spin in the solid state and in nonpolar solvents because of square-planar coordination of the d^8 Ni(II) ion, it was also reported to become six-coordinate and high spin in polar coordinating solvents [24,25]. In order to test whether similar effects can be expected in NiTMTAA complexes with CNTs, we attempted to repeat the PW91/DNP geometry optimization with the global orbital cutoff of 3.0 Å, by applying spin unrestricted condition. We were able to complete the calculations for the entire set of NiTMTAA complexes with A model, whose numerical results are summarized in Table 1. (The spin unrestricted calculations for Z series were not feasible due to convergence problems.) The spin unrestricted condition was applied in two ways, namely, by setting spin multiplicity to 'Auto' and to 'Triplet'. Setting multiplicity to 'Auto' had only an insignificant effect on all energies and geometric parameters obtained (Table 1), the corresponding HOMO and LUMO plots (not shown) were virtually indistinguishable from those obtained by means of spin restricted PW91/DNP geometry optimization with the global orbital cutoff set at 3.0 Å (Fig. 10), since this series of calculations always produced the most stable singlet states. Therefore, to compute the properties of corresponding triplet states, spin multiplicity was forced to 'Triplet' option. As it is evident from Table 1, the absolute values of binding energies drop dramatically, but roughly 9–12 kcal/mol, resulting in very weak binding for A-t-p, A-t-m and A-⊥-m complexes, up to repulsive interaction in the case of A-⊥-p. In other words, singlet states of the cluster models studied are strongly favored as compared to triplets. At the same time, one cannot discard the possibility that the spin behavior might become different with other CNT structures (especially realistic ones), in the solid state and/or in the presence of solvents.

Variations in the shortest contacts $C_{\text{SWNT}} \cdots \text{H}$, $C_{\text{SWNT}} \cdots \text{N}$ and $C_{\text{SWNT}} \cdots \text{Ni}$ (Table 1) between singlet and triplet states were less than 0.05 Å in most cases, with the exception of $C_{\text{SWNT}} \cdots \text{N}$ in A-)-p

complex (ca. 0.1 Å). The HOMO-LUMO gap energies calculated for triplet states turned to be remarkably constant, of 0.414–0.439 eV. The shape of their frontier orbitals undergoes considerable changes as compared to singlet states. It is illustrated in Fig. 11 for the triplet state of A-)-p complex, which is the most stable of all triplets analyzed ($\Delta E = -9.7212$ kcal/mol). One can see that both HOMO and LUMO are found mainly on the nanotube, whereas in the case of singlet state complexes of NiTMTAA and A, HOMO was always associated with the macrocyclic component (Fig. 10). However, the situation is different with spin density (Fig. 11), which is distributed over both interacting components. At the nanotube, the spin density plot matches the shape of HOMO orbital. At NiTMTAA molecule, the spin density does not extend notably to two methyl

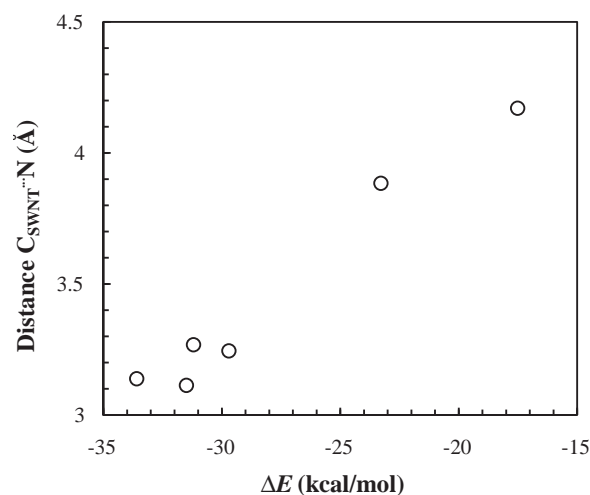


Fig. 9. Interrelation between formation energies ΔE and shortest $C_{\text{SWNT}} \cdots \text{N}$ distances between NiTMTAA molecule and zigzag SWNT model, for the geometries optimized at the VWN/DNP level of theory (spin restricted calculations).

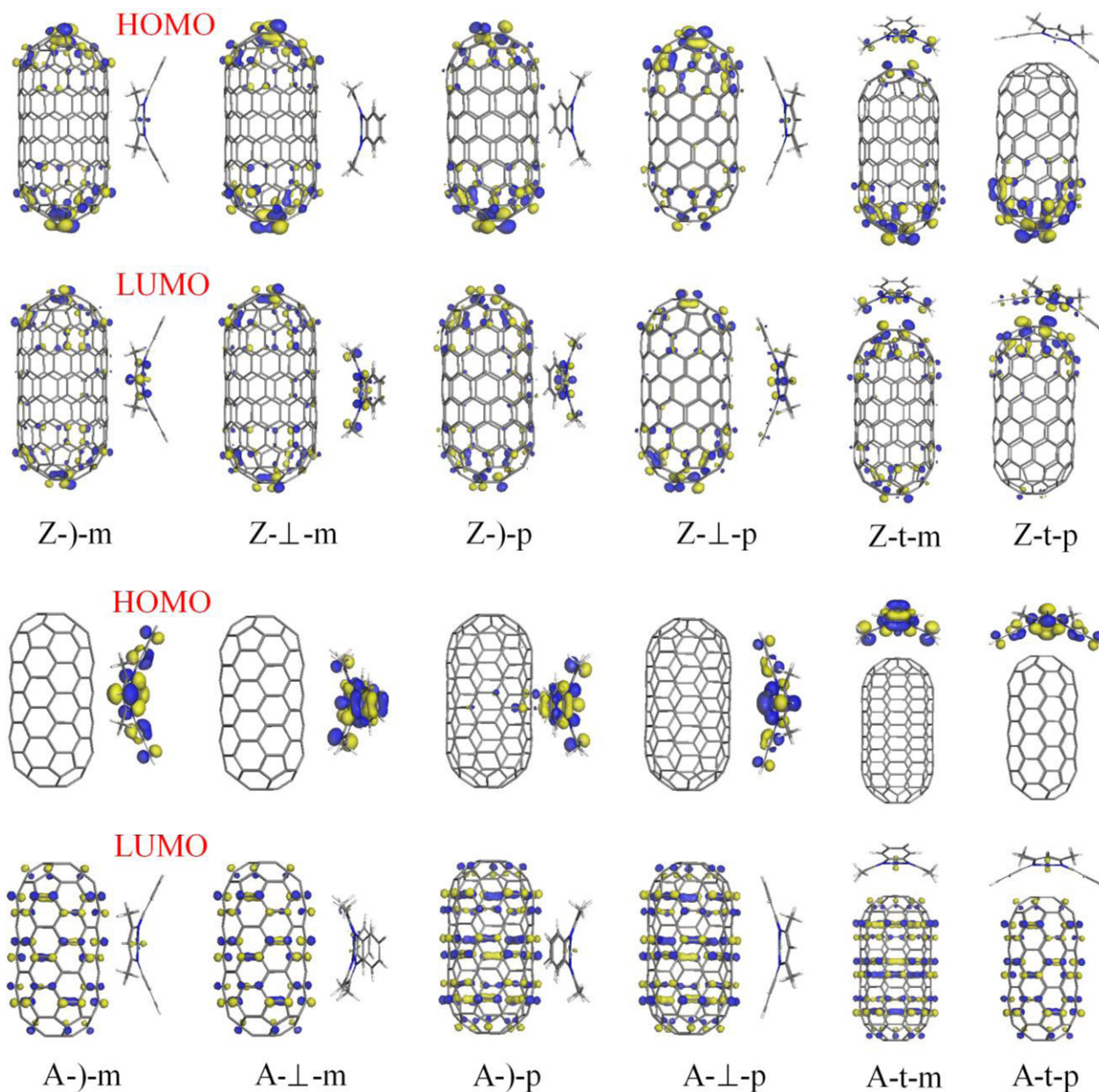


Fig. 10. HOMO and LUMO plots (isosurfaces at 0.03 a.u.) for noncovalent complexes of NiTMTAA with zigzag and armchair closed-cap SWNT models (for structures and notations, see Fig. 8), as calculated at the PW91/DNP level of theory with the global cutoff set at 3.0 Å (spin restricted calculations).

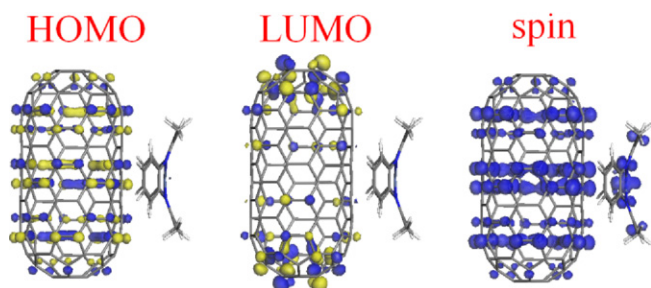


Fig. 11. HOMO, LUMO plots (isosurfaces at 0.03 a.u.) and spin density distribution (isosurface at 0.008 a.u.) for the triplet state of A-) -p complex, as calculated at the PW91/DNP level of theory with the global cutoff set at 3.0 Å.

and two benzo substituents, even though the latter are conjugated with the annulene system. We also analyzed Mulliken charge distribution in the same representative triplet state A-) -p complex, in comparison with the corresponding singlet state complex and isolated NiTMTAA. Fig. 12 shows Mulliken charge distribution within the tetraazaannulene system, which is the part most 'sensitive' to interaction with nanotube, due to the presence of Ni and N heteroatoms. One can see that the most notable changes can be found on the central Ni atom, which increases its positive charge of 0.465 in the isolated NiTMTAA to 0.485 in singlet state A-) -p complex, and further to 0.507 in its triplet state.

An important and interesting aspect to address is the possible distribution of various adsorbed NiTMTAA molecules over the nanotube sidewalls. Unfortunately, DFT consideration for even as few as two or three NiTMTAA molecules, and especially for the nanotube diameters and lengths approaching realistic ones,

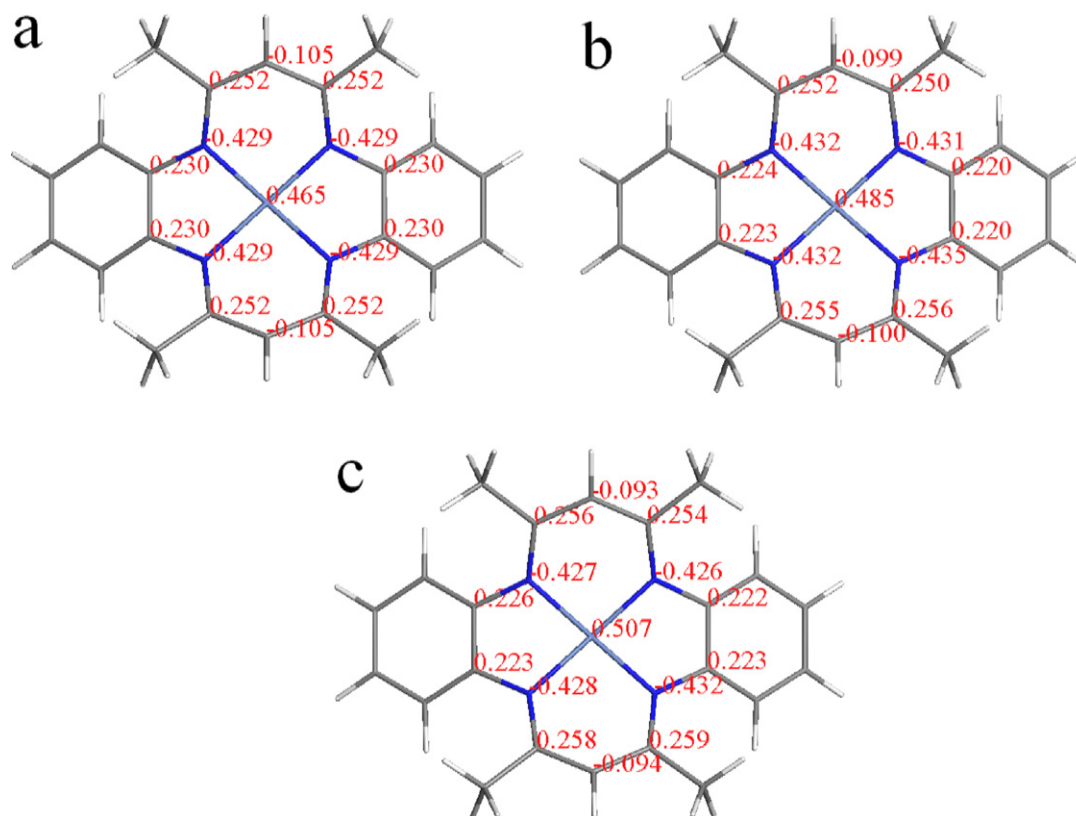


Fig. 12. Mulliken charge distribution within the tetraazaannulene system for (a) isolated NiTMTAA, in comparison with its A-)p complex in (b) singlet and (c) triplet state, as calculated at the PW91/DNP level of theory with the global cutoff set at 3.0 Å.

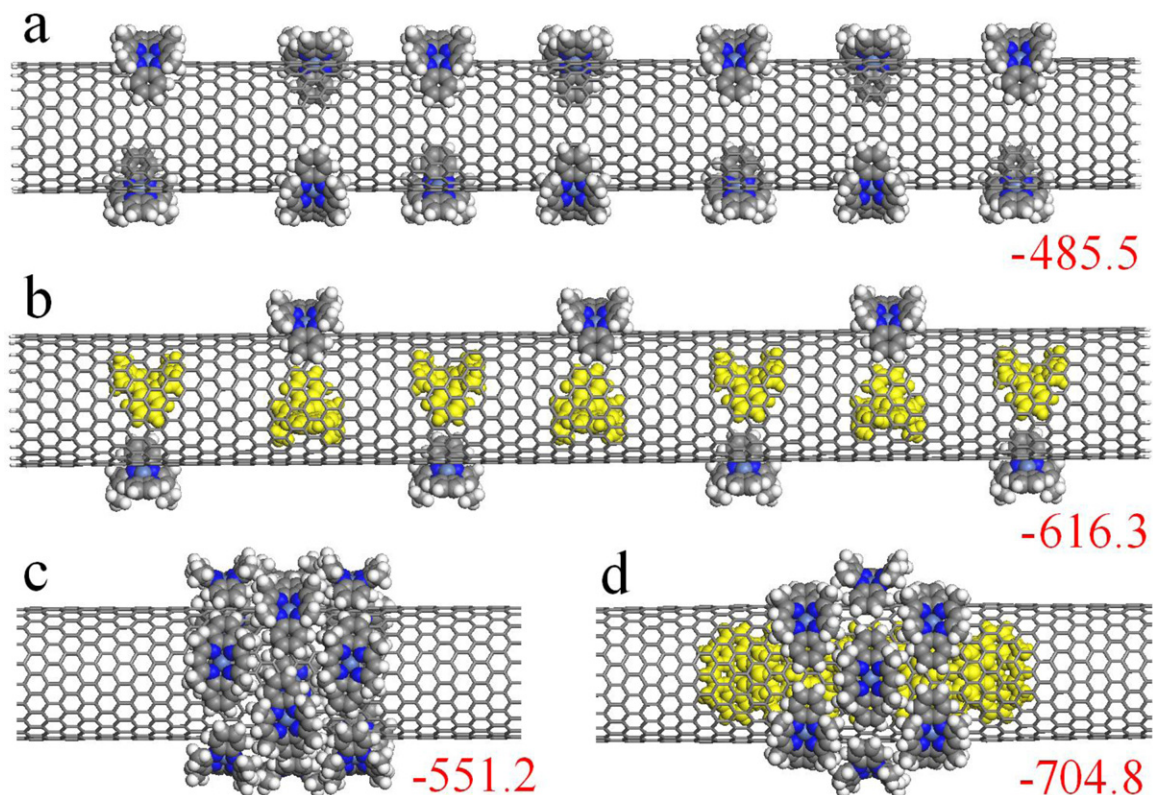


Fig. 13. Molecular mechanics (geometry optimization with MM + force field) modeling of fourteen NiTMTAA molecules on a zigzag (20,0) SWNT with a realistic diameter of ca. 1.55 nm. The four selected models, shown along with their calculated formation energies $\Delta E_{14\text{NiTMTAA}+\text{SWNT}}$ (values in red), exemplify extreme cases when the adsorbed molecules are (a and b) as separated as possible or (c and d) aggregated at one nanotube site, with (a and c) all NiTMTAA molecules adsorbed at the outside nanotube wall (exohedral adsorption) or (b and d) half of them adsorbed inside the nanotube cavity (endohedral adsorption). Except for NiTMTAA molecules adsorbed endohedrally (shown in yellow), atom colors are: carbon, gray; hydrogen, white; nitrogen, deep blue; nickel, light blue. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

is extremely computationally demanding up to prohibitive at present. Therefore, to approach this aspect we employed molecular mechanics techniques. By using the geometry optimization with MM+ force field, we simulated the adsorption of NiTMTAA on an open-end zigzag (20,0) SWNT model, in which dangling bonds were filled with hydrogen atoms (Fig. 11a,b). Its dimensions after geometry optimization were 13.60 nm in length and 1.55 nm in diameter, which matches the diameter of SWNTs employed for our experiments.

As it was mentioned above, the TGA results suggest that two forms of NiTMTAA molecules can exist, namely those adsorbed on the external sidewalls and inside the nanotubes. The estimated content of the former is 8% and 7% in S+N-220 and S+N-270, respectively, whereas NiTMTAA adsorbed inside SWNTs contributes with 10% and 7% weight loss, respectively. The total content of NiTMTAA estimated from the total weight loss until 480 °C is 17% for S+N-270 and 15% for S+N-220. The above values were interpreted in terms of a decrease in exohedral and increase in endohedral adsorption at higher sublimation temperatures. Taking into account the molecular weight of SWNT model (30,789.2 Da), the one of NiTMTAA (410.2 Da), and its total content of 15–17% to simulate, the most appropriate number of macrocyclic molecules is fourteen (corresponds to 16% content). The experimentally obtained ratio of exohedral-to-endohedral adsorption is roughly 1:1, which should be modeled by placing seven NiTMTAA molecules onto the outside SWNT wall and seven into the nanotube cavity.

As a first step, we estimated what type of adsorption is more energetically preferable in the case of only one NiTMTAA molecule. The calculated formation energy values turned to be -34.4 and -52.7 kcal/mol for exohedral and endohedral complexes, respectively, thus indicating that the latter are considerably stronger. (Both in this and in all other MM calculations, we considered Z-)p type adsorption complexes, which were most stable in most DFT calculations.) In the case of fourteen adsorbed macrocyclic molecules, we tested a number of possible arrangements, but present here only four most stable configurations (shown in Fig. 13 along with their calculated formation energies), which exemplify the following extreme situations: when the adsorbed molecules are as separated as possible (Fig. 13a and b) or aggregated at one nanotube site (Fig. 13c and d), with all fourteen NiTMTAA molecules adsorbed at the outside nanotube wall (Fig. 13a and c) or seven of them adsorbed inside the nanotube cavity (Fig. 13b and d). As one can see from the formation energies $\Delta E_{14\text{NiTMTAA}+\text{SWNT}}$ specified here, the two trends observed are: (i) the combined 1:1 exohedral/endohedral adsorption is more thermodynamically favored than purely exohedral adsorption (-616.3 versus -485.5 kcal/mol for the separated NiTMTAA molecules, and -704.8 vs. -551.2 kcal/mol for the aggregated macrocyclic molecules), and (ii) the adsorption complexes with aggregated NiTMTAA molecules are much stronger than those in which macrocycles are separated from each other and are evenly distributed along the nanotube (-551.2 versus -485.5 kcal/mol for the purely exohedral adsorption, and -704.8 vs. -616.3 kcal/mol for the combined 1:1 exohedral/endohedral adsorption). The former trend is in agreement with the experimental TGA data obtained.

4. Conclusions

The noncovalent functionalization of SWNTs and MWNTs with NiTMTAA was attempted by means of sublimation deposition of tetraazaannulene onto nanotubes at two selected temperatures of 220 and 270 °C, without the use of organic solvents. The presence of adsorbed NiTMTAA manifests itself in the appearance of infrared absorption bands between 1300 and 1600 cm^{-1} . The total content of tetraazaannulene in functionalized CNT material, as

estimated from TGA curves, is 12% and 9% for MWNTs functionalized at 220 and 270 °C, respectively; the corresponding values for SWNTs are 17% and 15%. SEM images show morphological changes in CNTs due to the presence of adsorbed NiTMTAA, especially in the case of SWNTs functionalized at 220 °C: the typical well defined bundles become diffuse and poorly discernible. Similarly, in TEM microphotographs obtained, the characteristic tubular structure of both SWNTs and MWNTs becomes totally (for functionalization at 220 °C) or partially (at 270 °C) masked with an amorphous layer of NiTMTAA. As was found by means of DFT calculations performed with VWN LDA and PW91 GGA functionals in conjunction with DNP basis set, the energetically preferred orientations of adsorbed NiTMTAA molecule are the ones where the hexagonal rings of nanotube sidewall and *o*-phenylene groups of tetraazaannulene have the same orientation. Molecular mechanics modeling (MM+ force field) of the simultaneous adsorption of several NiTMTAA molecules on a realistic-size SWNT model found the following trends: (i) the combined exohedral/endohedral adsorption is more thermodynamically favored than purely exohedral adsorption, and (ii) the adsorption complexes with aggregated NiTMTAA molecules are much stronger than those in which macrocycles are separated from each other and are evenly distributed along the nanotube sidewall.

Acknowledgements

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM; grants DGAPA-IN100610 and IN101313) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT, grant 127299) is greatly appreciated. The authors acknowledge DGTIC UNAM for computer resources; Iván Puente-Lee, for acquiring TEM images; and María Cristina Zorrilla-Cangas, for Raman spectral measurements. L.V.H.-H. is thankful to CONACyT for a PhD fellowship.

References

- [1] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K.A.S. Fernando, S. Kumar, L.F. Allard, Y.-P. Sun, Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 1014–1015.
- [2] D.M. Guldi, H. Taieb, G.M.A. Rahman, N. Tagmatarchis, M. Prato, Novel photoactive single-walled carbon nanotube-porphyrin polymer wraps: efficient and long-lived intracomplex charge separation, *Advanced Materials* 17 (2005) 871–875.
- [3] J. Chen, C.P. Collier, Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with water-soluble porphyrins, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 7605–7609.
- [4] T. Hasobe, S. Fukuzumi, P.V. Kamat, Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes. J- and H-aggregates to nanorods, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 11884–11885.
- [5] F. Cheng, A. Adronov, Noncovalent functionalization and solubilization of carbon nanotubes using a conjugated Zn-porphyrin polymer, *Chemistry: A European Journal* 12 (2006) 5053–5059.
- [6] G.M.A. Rahman, D.M. Guldi, S. Campidelli, M. Prato, Electronically interacting single wall carbon nanotube-porphyrin nanohybrids, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 62–65.
- [7] F. Cheng, S. Zhang, A. Adronov, L. Echegoyen, F. Diederich, Triply fused Zn(II)-porphyrin oligomers: synthesis, properties, and supramolecular interactions with single-walled carbon nanotubes (SWNTs), *Chemistry: A European Journal* 12 (2006) 6062–6070.
- [8] R. Chitta, A.S.D. Sandanayaka, A.L. Schumacher, L. D'Souza, Y. Araki, F. D'Souza, O. Ito, Donor-acceptor nanohybrids of zinc naphthalocyanine or zinc porphyrin noncovalently linked to single-wall carbon nanotubes for photoinduced electron transfer, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 6947–6955.
- [9] F. D'Souza, R. Chitta, A.S.D. Sandanayaka, N.K. Subbaiyan, L. D'Souza, Y. Araki, O. Ito, Self-assembled single-walled carbon nanotube:zinc-porphyrin hybrids through ammonium ion-crown ether interaction: construction and electron transfer, *Chemistry: A European Journal* 13 (2007) 8277–8284.
- [10] E. Maligaspe, A.S.D. Sandanayaka, T. Hasobe, O. Ito, F. D'Souza, Sensitive efficiency of photovoltaic cell to band gaps of semi-conductive SWNTs with the supramolecularly attached zinc porphyrin bearing pyrene glues, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 8158–8164.
- [11] S.K. Das, N.K. Subbaiyan, F. D'Souza, A.S.D. Sandanayaka, T. Hasobe, O. Ito, Photoinduced processes of the supramolecularly functionalized semi-conductive

- SWCNTs with porphyrins via ion-pairing interactions, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 707–716.
- [12] A.S.D. Sandanayaka, N.K. Subbayan, R. Chitta, E. Maligaspe, T. Hasobe, O. Ito, F. D'Souza, Diameter-sorted SWCNT–porphyrin and SWCNT–phthalocyanine conjugates for light-energy harvesting, *ChemPhysChem* 12 (2011) 2266–2273.
- [13] V.A. Basiuk, F.F. Contreras-Torres, M. Bassiuk, E.V. Basiuk, Interactions of porphyrins with low-dimensional carbon materials, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 6 (2009) 1383–1411.
- [14] F. D'Souza, O. Ito, Photosensitized electron transfer processes of nanocarbons applicable to solar cells, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 86–96.
- [15] G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres, Towards artificial photosynthesis: supramolecular, donor–acceptor, porphyrin and phthalocyanine/carbon nanostructure ensembles, *Coordination Chemistry Reviews* 256 (2012) 2453–2477.
- [16] B. Wang, X. Zhou, Y. Wu, Z. Chen, C. He, Lead phthalocyanine modified carbon nanotubes with enhanced NH₃ sensing performance, *Sensors and Actuators B* 171–172 (2012) 398–404.
- [17] S.C. Tang, R.H. Holm, Synthetic transformations of tetraaza macrocyclic metal complexes. Preparation of the corrinoid and other unsaturated ring systems by oxidative dehydrogenation reactions of nickel(II), copper(II), and cobalt(II) macrocycles, *Journal of the American Chemical Society* 97 (1975) 3359–3366.
- [18] A.R. Cutler, D. Dolphin, A mechanistic study of metal template syntheses of dibenzo-tetraaza[14]annulene macrocyclic complexes, *Journal of Coordination Chemistry* 6 (1976) 59–61.
- [19] G. Mühlmeier, E. Breitmaier, Direct synthesis of metal-free 1,8-dihydro-tetraaza[14]annulenes utilizing the metal-template effect, *Angewandte Chemie International Ed. In English* 17 (1978) 772.
- [20] C.L. Honeybourne, P. Burchill, Non-template syntheses of complexes with conjugated macrocyclic ligands, *Inorganic Syntheses* 18 (1978) 44–49.
- [21] M.C. Weiss, G.C. Gordon, V.L. Goedken, Reaction of a tetraaza[14]annulene cobalt(III) complex with acetylene. Synthesis and structural characterization of a novel cobalt(III) complex containing a pentadentate macrocyclic ligand with a carbon σ -donor atom, *Journal of the American Chemical Society* 101 (1979) 857–864.
- [22] D.A. Place, D.P. Ferrara, J.J. Harland, J.C. Dabrowiak, Synthesis and reactivity of a series of [14]azannulenes, *Journal of Heterocyclic Chemistry* 17 (1980) 439–443.
- [23] A.R. Cutler, C.S. Alleyne, D. Dolphin, Facile template synthesis of nickel(II) complexes of dibenzotetraaza[14]annulenes, *Inorganic Chemistry* 24 (1985) 2276–2281.
- [24] J.R. Chipperfield, S. Woodward, Reliable and economical preparation of macrocyclic complexes: synthesis and reactivity of a tetraazaligand for an advanced inorganic laboratory, *Journal of Chemical Education* 71 (1994) 75.
- [25] K.H. Reddy, M.R. Reddy, K.M. Raju, Synthesis, characterization, electrochemistry and axial ligation properties of macrocyclic divalent metal complexes of acetylacetone buckled with different diamines, *Polyhedron* 16 (1997) 2673–2679.
- [26] S. Bell, J.A. Crayston, T.J. Dines, S.B. Ellahi, C.I. Smith, A resonance Raman, surface-enhanced resonance Raman, IR, and ab initio vibrational spectroscopic study of nickel(II) tetraazaannulene complexes, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 3565–3575.
- [27] Z. Liu, W. Cai, L. He, N. Nakayama, K. Chen, X. Sun, X. Chen, H. Dai, In-vivo biodistribution and highly efficient tumor targeting of carbon nanotubes in mice, *Nature Nanotechnology* 2 (2007) 47–52.
- [28] A. Salimi, B. Kavosi, A. Babaei, R. Hallaj, Electro-sorption of Os(III)-complex at single-wall carbon nanotubes immobilized on a glassy carbon electrode: application to nanomolar detection of bromate, periodate and iodate, *Analytica Chimica Acta* 618 (2008) 43–53.
- [29] E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E.V. Rybak-Akimova, V.A. Basiuk, D. Acosta-Najarro, J.M. Saniger, Adsorption modification of single-walled carbon nanotubes with tetraazaannulene macrocyclic complexes, *Nano Letters* 2 (2002) 1249–1252.
- [30] V.A. Basiuk, Interaction of tetraaza[14]annulenes with single-walled carbon nanotubes: a DFT study, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 19990–19994.
- [31] S.L. Selvaraj, F.P. Xavier, Growth of phthalocyanine doped anthracene crystal using a three-zone furnace by vacuum sublimation method, *Journal of Crystal Growth* 225 (2001) 168–172.
- [32] L.A. Torres, M. Campos, E. Enríquez, R. Patiño, The enthalpy of sublimation of 5,10,15,20-tetraphenylporphine and 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)porphine, *Journal of Chemical Thermodynamics* 34 (2002) 293–302.
- [33] M. Tonezzer, A. Quaranta, G. Maggioni, S. Carturan, G. Della Mea, Optical sensing responses of tetraphenyl porphyrins toward alcohol vapours: a comparison between vacuum evaporated and spin-coated thin films, *Sensors and Actuators B* 122 (2007) 620–626.
- [34] G. Maggioni, S. Carturan, M. Tonezzer, M. Buffa, A. Quaranta, E. Negro, G. Della Mea, Porphyrin-containing polyimide films deposited by high vacuum co-evaporation, *European Polymer Journal* 44 (2008) 3628–3639.
- [35] P. Vilmercati, C. Castellarin-Cudia, R. Gebauer, P. Ghosh, S. Lizzit, L. Petaccia, C. Cepek, R. Larciprete, A. Verdini, L. Floreano, A. Morgante, A. Goldoni, Mesoscopic donor–acceptor multilayer by ultrahigh-vacuum codeposition of Zn-tetraphenyl-porphyrin and C70, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 644–652.
- [36] C.L. Honeybourne, R.J. Ewen, C.A.S. Hill, M.S. Collings, Thin films of conjugated macrocyclic ligands for toxic gas detection, *Sensors and Actuators* 15 (1988) 359–373.
- [37] M. Casarin, E. Ciliberto, S. Di Bella, A. Gulino, I. Fragala, T.J. Marks, Electronic structure of tetra-coordinate transition-metal complexes. 5. Comparative theoretical ab initio/Hartree-Fock-Slater and ultraviolet-photoelectron spectroscopic studies of building blocks for low-dimensional conductors. Dibenzob[1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine complexes of nickel(II) and palladium(II), *Inorganic Chemistry* 31 (1992) 2835–2842.
- [38] T.G. Gopakumar, F. Matino, B. Schwager, A. Bannwarth, F. Tuczek, J. Kröger, R. Berndt, Coverage driven formation of homochiral domains of an achiral molecule on Au(111), *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 18247–18251.
- [39] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, J.-G. Bañuelos, J.-M. Saniger-Blesa, V.A. Pokrovskiy, T.Yu. Gromovoy, A.V. Mischanchuk, B.G. Mischanchuk, Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 1588–1597.
- [40] E.V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, Direct solvent-free amination of closed-cap carbon nanotubes: a link to fullerene chemistry, *Nano Letters* 4 (2004) 863–866.
- [41] E.V. Basiuk, T.Yu. Gromovoy, A. Datsyuk, B.B. Palyanytsya, V.A. Pokrovskiy, V.A. Basiuk, Solvent-free derivatization of pristine multi-walled carbon nanotubes with amines, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005) 984–990.
- [42] R. Zanella, E.V. Basiuk, P. Santiago, V.A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, J.M. Saniger, Deposition of gold nanoparticles onto thiol-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 16290–16295.
- [43] V.A. Basiuk, C. Salvador-Morales, E.V. Basiuk, R. Jacobs, M. Ward, B. Chu, R.B. Sim, M.L.H. Green, “Green” derivatization of carbon nanotubes with Nylon 6 and L-alanine, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 4420–4426.
- [44] E.V. Basiuk, I. Puente-Lee, J.-L. Claudio-Sánchez, V.A. Basiuk, Solvent-free derivatization of pristine multi-walled carbon nanotubes with dithiols, *Materials Letters* 60 (2006) 3741–3746.
- [45] C. Salvador-Morales, E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, M.L.H. Green, R.B. Sim, Effects of covalent functionalisation on the biocompatibility characteristics of multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008) 2347–2357.
- [46] E.V. Basiuk, O.A. Solis-González, E. Alvarez-Zauco, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, Nanohybrids of nylon 6 with multi-walled carbon nanotubes: Solvent-free polymerization of ϵ -caprolactam under variable experimental conditions, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (2009) 3313–3319.
- [47] E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), O. Ochoa-Olmos, F. Contreras-Torres, V. Meza-Laguna, E. Alvarez-Zauco, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, “Green” functionalization of pristine multi-walled carbon nanotubes with long-chain aliphatic amines, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11 (2011) 5546–5554.
- [48] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *Journal of Chemical Physics* 92 (1990) 508–517.
- [49] B. Delley, Fast calculation of electrostatics in crystals and large molecules, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 6107–6110.
- [50] B. Delley, From molecules to solids with the DMol³ approach, *Journal of Chemical Physics* 113 (2000) 7756–7764.
- [51] B. Delley, D.E. Ellis, A.J. Freeman, E.J. Baerends, D. Post, Binding energy and electronic structure of small copper particles, *Physical Review B* 27 (1983) 2132–2144.
- [52] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B* 45 (1992) 13244–13249.
- [53] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* 58 (1980) 1200–1211.
- [54] O. Amelines-Sarria, Y. Kolokol'tsev, V.A. Basiuk, Noncovalent 1:2 complex of meso-tetraphenylporphine with C₆₀ fullerene: a density functional theory study, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 7 (2010) 1996–2003.
- [55] V.A. Basiuk, O. Amelines-Sarria, Y. Kolokol'tsev, A density functional theory study of porphyrin–pyridine–fullerene triad ZnTPP-Py-C₆₀, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 7 (2010) 2322–2330.
- [56] V.A. Basiuk, Y. Kolokol'tsev, O. Amelines-Sarria, Noncovalent interaction of meso-tetraphenylporphine with C₆₀ fullerene as studied by several DFT methods, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11 (2011) 5519–5525.
- [57] V.A. Basiuk, L.V. Henao-Holguín, Effects of orbital cutoff in DMol3 DFT calculations: a case study of meso-tetraphenylporphine–C60 complex, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, <http://dx.doi.org/10.1166/jctn.2013.2840>, in press.
- [58] V.A. Basiuk, Electron smearing in DFT calculations: a case study of doxorubicin interaction with single-walled carbon nanotubes, *International Journal of Quantum Chemistry* 111 (2011) 4197–4205.
- [59] T. Belin, G. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes, in: V.A. Basiuk, E.V. Basiuk (Eds.), *Chemistry of Carbon Nanotubes*, vol. 3, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2008, pp. 175–198.
- [60] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* 409 (2005) 47–99.

- [61] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, Cambridge University Press, New York, 2006, 372 p.
- [62] R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004, 650 p.
- [63] Y. Kolokoltsev, O. Amelines-Sarria, T.Yu. Gromovoy, V.A. Basiuk, Interaction of *meso*-tetraphenylporphines with C₆₀ fullerene: comparison of several density functional theory functionals implemented in DMol3 module, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 7 (2010) 1095–1103.



Dispersion-Corrected Density Functional Theory Calculations of *meso*-Tetraphenylporphine- C_{60} Complex by Using DMol3 Module

Vladimir A. Basiuk* and Laura Verónica Henao-Holguín

*Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior,
Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F., Mexico*

We performed a series of DMol3 calculations of geometry, energy and some electronic properties of the noncovalent dyad of *meso*-tetraphenylporphine and fullerene C_{60} (H_2TPP-C_{60}) by applying different types of dispersion correction (as well as without it, for comparison), in order to suggest a computational methodology capable of yielding most realistic results in theoretical studies of the interactions of porphyrin-like compounds with carbon nanoclusters. The method evaluation was based on the binding energies ΔE and the shortest intermolecular contacts $N_{H_2TPP} \cdots C_{60}$. The binding energy values closely matching the best estimates reported elsewhere were -25.5 and -25.2 kcal/mol calculated with PBE GGA functional and Grimme dispersion correction, in conjunction with DNP basis set versions 3.5 and 4.4, respectively. TS-corrected PBE calculations yielded weaker binding (-19.5 and -16.1 kcal/mol for the basis set versions 3.5 and 4.4, respectively), whereas OBS-corrected PW91 functional predicted much stronger association (-43.1 and -42.6 kcal/mol, respectively). The values for closest contacts $N_{H_2TPP} \cdots C_{60}$, which are systematically overestimated by pure GGA functionals, were dramatically improved by applying Grimme or TS dispersion correction to PBE, and OBS correction to PW91 functional. All the resulting calculated $N_{H_2TPP} \cdots C_{60}$ separations matched very well the corresponding experimental distances of about 3.0 Å, where the best results were obtained with Grimme-corrected PBE and OBS-corrected PW91. Based on the above, of GGA and LDA functionals available in DMol3 module, PBE functional along with Grimme dispersion correction can be suggested as the computational methodology most suitable for theoretical studies of the interactions of porphyrin-like compounds with larger carbon nanoclusters such as carbon nanotubes and graphene.

Keywords: Density Functional Theory, DMol3 Module, Porphyrin, Fullerene C_{60} , Dispersion Correction.

1. INTRODUCTION

Quantum chemical calculations of the structure and properties of carbon (and of any other) nanomaterials require efficient computational tools, capable of providing convergence in a reasonable time, with a reasonable effort. One of such tools is the module DMol3 incorporated into the Materials Studio software package from Accelrys Inc., widely known as an atomistic modeling program that uses density functional theory (DFT) to study chemical and physical properties of materials and large molecular systems.^{1–4} As compared to many other commonly used, free and commercially available modeling programs, DMol3 is considered to be both rapid and accurate.

Among the systems of special interest for our research group are the hybrids of substituted porphyrins with carbon nanotubes (CNTs).^{5–9} Due to the large size, DFT calculations on these systems are highly computationally demanding. Furthermore, it is virtually impossible to predict how realistic the calculation results will be, given the complex and unusual electronic structure of CNTs, on one hand, and the known approximations, oversimplifications and limitations of DFT, on the other hand. A logical approach to the porphyrin-CNT systems is first to test the performance of different functionals on simpler, well-characterized related carbon nanostructures. In our particular case, the complexes of porphyrins with fullerenes, for which experimental X-ray diffraction data are available, can serve as such model systems, the most

*Author to whom correspondence should be addressed.

convenient and most frequently addressed complex being the dyad of *meso*-tetraphenylporphine and fullerene C_{60} , or H_2TPP-C_{60} .¹⁰ A few other research groups undertaken theoretical calculation on the latter and similar complexes,^{11–14} in addition to our own reports.^{15–19} Among the most important calculated parameters analyzed in the case of H_2TPP-C_{60} are the separations (or closest contacts) between porphyrin and C_{60} , expressed as $N_{\text{porphyrin}} \cdots C_{C60}$ distances, looking for the best match of the X-ray experimental separations of 3.0–3.1 Å.¹⁰ It turned out that the use of DMol3 in earlier versions of the Materials Studio package does not allow to obtain the satisfactory (in different regards) geometries, with either DFT functional available.^{15–18} Most recently, we attempted to improve them by adjusting the orbital cutoff values,¹⁹ however this approach seems to be too artificial and unpredictable, especially with regard to more complex and large porphyrin-CNT models.

The main problem with the earlier versions of the Materials Studio package was unavailability of the dispersion corrections to the general gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) functionals incorporated into DMol3 module. At the same time, as Jung and Head-Gordon¹³ and by Liao et al.¹⁴ showed, an account for the long-range interactions is crucial for porphyrin-fullerene complexes. On the other hand, the dispersion correction is contemplated for several pure LDA, pure GGA and B3LYP functionals incorporated into the current version of Materials Studio.

Therefore, the goal of the present study was to perform a series of DMol3 calculations of geometry, energy and some electronic properties of the H_2TPP-C_{60} dyad by applying different types of dispersion correction (as well as without it, for comparison), in order to suggest a computational methodology capable of yielding most realistic results in theoretical studies of the interactions of porphyrin-like compounds with carbon nanoclusters.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

The DFT results were obtained by using the DMol3 numerical-based density-functional module implemented in the Materials Studio 6.0 software package from Accelrys Inc.^{1–4} There are several pure DFT functionals available in DMol3 and for which dispersion correction can be included. In the case of GGA functionals, OBS (by Ortman et al.²⁰) can be used in conjunction with PW91 (Perdew–Wang²¹); TS (by Tkatchenko and Scheffler²²) and Grimme,²³ in conjunction with PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof correlation²⁴). Both LDA functionals in DMol3, namely PWC (Perdew–Wang²¹) and VWN (Vosko–Wilk–Nusair²⁵), can include the OBS correction.

Full geometry optimization and calculation of electronic parameters was performed by using the quality and convergence criteria set to ‘fine.’ All-electron core treatment and Fermi orbital occupancy (no thermal smearing) were

employed in all cases. The default global orbital cutoff value was 3.7 Å. All the calculations were run in conjunction with the double numerical basis set DNP, which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms, as well as a polarization *p*-function added on all hydrogen atoms.⁴ Both versions of DNP basis file, 3.5 (the original default option) and 4.4 (the newly optimized set),²⁶ were tested for comparison.

Formation energies $\Delta E_{H_2TPP+C_{60}}$ for the H_2TPP-C_{60} complex were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{H_2TPP+C_{60}} = E_{H_2TPP+C_{60}} - (E_{H_2TPP} + E_{C_{60}})$$

where E_i is the corresponding absolute energy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table I shows the calculated values of total energies E , HOMO, LUMO and HOMO–LUMO gap energies for H_2TPP , C_{60} and H_2TPP-C_{60} complex, along with the formation energies ΔE for H_2TPP-C_{60} complex.

As it was mentioned above, both versions of DNP basis file, that is 3.5 (the original default option) and 4.4 (the newly optimized set²⁶), were tested for comparison. In this regard one should comment that the resulting absolute energies change significantly: the values calculated with DNP version 4.4 are roughly lower by 0.02–0.06 Ha (which is roughly equivalent to 13–38 kcal/mol) as compared to those obtained with the default version 3.5. Nevertheless, due to a compensation between absolute energies, the ΔE formation energies for H_2TPP-C_{60} complex do not change by more than 1.3 kcal/mol obtained in PWC-OBS calculations, this variation being small accounting for $\Delta E < -70$ kcal/mol. The only exceptions are the ΔE values computed with PBE-TS, which differ by 3.4 kcal/mol.

It is evident that the inclusion of dispersion correction dramatically reduces the ΔE energies (or increases their absolute values). The magnitude of this change strongly depends on the functional and dispersion correction applied. In particular, the inclusion of Grimme correction in PBE calculations increases the binding by 22 kcal/mol; ΔE values change to a similar degree (absolute values increase by about 13–16 kcal/mol) when TS correction is used in conjunction with PBE GGA functional. On the other hand, OBS dispersion correction included in PW91 calculations increases the binding even more dramatically, by about 40 kcal/mol: ΔE absolute values of only 3.4 and 3.5 kcal/mol become as high as 43.1 and 42.6 kcal/mol, with DNP basis files 3.5 and 4.4, respectively. As regards PWC and VWN LDA functionals, which behave very similarly to each other,^{15–19} the corresponding absolute values of ΔE increase from 19.5–20.3 to as much as 72.0–73.4 kcal/mol (that is, by about 53 kcal/mol) when OBS correction is applied. In other words, the known trend of LDA functionals to ‘overbinding’ further increases.

Table I. Total energies E , HOMO, LUMO energies (all in Ha), and HOMO–LUMO gap energies (in eV) for H₂TPP, C₆₀ and H₂TPP–C₆₀ complex, presented along with formation energies ΔE for H₂TPP–C₆₀ complex (in kcal/mol), shortest intermolecular contacts H₂TPP...C₆₀ and N_{H₂TPP}...C₆₀ (Å), as well as torsion angles C–N–N–C (°) in H₂TPP molecule (see Fig. 1). The data were calculated by varying DFT functional, dispersion correction and the DNP basis set version. The global orbital cutoff was always 3.7 Å.

Compound	E (Ha)	ΔE (kcal/mol)	HOMO energy (Ha)	LUMO energy (Ha)	HOMO–LUMO gap (eV)	H ₂ TPP...C ₆₀ (Å)	N _{H₂TPP} ...C ₆₀ (Å)	Torsion angles C–N–N–C (°)
PBE/DNP-3.5 ^a								
H ₂ TPP	–1912.012903		–0.17158	–0.10674	1.765			175.2, 175.3
C ₆₀	–2284.218625		–0.21591	–0.15490	1.660			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4196.236424	–3.1	–0.17440	–0.14729	0.738	3.108	3.392	172.1, 179.1
PBE/DNP-4.4 ^a								
H ₂ TPP	–1912.030054		–0.17030	–0.10609	1.747			172.3, 174.6
C ₆₀	–2284.260903		–0.21127	–0.15810	1.645			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4196.295804	–3.0	–0.17324	–0.14357	0.807	3.103	3.403	171.5, 179.9
PBE-G ^b /DNP-3.5								
H ₂ TPP	–1912.100702		–0.17037	–0.10702	1.724			172.2, 174.3
C ₆₀	–2284.333370		–0.21591	–0.15490	1.660			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4196.474773	–25.5	–0.17525	–0.14254	0.890	2.864	2.981	169.4, 170.3
PBE-G/DNP-4.4								
H ₂ TPP	–1912.117802		–0.16942	–0.10638	1.715			171.9, 174.1
C ₆₀	–2284.375649		–0.21127	–0.15081	1.645			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4196.533532	–25.2	–0.17352	–0.13882	0.945	2.874	2.985	166.5, 170.2
PBE-TS/DNP-3.5								
H ₂ TPP	–1912.062959		–0.17103	–0.10660	1.753			171.3, 175.2
C ₆₀	–2284.386555		–0.21591	–0.15490	1.660			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4196.480620	–19.5	–0.17474	–0.14404	0.836	2.870	3.108	164.7, 172.0
PBE-TS/DNP-4.4								
H ₂ TPP	–1912.080199		–0.17015	–0.10591	1.748			171.5, 175.0
C ₆₀	–2284.428977		–0.21127	–0.15081	1.645			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4196.534783	–16.1	–0.17327	–0.14053	0.891	2.893	3.131	164.2, 172.3
PW91/DNP-3.5								
H ₂ TPP	–1913.708156		–0.17259	–0.10771	1.765			173.2, 175.4
C ₆₀	–2286.201436		–0.21696	–0.15565	1.669			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4199.914989	–3.4	–0.17555	–0.14775	0.756	3.118	3.389	173.2, 178.6
PW91/DNP-4.4								
H ₂ TPP	–1913.723903		–0.17137	–0.10709	1.749			172.4, 174.8
C ₆₀	–2286.241726		–0.21224	–0.15148	1.653			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4199.971133	–3.5	–0.17422	–0.14389	0.825	3.127	3.399	172.2, 178.7
PW91-OBS/DNP-3.5								
H ₂ TPP	–1913.873604		–0.17106	–0.10795	1.718			172.2, 174.6
C ₆₀	–2286.342758		–0.21696	–0.15565	1.669			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4200.285102	–43.1	–0.17626	–0.14439	0.867	2.749	3.011	163.4, 179.8
PW91-OBS/DNP-4.4								
H ₂ TPP	–1913.889409		–0.17019	–0.10730	1.711			172.4, 174.6
C ₆₀	–2286.383048		–0.21224	–0.15148	1.653			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4200.340293	–42.6	–0.17473	–0.14070	0.926	2.750	3.026	162.8, 169.9
PWC/DNP-3.5								
H ₂ TPP	–1897.278542		–0.17763	–0.11354	1.743			175.0, 176.9
C ₆₀	–2266.704941		–0.22380	–0.16250	1.668			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4164.015781	–20.3	–0.18311	–0.15028	0.894	2.811	2.906	166.8, 175.4
PWC/DNP-4.4								
H ₂ TPP	–1897.294963		–0.17674	–0.11294	1.736			174.8, 176.9
C ₆₀	–2266.747142		–0.21942	–0.15867	1.653			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4164.073235	–19.5	–0.18168	–0.14711	0.941	2.706	2.921	166.5, 175.2
PWC-OBS/DNP-3.5								
H ₂ TPP	–1897.450657		–0.17684	–0.11464	1.693			173.3, 174.5
C ₆₀	–2266.848303		–0.22380	–0.16250	1.668			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4164.415900	–73.4	–0.18406	–0.14874	0.961	2.445	2.809	156.4, 167.1
PWC-OBS/DNP-4.4								
H ₂ TPP	–1897.467341		–0.17594	–0.11399	1.686			172.8, 174.4
C ₆₀	–2266.890505		–0.21942	–0.15867	1.653			
H ₂ TPP–C ₆₀	–4164.472717	–72.1	–0.18244	–0.14562	1.002	2.455	2.818	156.4, 166.9

Table I. Continued.

Compound	E (Ha)	ΔE (kcal/mol)	HOMO energy (Ha)	LUMO energy (Ha)	HOMO–LUMO gap (eV)	$H_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ (Å)	$N_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ (Å)	Torsion angles C–N–N–C (°)
VWN/DNP-3.5								
H_2TPP	–1897.363717		–0.17770	–0.11359	1.744			174.9, 176.8
C_{60}	–2266.806075		–0.22374	–0.16235	1.670			
H_2TPP-C_{60}	–4164.202154	–20.3	–0.18309	–0.15053	0.886	2.694	2.903	166.9, 175.4
VWN/DNP-4.4								
H_2TPP	–1897.380152		–0.17682	–0.11294	1.739			174.8, 176.9
C_{60}	–2266.848272		–0.21934	–0.15850	1.656			
H_2TPP-C_{60}	–4164.259614	–19.6	–0.18165	–0.14734	0.934	2.704	2.920	166.5, 175.2
VWN-OBS/DNP-3.5								
H_2TPP	–1897.536018		–0.17687	–0.11461	1.694			170.4, 176.6
C_{60}	–2266.949801		–0.22374	–0.16235	1.670			
H_2TPP-C_{60}	–4164.602487	–73.2	–0.18409	–0.14896	0.956	2.444	2.796	156.6, 167.2
VWN-OBS/DNP-4.4								
H_2TPP	–1897.552654		–0.17601	–0.11402	1.687			172.1, 175.1
C_{60}	–2266.991997		–0.21934	–0.15850	1.656			
H_2TPP-C_{60}	–4164.659334	–72.0	–0.18251	–0.14568	1.002	2.457	2.816	156.5, 166.8

Notes: ^aDNP-3.5 and DNP-4.4, the versions 3.5 and 4.4 of DNP basis file, respectively; ^bG, Grimme dispersion correction.

Now, the question arises: what results of those presented above are most realistic, and based on that, what calculation technique is most recommendable for the theoretical studies on larger carbon nanoclusters (carbon nanotubes, graphene, etc.)? Strictly speaking, no relevant experimental results are available until now. To the best of our knowledge, the only experimental study which attempted to quantify association energetics between fullerenes and porphyrins was performed by using liquid chromatography technique, where retention times of fullerenes (including C_{60}) on H_2TPP and $ZnTPP$ -bonded silica stationary phases were measured.²⁷ In the case of C_{60} chromatography on H_2TPP -bonded silica, the mobile phases tested were toluene, *p*-xylene, chlorobenzene and carbon disulfide, for which the enthalpies of fullerene transfer between the phases were determined to be only –6.1, –5.7, –10.1 and –9.4 kJ/mol (or –1.5, –1.4, –2.4 and –2.2 kcal/mol), respectively. However, strong solvation effects make a major contribution in liquid-chromatographic processes, and this contribution is impossible to properly quantify and separate from the intrinsic intermolecular interaction between fullerene and porphyrin molecules. Therefore, our theoretical results can only be compared to the ΔE values calculated by other research groups for the H_2TPP-C_{60} complex in vacuum. Jung and Head-Gordon¹³ employed the scaled opposite spin Møller–Plesset (SOS-MP2) method: their best estimate of the H_2TPP-C_{60} interaction energy, obtained with the cc-pV(DT)Z basis set, is –31.47 kcal/mol. In the series of dispersion-corrected calculations by Liao et al.¹⁴ the strongest binding of $\Delta E = -24.9$ kcal/mol was obtained with PBE/DZP and the counterpoise correction for basis set superposition error. Our best matches of the above two values are definitely the ΔE values of –25.2 and –25.5 kcal/mol calculated with PBE GGA functional and Grimme dispersion correction.

The calculated orbital energies change insignificantly when varying DFT functional and the type of dispersion correction. For example, the HOMO–LUMO gap energy (Table I) for isolated H_2TPP is between 1.687 (VWN-OBS/DNP-4.4) and 1.765 eV (PBE/DNP-3.5 and PW91/DNP-3.5); for isolated C_{60} , the gap remains even more constant, within 1.645–1.670 eV. For H_2TPP-C_{60} complex, it changes are more notable, from 0.738 (calculated with PBE/DNP-3.5) to 1.002 eV (PWC-OBS/DNP-4.4 and VWN-OBS/DNP-4.4). In other words, the higher HOMO–LUMO gap values are associated with stronger complexation and vice versa; although no clear linear trend can be obtained.

Table I also summarizes the shortest intermolecular contacts $H_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ and $N_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$, as well as dihedral (or torsion) angles C–N–N–C in H_2TPP molecule, measured as explained in Figure 1. The dihedral angles, which comprise opposite pyrrole rings, serve as a criterion

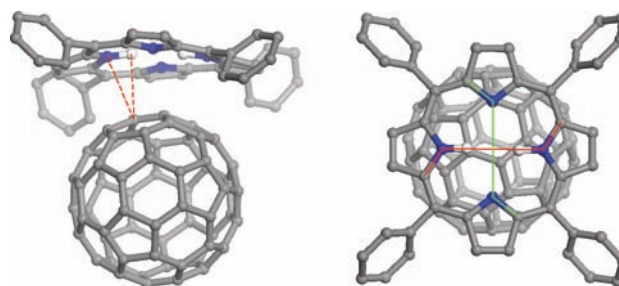


Fig. 1. Geometric parameters analyzed (Table I) for the noncovalent complex H_2TPP-C_{60} . Left: the shortest $N_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ and $H_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ distances marked with red dashed lines. Right: two dihedral angles C–N–N–C comprising two opposite pyrrole rings with protonated (red solid line) and deprotonated (green solid line) N atoms. Atom colors: grey, carbon; blue, nitrogen; white, hydrogen. For clarity, hydrogen atoms of H_2TPP (except for those belonging to the central NH groups) are not shown.

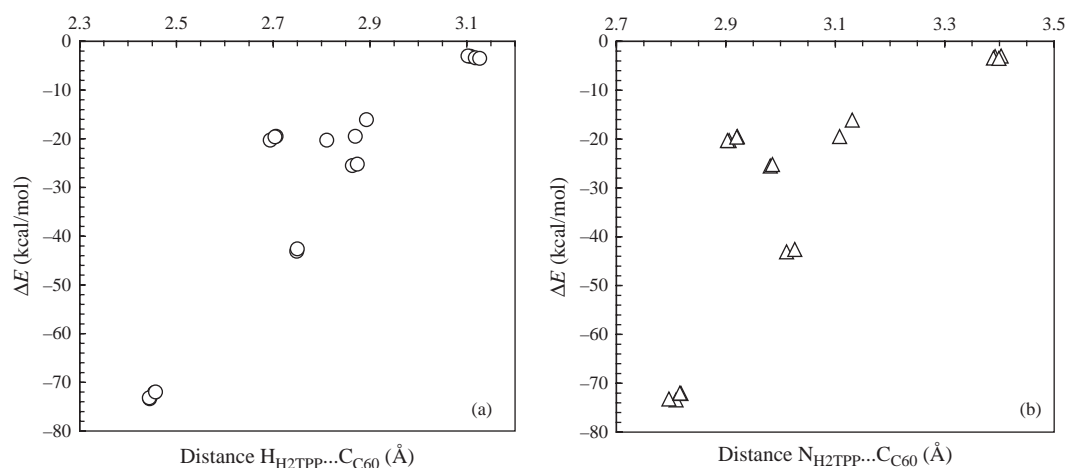


Fig. 2. Plots of the formation energy (ΔE) for H_2TPP-C_{60} complex versus the shortest $H_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ (a) and $N_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ (b) distances between H_2TPP and C_{60} molecules.

of the porphine ring distortion upon association with fullerene molecule. No experimental data are available on their behavior in similar complexes in solution or gas phase. In crystalline porphyrin–fullerene hybrids exemplified by H_2TPP-C_{60} ,¹⁰ where porphyrin and fullerene units alternate, these angles are very close to 180° , since possible porphine bending toward one C_{60} cage is compensated by the presence of another fullerene on the other side of H_2TPP molecule. It turns out, however, that none of the calculation methods tested predicts a totally planar geometry for the porphine ring, not even in isolated H_2TPP in the absence of C_{60} . Furthermore, the ring bending increases when dispersion correction is applied. For example, in isolated H_2TPP the dihedral angles obtained with PBE/DNP-3.5 are 175.2° and 175.3° , whereas after adding Grimme correction they become 172.2° and 174.3° . For H_2TPP-C_{60} complex this effect can be even stronger: in particular, the angles calculated with PBE/DNP-3.5 are 172.1° and 179.1° decrease to 169.4° and 170.3° obtained with Grimme correction. The effect is notably stronger in the case of PWC and VWN functionals: this is one more manifestation of the ‘overbinding’ common for LDA functionals. As compared to the values computed with DNP version 3.5, the ones calculated by using the basis file 4.4 are slightly different, but show a similar trend.

Of the two types of shortest intermolecular contacts $H_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ and $N_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ (Table I), the latter values are more important since they can be compared to the corresponding experimental separations. Again, due to ‘overbinding’ effect the $N_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ contacts calculated with LDA functionals in conjunction with OBS dispersion correction exhibit the smallest values of all, about 2.8 \AA . Another extreme is the uncorrected PBE and PW91 values of about 3.4 \AA , which were already discussed previously.^{15–19} However, they can be dramatically improved by applying Grimme or TS correction to PBE, and OBS correction to PW91 functional. All the resulting calculated $N_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ separations match very well the

experimental values of about 3.0 \AA ,¹⁰ the best results being obtained with Grimme-corrected PBE and OBS-corrected PW91.

We analyzed the plots of ΔE formation energy for H_2TPP-C_{60} complex versus the shortest $H_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ and $N_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ distances between H_2TPP and C_{60} molecules. As it is seen in Figure 2, the shorter separations are generally associated with stronger binding. The trends are close to linear, especially ΔE versus $H_{H_2TPP} \cdots C_{C60}$ (Fig. 2(a)), with an obvious exception of the left upper points obtained with pure LDA functionals.

The question of how the choice of pure GGA or LDA functional in DMol3 module influences other computed properties of porphyrin- C_{60} complexes, such as the plots of electrostatic potential and the shape of HOMO and LUMO orbitals, was addressed in the previous reports.^{15–18} Here we would like to briefly comment on the effect of inclusion

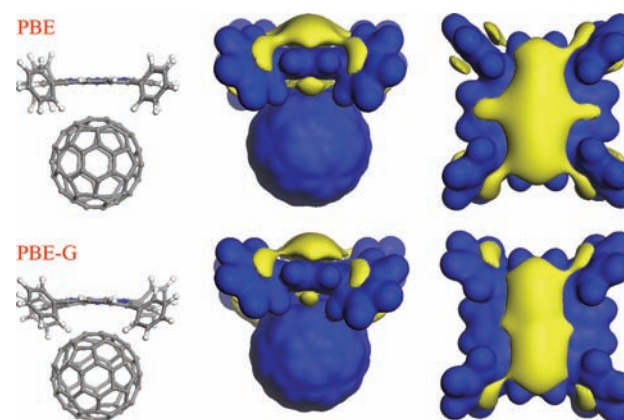


Fig. 3. Comparison of the porphine ring distortion (left) and electrostatic potential plots (middle and right) for noncovalent complex H_2TPP-C_{60} when calculated with PBE functional without (top row) and with Grimme dispersion correction (bottom row). ESP isosurfaces at 0.016 a.u. , side and front views with respect to H_2TPP ; blue and yellow lobes correspond to positive and negative potential, respectively.

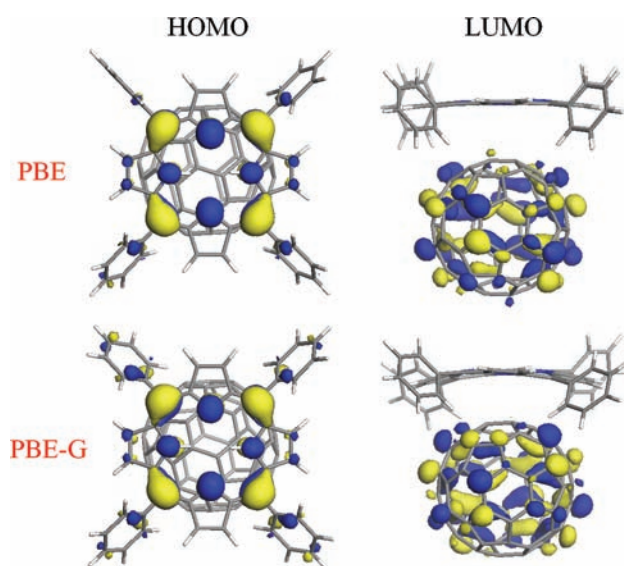


Fig. 4. Comparison of HOMO and LUMO plots (isosurfaces at 0.03 a.u.) for noncovalent complex H_2TPP-C_{60} when calculated with PBE functional without (top plots) and with Grimme dispersion correction (bottom plots).

of dispersion correction in the calculations, exemplified for the case of PBE functional and Grimme correction. In particular, the shape of negative lobes of electrostatic potential plots (Fig. 3) follows the changes in H_2TPP geometry, such as the rotation of phenyl substituents with respect to porphine ring as well as the bending of the latter. Also, the size of the central negative lobe associated with porphine ring somewhat reduces after including Grimme correction. The changes in the shape of HOMO and LUMO plots are less evident (Fig. 4): perhaps the only effect worth of mentioning is a slight HOMO extension to C_6H_5 substituents in dispersion-corrected calculations as compared to pure PBE functional.

4. CONCLUSIONS

Evaluation of the performance of dispersion-corrected DFT functionals incorporated into DMol3 module in the calculations on noncovalent H_2TPP-C_{60} complex should be based on both ΔE binding energies and the shortest intermolecular contacts $N_{H_2TPP \cdots C_{60}}$. The binding energy values closely matching the best estimates reported by other research groups^{13,14} are -25.5 and -25.2 kcal/mol calculated with PBE GGA functional and Grimme dispersion correction, in conjunction with DNP basis set versions 3.5 and 4.4, respectively. TS-corrected PBE calculations yield weaker binding (-19.5 and -16.1 kcal/mol for the basis set versions 3.5 and 4.4, respectively), whereas OBS-corrected PW91 functional predicts much stronger association (-43.1 and -42.6 kcal/mol, respectively).

The values for closest contacts $N_{H_2TPP \cdots C_{60}}$, which are systematically overestimated by pure GGA functionals,^{15–19}

can be dramatically improved by applying Grimme or TS dispersion correction to PBE functional, and OBS correction to PW91. All the resulting calculated $N_{H_2TPP \cdots C_{60}}$ separations match very well the corresponding experimental distances of about 3.0 \AA ,¹⁰ of which the best results are obtained with Grimme-corrected PBE and OBS-corrected PW91.

Therefore, one can suggest that of GGA and LDA functionals available in DMol3 module, PBE functional along with Grimme dispersion correction can be employed as the most precise computational methodology for theoretical studies of the interactions of porphyrin-like compounds with larger carbon nanoclusters such as carbon nanotubes and graphene.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM; grant DGAPA-IN101313) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT, grant 127299) is greatly appreciated. Laura Verónica Henao-Holguín is indebted to the Doctorate Program in Chemical Sciences of UNAM and CONACyT for a Ph.D. fellowship.

References

1. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990).
2. B. Delley, *J. Phys. Chem.* 100, 6107 (1996).
3. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 113, 7756 (2000).
4. B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, and D. Post, *Phys. Rev. B* 27, 2132 (1983).
5. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, P. Santiago, and I. Puente-Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1530 (2007).
6. V. A. Basiuk and M. Bassiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 259 (2008).
7. V. A. Basiuk, F. F. Contreras-Torres, M. Bassiuk, and E. V. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 1383 (2009).
8. M. Bassiuk, E. Álvarez-Zauco, and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 5457 (2011).
9. M. Bassiuk, V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, E. Álvarez-Zauco, M. Martínez-Herrera, A. Rojas-Aguilar, and I. Puente-Lee, *Appl. Surf. Sci.* 275, 168 (2013).
10. D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, E. I. Yudanov, N. V. Drichko, Y. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.* 7, 2605 (2001).
11. P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 10487 (1999).
12. Y. B. Wang and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6072 (2003).
13. Y. Jung and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2831 (2006).
14. M.-S. Liao, J. D. Watts, and M.-J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 4365 (2009).
15. Y. Kolokoltsev, O. Amelines-Sarria, T. Yu. Gromovoy, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 1095 (2010).
16. O. Amelines-Sarria, Y. Kolokoltsev, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 1996 (2010).
17. V. A. Basiuk, O. Amelines-Sarria, and Y. Kolokoltsev, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7, 2322 (2010).
18. V. A. Basiuk, Y. Kolokoltsev, and O. Amelines-Sarria, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 5519 (2011).

19. V. A. Basiuk and L. V. Henao-Holguín, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 10, 1266 (2013).
20. F. Ortmann, F. Bechstedt, and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B* 73, 205101 (2006).
21. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
22. A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 102, 073005 (2009).
23. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27, 1787 (2006).
24. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
25. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
26. B. Delley, *J. Phys. Chem. A* 110, 13632 (2006).
27. J. Xiao and M. E. Meyerhoff, *J. Chromatogr. A* 715, 19 (1995).

Received: 12 May 2013. Accepted: 29 May 2013.

Interaction of a Ni(II) tetraazaannulene complex with elongated fullerenes as simple models for carbon nanotubes

Laura Verónica Henao-Holguín¹ · Vladimir A. Basiuk¹

Received: 27 November 2014 / Accepted: 4 May 2015 / Published online: 20 May 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Nickel(II) complex of 5,14-dihydro-6,8,15,17-tetramethyldibenzo[*b,i*][1,4,8,11] tetraazacyclotetradecine (NiTMTAA), which can be employed for noncovalent functionalization of carbon nanotubes (CNTs), represents a more complex and interesting case in terms of structure of the resulting nanohybrids, as compared to the related materials functionalized with porphyrins and phthalocyanines. Due to its saddle shape, the NiTMTAA molecule adsorbed can adopt different, energetically non-equivalent orientations with respect to CNT, depending on whether CH₃ or C₆H₄ groups contact the latter. The main goal of the present work was to provide information on the interactions of NiTMTAA with simple single-walled CNT (SWNT) models accessible for dispersion-corrected DFT calculations. For reasons of comparison, we employed three such functionals: M06-2X and LC-BLYP as implemented in Gaussian 09 package, and PBE-G as implemented in Materials Studio 6.0. In order to roughly estimate the effect of nanotube chirality on the interaction strength, we considered two short closed-end SWNT models (also referred to as ‘elongated fullerenes’), one armchair and one zigzag, derived from C₆₀ and C₈₀ hemispheres. In addition, we calculated similar complexes with C₆₀, as well as I_h and D_{5h} isomers of C₈₀. The results were analyzed in terms of optimized geometries, formation energies, HOMO-LUMO gap energies, and intermolecular separations.

Keywords Tetraazaannulene · Ni(II) complex · Fullerenes · Spherical · Elongated · Density functional theory

Introduction

The noncovalent functionalization of carbon nanotubes (CNTs) with aromatic polyazamacrocyclic compounds, usually represented by porphyrins, phthalocyanines, and their transition metal complexes, is a subject of significant research effort with an emphasis on photovoltaic applications [1–16]. This widely employed functionalization technique is based on noncovalent (first of all π - π) interactions between the interacting components. It was shown to be particularly attractive due to preserving the intrinsic electronic structure of CNTs and allowing for combining unique properties of both macrocyclic compound and carbon nanomaterial.

In addition to commonly explored porphyrins and phthalocyanines, also well known but less studied (in the context of carbon nanohybrid materials) are tetraazamacrocyclic compounds exhibiting rather similar optical and electronic properties, which belong to the family of tetraaza[14]annulenes including both free ligands and their transition metal complexes [17–26]. As considered *per se*, these compounds exhibit a wide spectrum of interesting and potentially useful properties [27–29], being able to act as DNA/RNA binding agents [30–32], catalase mimics [33], conducting materials [34–39], chiral receptors [40], gas sensors [41–43], and electrocatalysts [44–46]. The catalytic characteristics of tetraazaannulenes can be considerably enhanced by means of fabricating their composites with inorganic materials [47–50]. This possibility was demonstrated by the Ni(II) and Mn(III) tetraaza[14]annulene encapsulation in porous Vycor glass for the reductive dehalogenation of alkyl halides [47], by supporting the Cu(II) and Pd(II) complexes on glassy carbon electrodes for

✉ Vladimir A. Basiuk
basiuk@nucleares.unam.mx

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

the oxidation of *p*-X styrene (X=OCH₃, CH₃, H, F, Cl) [48] and sulfur(IV) species [49], as well as encapsulating Cu(II) tetraaza[14]annulene within the nanocavity pores of zeolite-Y for liquid phase oxidation of benzyl alcohol [50].

While some tetraaza[14]annulenes were shown to form host–guest compounds with fullerenes [51], until now the possibility of their use for the preparation of donor-acceptor nanocarbon hybrid materials was studied very scarcely in the context of carbon nanotube [52–54] and, most recently, graphene functionalization [55]. In turn, the noncovalent functionalization of CNTs with tetraaza[14]annulenes and their transition metal complexes was treated by means of both experimental [52, 53] and theoretical techniques, including molecular mechanics [53] and density functional theory (DFT) [52, 54]. The experimental (as well as most theoretical) studies were focused on the use of nickel(II) complex of 5,14-dihydro-6,8,15,17-tetramethyldibenzo[*b*,*i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine (also referred to as Ni(II) complex of 6,8,15,17-tetramethyldibenzo[*b*,*i*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulene, Ni(II) complex of 6,8,15,17-tetramethyldibenzo[*b*,*i*][1,4,8,11]-tetraazacyclotetradeca-2,4,7,9,12,14-hexaene, or NiTMTAA for simplicity). It is one of the most easily synthesized and widely studied transition metal complexes of tetraaza[14]annulenes. In the context of noncovalent functionalization of CNTs [52–54] and graphene [55], it represents a more complex and interesting case in terms of structure of the resulting nanohybrids, as compared to the related materials functionalized with porphyrins and phthalocyanines. The reason is that the geometry of NiTMTAA molecule, unlike that of most porphyrin and phthalocyanine species, is not flat, but saddle-shaped due to mutual steric hindrance between four methyl and two benzo substituents. As a result, the NiTMTAA molecule adsorbed can adopt different, energetically non-equivalent orientations with respect to the surface of carbon nanomaterial, depending on whether CH₃ or C₆H₄ groups contact the latter. In turn, the nanotube topography is more complex than that of two-dimensional graphene sheet, giving rise to a larger number of possible adsorption complexes.

While detailed knowledge of the molecular structure of nanohybrids is a key to the fabrication of novel materials with desirable properties, the case of NiTMTAA–CNT complexes is far too complicated in this regard, where no experimental technique available at present is capable of providing relevant information. That is why we systematically appeal to theoretical calculations [52–55]. In particular, to give an insight to the structure of noncovalent hybrids of NiTMTAA with CNTs, in the previous study [52] we performed a series of DFT calculations looking for the most preferable orientations of NiTMTAA molecule with respect to simple armchair and zigzag models of single-walled CNTs (SWNTs). By analyzing

different (six in total) possible tetraazaannulene orientations for each nanotube model, we found some energetic preferences for NiTMTAA–SWNT complex formation. Nevertheless, both functionals employed for calculations, namely PW91 general gradient approximation (GGA) and VWN local density approximation (LDA), lacked any dispersion correction, which is crucial for the description of noncovalently bonded complexes, especially those including extended π – π systems.

The main goal of the present work was to provide more reliable information on the interactions of NiTMTAA with simple SWNT models accessible for dispersion-corrected DFT calculations. For reasons of comparison, we employed three such functionals implemented in two different program packages. In order to roughly estimate the effect of nanotube chirality on the interaction strength, we considered two short closed-end SWNT models, one armchair and one zigzag, derived from C₆₀ and C₈₀ fullerenes; the resulting carbon nanoclusters are also referred to as ‘elongated fullerenes’. In addition, for comparison, we calculated similar complexes with C₆₀ and two isomers of C₈₀, with *I_h* (spherical) and *D_{5h}* symmetry (elongated, derived from C₆₀).

Methods

The DFT results were obtained by using Gaussian 09 package [56] and DMol³ numerical-based density-functional module implemented in the Materials Studio 6.0 software package from Accelrys Inc. [57–60]. The calculations within Gaussian 09 package were performed employing long-range dispersion-corrected GGA correlation functional LC-BLYP [61–63] and hybrid meta exchange-correlation functional M06-2X [64]. Both DFT functionals were used in conjunction with the LANL2MB [65–67] basis set.

Within DMol³ module, we employed PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof correlation) [68] functional with Grimme [69] dispersion correction. Full geometry optimization and calculation of electronic parameters was performed by using the quality and convergence criteria set to ‘fine’. All-electron core treatment and Fermi orbital occupancy (no thermal smearing) were employed in all cases. The global orbital cutoff value was 4.5 Å, defined by the presence of nickel atom in the macrocycle. All the calculations were run in conjunction with the double numerical basis set DNP, which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms, as well as a polarization *p*-function added on all H atoms. The version 4.4 of DNP basis file was used. The present choice of PBE calculation parameters was based on our previous analysis of optimized geometries in a similar noncovalently bonded system *meso*-tetraphenylporphine–C₆₀ [70], where we tested different functionals and types of dispersion correction.

In all computations, the energies of complex formation $\Delta E_{\text{NiTMTAA}+\text{F}}$ (ΔE hereafter) were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{\text{NiTMTAA}+\text{F}} = E_{\text{NiTMTAA}+\text{F}} - (E_{\text{F}} + E_{\text{NiTMTAA}})$$

where E_i is the corresponding absolute energy, and F is fullerene (elongated or spherical).

Results and discussion

The armchair and zigzag closed-cap SWNT models (A and Z, respectively) used for DFT calculations are essentially elongated fullerenes. They are derived from spherical fullerenes C_{60} and C_{80} to form armchair (5,5) and zigzag (10,0) SWNTs, which are composed of 120 and 140 carbon atoms, respectively (Fig. 1). In this way, the size of both nanotube models is sufficient to accommodate one molecule of NiTMTAA: namely, the macrocycle fits the nanotube part with cylindrical curvature and does not extend to the spherical cap.

Six possible orientations of the macrocycle were studied with respect to each SWNT model, the same as the ones described in our previous report [52]. In three of them, four methyl groups NiTMTAA are oriented to the nanotube model; in the other three, two benzo substituents of the tetraazaannulene contact the nanotube. This is explained in Fig. 1, which shows the complex geometries optimized with M06-2X and PBE-G functionals for both armchair and zigzag SWNT models, along with their respective notations. The geometries obtained with LC-BLYP functional are very similar to those calculated with M06-2X; for this reason, only the latter are presented in Fig. 1. As could be expected, in most complexes the interaction between NiTMTAA and nanotube model is noncovalent. The exception is geometry of the Z-t-m complex as calculated with M06-2X and LC-BLYP functionals, in which a new C-C covalent bond spontaneously forms. One carbon atom forming this bond belongs to the pentagon of the nanotube tip, and another one is the γ -C atom of NiTMTAA (that is, the one belonging to CH bridge between two C-CH₃ groups). The bond length is 1.607 and 1.591 Å, as calculated with M06-2X and LC-BLYP.

Fig. 1 Geometries of NiTMTAA complexes with armchair (A) and zigzag (Z) SWNT models, optimized with M06-2X and PBE-G functionals. “m” and “p” denote methyl and *o*-phenylene groups, respectively; “)” means that NiTMTAA contacts the nanotube sidewall by embracing it; “⊥” means NiTMTAA contact along the sidewall, turned by 90° with respect to the embracing orientation, and “t” means over-the-tip position. The geometries obtained with LC-BLYP functional are very similar to those calculated with M06-2X, and therefore are not presented here

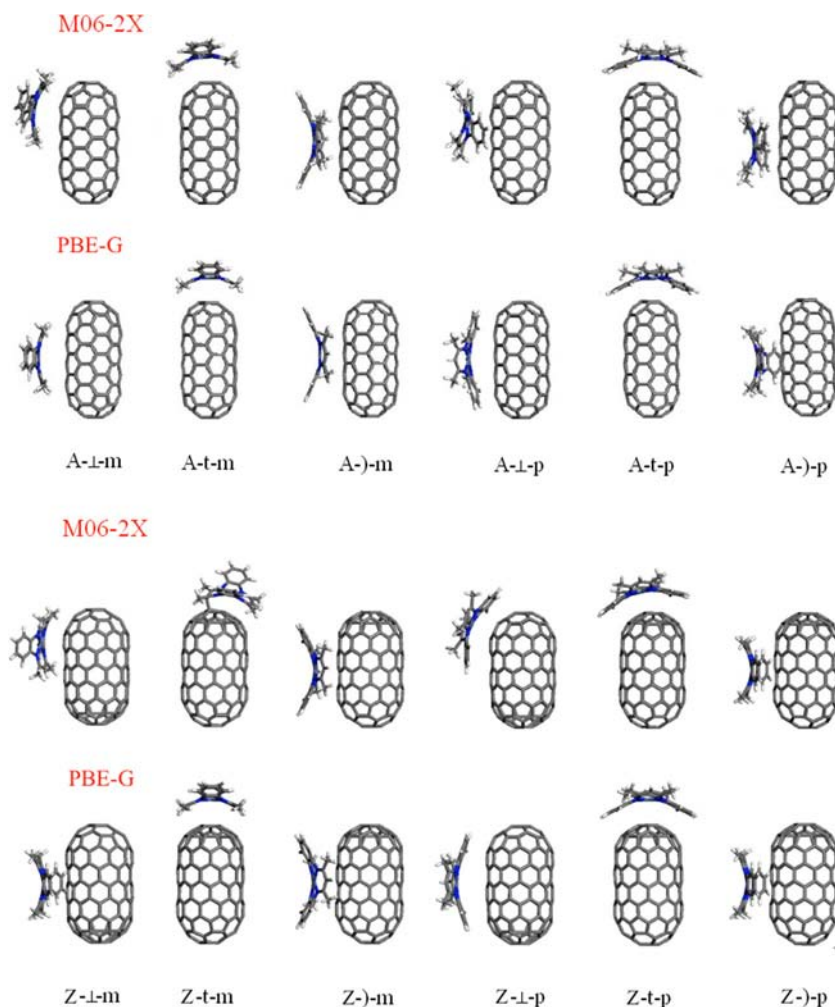


Table 1 lists total energies for A, Z, NiTMTAA and their complexes, formation energies ΔE , HOMO-LUMO gap energies and the shortest C \cdots H, C \cdots N and C \cdots Ni distances between NiTMTAA and SWNT model, obtained by using the three dispersion-corrected functionals. In M06-2X calculations, the formation energies for noncovalent NiTMTAA-SWNT complexes vary within about 6.3 kcal mol $^{-1}$, where the stability increases from Z- \perp -m (-12.37 kcal mol $^{-1}$) to A-)-p complex (-18.62 kcal mol $^{-1}$). In some regards, LC-BLYP results are similar to those obtained with the Truhlar's functional. The range of ΔE values for the noncovalently bonded complexes is about 5.4 kcal mol $^{-1}$, where the stability increases from Z- \perp -m (-8.12 kcal mol $^{-1}$) to A-)-p complex (-13.55 kcal mol $^{-1}$). The A-)-p complex (ΔE of -13.49 kcal mol $^{-1}$) is only insignificantly weaker than the latter, by 0.06 kcal mol $^{-1}$. Therefore, one can say that the general trend is that the 'embracing' contact of *o*-phenylene rings of NiTMTAA with SWNT, as observed in Z-)-p and A-)-p, gives rise to stronger complexation enhanced due to π - π interactions.

The results obtained with PBE-G functional are notably different. To begin with, no covalent C-C bond formation was observed for Z-t-m orientation. The formation energies decrease (that is, bonding strength increases) from -14.79 (for A-)-p) to -40.43 kcal mol $^{-1}$ (for Z-)-m). As a whole, Z complexes are much stronger than A complexes: while for the former the range of ΔE values is from -24.34 (for Z-)-p) to -40.43 kcal mol $^{-1}$ (for Z-)-m), for the latter it is from -14.79 (for A-)-p) to -31.06 kcal mol $^{-1}$ (for A-)-m). A-)-p and Z-)-p orientations are not the most energetically favored ones (ΔE of -30.53 and -40.36 kcal mol $^{-1}$), nevertheless, they are immediately next to the strongest complexes A-)-m and Z-)-m, with a difference in formation energy of 0.53 and 0.07 kcal mol $^{-1}$, respectively.

The closest contacts between tetraazaannulene molecule and nanotube model are not necessarily found in the strongest complexes (Table 1). In the case of C \cdots H contacts, the shortest distances are actually found among the least stable complexes with the \perp -m orientation: in particular, in Z-)-m as calculated with M06-2X and LC-BLYP (2.563 and 2.589 Å, respectively) and in A-)-m optimized with PBE-G (2.586 Å). This is a logical result, since it is the methyl groups which are turned toward the carbon nanocluster. On the other hand, the contact of N and Ni atoms at the macrocycle center can be facilitated when complexation takes place at: (a) the nanotube site with the highest curvature, that is, at the tip; and (b) the *o*-phenylene side of NiTMTAA. Indeed, two shortest C \cdots N distances of 3.118 and 3.295 Å were found in A-t-p (as calculated with M06-2X) and Z-t-p (LC-BLYP), respectively, whereas the third one of 3.095 Å, in A-)-p optimized with PBE-G. Two shortest C \cdots Ni distances of 2.814 and 3.070 Å were found in Z-t-p complex as calculated with M06-2X and LC-BLYP; the third one of 2.954 Å, again in A-)-p structure optimized with PBE-G.

The values of HOMO-LUMO gap energy (Table 1), calculated with M06-2X and LC-BLYP functionals, for A nanotube model and its complexes with NiTMTAA are considerably (by >1 eV) larger than the values for their Z counterparts. In most cases, the band gap is lower for the complexes (including the covalent adduct Z-t-m optimized with LC-BLYP), which can be explained by partial transfer of electron density from tetraazaannulene to carbon nanocluster. In addition, for the values calculated with M06-2X, one can see that larger HOMO-LUMO gap energies are associated with stronger complexation (higher absolute values of ΔE); the data obtained with LC-BLYP and PBE-G functionals do not exhibit such a trend. Furthermore, all the gap values computed with PBE-G are unrealistically low, most of them being smaller than 0.3 eV.

For the HOMO and LUMO plots (Figs. 2 and 3), there are some differences depending on the functional employed. In the complexes with A model (Fig. 2), for all functionals, HOMO is located on NiTMTAA (which is electrophilic component), whereas LUMO is located mainly on nanotube. At the same time, in the case of PBE-G, minor LUMO lobes can be found also on NiTMTAA, particularly on Ni atom. For the noncovalent Z complexes, the HOMO plots calculated with M06-2X (Fig. 3) and LC-BLYP are found mostly on NiTMTAA, with a variable contribution of the lobes at nanotube (most visible for Z-t-p). As regards the covalently bonded Z-t-m, HOMO lobes shift completely to nanotube; furthermore, they turn to be localized at the opposite tip of the latter. LUMO orbitals for all Z complexes behave more uniformly, and are found almost completely on the nanotube component, regardless of whether the complex is noncovalent or covalent: two visible exceptions are Z-)-m and Z-t-p, in which small LUMO lobes extend to the nitrogen atoms of NiTMTAA. For the plots calculated with PBE-G, in contrast with A model (Fig. 2), HOMO tends to concentrate on the caps, with three cases of Z-)-m, Z-)-m and Z-)-p where this orbital extends to a similar degree to the macrocyclic component. LUMO is distributed totally on the nanotube atoms.

The phenomenon of spontaneous formation of a new C-C bond between NiTMTAA and the tip of Z model, found in the geometry optimization of Z-t-m, performed with Gaussian functionals M06-2X and LC-BLYP, deserves special attention. This bond forms between a carbon atom of the five-membered ring at nanotube tip (5,6 junction) and the γ -C atom bridging two C-CH $_3$ groups of NiTMTAA. The reaction is highly exothermic: the values of formation energy ΔE are -64.73 and -70.46 kcal mol $^{-1}$, as calculated with M06-2X and LC-BLYP, respectively (Table 1). While one cannot exclude a possibility of computational artifact, a rational explanation can be offered as well. On one hand, pentagonal defects responsible for spherical curvature and kinks of pristine multi-walled CNTs were found experimentally to react with amines [71, 72] and thiols [73, 74] likewise pyracylene units of fullerene C $_{60}$

Table 1 Total energies (in Ha) for A, Z, NiTMTAA and their complexes, formation energies ΔE (in kcal mol⁻¹), HOMO-LUMO gap energies (in eV) and the shortest C⋯H, C⋯N and C⋯Ni distances (in Å) between SWNT model and NiTMTAA, calculated by using different

dispersion-corrected functionals. Data sets for each nanotube model are presented in order of increasing stability of SWNT-NiTMTAA complex. The corresponding optimized geometries are shown in Fig. 1

Complex	E_{total} (Ha)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	HOMO-LUMO gap (eV)	C⋯H (Å)	C⋯N (Å)	C⋯Ni (Å)
M06-2X						
NiTMTAA	-1226.790176		5.01			
A	-4517.695086		3.21			
Z	-5270.729955		1.88			
A- \perp -m	-5744.508571	-14.62	2.96	2.734	3.291	3.161
A-t-m	-5744.510604	-15.90	2.99	3.201	3.193	3.169
A-t-p	-5744.511109	-16.22	3.04	3.514	3.118	3.179
A- \perp -p	-5744.511562	-16.50	3.04	2.963	3.197	3.023
A- \rightarrow -m	-5744.512372	-17.01	3.02	2.665	3.288	3.149
A- \rightarrow -p	-5744.514929	-18.62	3.10	2.873	3.201	3.098
Z- \perp -m	-6497.539847	-12.37	1.59	2.563	3.420	3.438
Z- \perp -p	-6497.546411	-16.49	1.63	3.240	3.262	3.107
Z- \rightarrow -m	-6497.546575	-16.59	1.68	2.829	3.246	3.163
Z-t-p	-6497.548588	-17.86	1.71	3.397	3.148	2.814
Z- \rightarrow -p	-6497.549202	-18.24	1.75	3.109	3.212	3.048
Z-t-m ^a	-6497.623289	-64.73	2.09	2.592	3.230	2.768
LC-BLYP						
NiTMTAA	-1223.209816		7.85			
A	-4502.585867		5.42			
Z	-5253.078236		4.03			
A-t-m	-5725.814166	-11.60	5.38	3.125	3.303	3.240
A- \perp -m	-5725.814618	-11.89	5.40	2.778	3.371	3.637
A-t-p	-5725.814838	-12.02	5.43	3.599	3.319	3.318
A- \rightarrow -m	-5725.817063	-13.42	5.40	2.737	3.482	3.349
A- \rightarrow -p	-5725.817173	-13.49	5.42	2.958	3.375	3.244
A- \perp -p	-5725.817265	-13.55	5.41	3.102	3.299	3.262
Z- \perp -m	-6476.30098	-8.12	3.74	2.589	3.578	3.624
Z- \perp -p	-6476.307709	-12.34	3.93	3.200	3.356	3.214
Z-t-p	-6476.308304	-12.71	3.90	3.443	3.295	3.070
Z- \rightarrow -m	-6476.308434	-12.79	3.92	2.909	3.412	3.362
Z- \rightarrow -p	-6476.309383	-13.39	3.76	3.151	3.342	3.221
Z-t-m ^b	-6476.400343	-70.46	3.91	2.561	3.308	2.840
PBE-G						
NiTMTAA	-2577.986473		0.75			
A	-4569.215405		0.64			
Z	-5330.901926		0.31			
A- \perp -p	-7147.225457	-14.79	0.27	3.088	3.823	3.659
A- \perp -m	-7147.228373	-16.62	0.21	2.586	3.733	3.775
A-t-m	-7147.229767	-17.49	0.27	3.101	3.221	3.334
A-t-p	-7147.233328	-19.72	0.36	3.603	3.220	3.000
A- \rightarrow -p	-7147.250552	-30.53	0.20	3.037	3.095	2.954
A- \rightarrow -m	-7147.25141	-31.06	0.29	2.592	3.220	3.137
Z- \perp -p	-7908.927182	-24.34	0.28	2.904	3.986	3.961
Z-t-m	-7908.928036	-24.87	0.26	2.964	3.299	3.461
Z-t-p	-7908.933561	-28.33	0.27	3.287	3.150	3.252
Z- \rightarrow -m	-7908.947135	-36.85	0.25	2.772	3.247	3.159

Table 1 (continued)

Complex	E_{total} (Ha)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	HOMO-LUMO gap (eV)	C⋯H (Å)	C⋯N (Å)	C⋯Ni (Å)
Z-)p	-7908.952734	-40.36	0.25	2.897	3.174	3.041
Z-⊥-m	-7908.952836	-40.43	0.24	2.927	3.129	3.079

^{a,b} In these complexes, spontaneous formation of C-C covalent bond was observed, whose length is: ^a 1.607 and ^b 1.591 Å

react with amines. On the other hand, reactivity of the γ -C atom of transition metal complexes of TMTAA in similar addition processes was also extensively explored (see [75] and references therein).

Since (10,0) Z nanotube model employed has closed caps derived from C₈₀ I_h fullerene hemisphere, the most direct insight would be provided from experimental verification of the feasibility of reaction between NiTMTAA and this C₈₀ isomer. Unfortunately, unlike fullerenes C₆₀ and C₇₀, C₈₀ is not easily synthesized and purified, or commercially available. Under such circumstances, the most relevant solution we found was to perform a similar series of comparative calculations on NiTMTAA interacting with C₆₀, C₈₀ I_h, and C₈₀ D_{5h} (which is an elongated fullerene capped with C₆₀ hemispheres). For both C₈₀ isomers, the calculations were spin-unrestricted, since these fullerenes are considered open-shell carbon nanoclusters [76]. The optimized geometries are presented in Fig. 4, and the corresponding numerical data are listed in Table 2. As we expected, the interaction of

NiTMTAA with C₆₀ and C₈₀ D_{5h} remained noncovalent and did not generate any C-C bond between tetraazaannulene system and fullerene cage. On the other hand, isomeric C₈₀ I_h, from which (10,0) Z model is derived, produced the covalent bond with NiTMTAA only in the calculations with M06-2X functional. The resulting formation energy is ΔE -58.92 kcal mol⁻¹, and the bond length is 1.612 Å, which is close to the value obtained for NiTMTAA addition to Z nanotube model. It is likely that the reaction does have an activation barrier, but it is very low and cannot be ‘seen’ by some functionals (by M06-2X in our particular case). Transition state calculations would be necessary to provide a direct answer, however they are prohibitive due to a large molecular size of NiTMTAA–fullerene complexes.

Regarding noncovalent complexes, the contribution of π - π interactions manifests itself in all cases. The ΔE values are always lower for “p” than for “m” orientation, to a different degree, depending on the functional employed: this difference is usually less than 1 kcal mol⁻¹ for M06-2X and LC-BLYP,

Fig. 2 HOMO and LUMO orbitals (isosurfaces at 0.03 a.u.) for NiTMTAA complexes with A nanotube model, as calculated with M06-2X and PBE-G functional. The plots obtained with LC-BLYP functional are very similar to those calculated with M06-2X, and therefore are not presented here

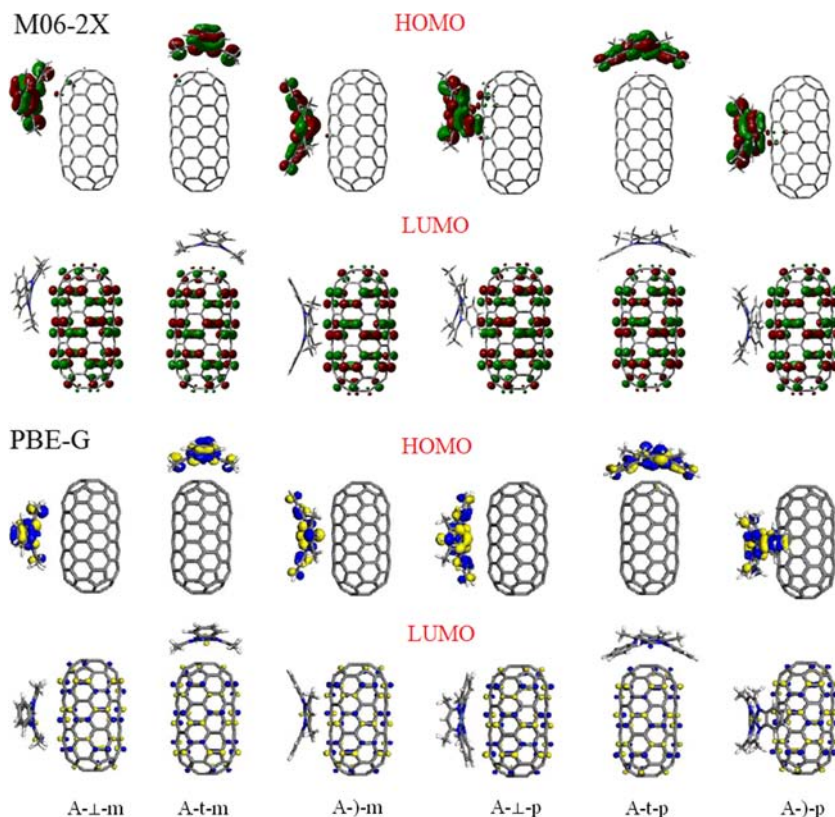


Fig. 3 HOMO and LUMO orbitals (isosurfaces at 0.03 a.u.) for NiTMTAA complexes with Z nanotube model, as calculated with M06-2X and PBE-G functional. The plots obtained with LC-BLYP functional are similar to those calculated with M06-2X, and therefore are not presented here

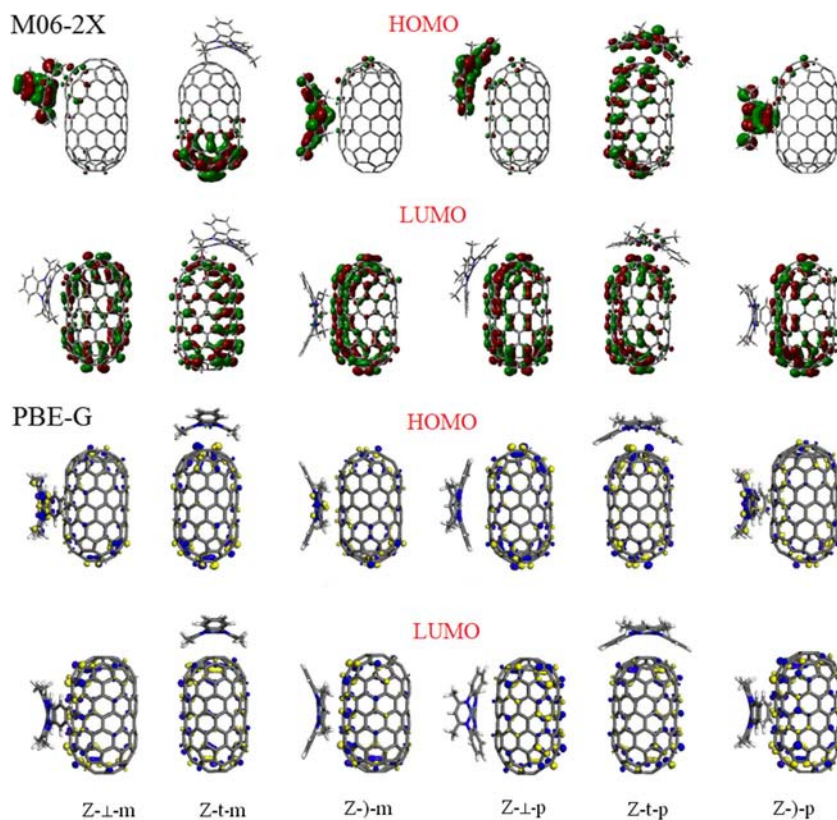


Fig. 4 Geometries optimized with M06-2X and PBE-G functionals for C_{60} , $C_{80} (I_h)$, and $C_{80} (D_{5h})$ complexes with NiTMTAA. For spherical C_{60} , $C_{80} (I_h)$, “-m” and “-p” means that methyl and *o*-phenylene groups, respectively, contacted the fullerene cage. For elongated $C_{80} (D_{5h})$, “-t-m” and “-t-p” means that methyl and *o*-phenylene groups, respectively, contacted the tip

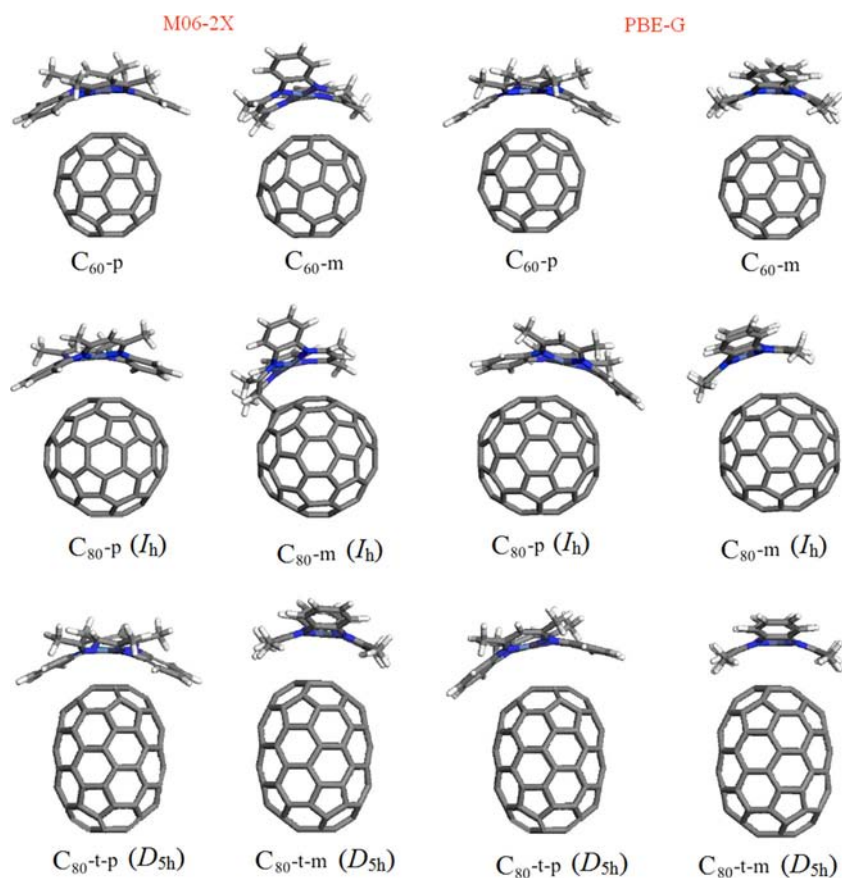


Table 2 Total energies (in Ha) for C₆₀, C₈₀ (*I_h* and *D_{5h}*), NiTMTAA and their complexes, formation energies ΔE (in kcal mol⁻¹), HOMO-LUMO gap energies (in eV) and the shortest C⋯H, C⋯N and C⋯Ni distances (in Å) between fullerene and NiTMTAA, calculated by using different dispersion-corrected functionals. The corresponding optimized geometries are shown in Fig. 4

Complex	E_{total} (Ha)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	HOMO-LUMO gap (eV)	C⋯H (Å)	C⋯N (Å)	C⋯Ni (Å)
M06-2X						
NiTMTAA	-1226.790176		5.02			
C ₆₀	-2258.572885		5.26			
C ₈₀ (<i>I_h</i>)	-3011.480671		2.08			
C ₈₀ (<i>D_{5h}</i>)	-3011.596108		2.89			
C ₆₀ -p	-3485.389299	-16.46	3.75	3.618	3.221	3.071
C ₆₀ -m	-3485.388971	-16.26	3.71	3.106	3.232	3.000
C ₈₀ -p (<i>I_h</i>)	-4238.299412	-17.92	1.77	3.590	3.184	3.050
C ₈₀ -m (<i>I_h</i>) ^a	-4238.364746	-58.92	2.21	2.634	2.984	2.795
C ₈₀ -t-p (<i>D_{5h}</i>)	-4238.412294	-16.32	2.70	2.858	2.325	2.570
C ₈₀ -t-m (<i>D_{5h}</i>)	-4238.411264	-15.67	2.61	3.216	3.213	3.239
LC-BLYP						
NiTMTAA	-1223.209816		7.84			
C ₆₀	-2251.013866		7.86			
C ₈₀ (<i>I_h</i>)	-3001.365312		4.54			
C ₈₀ (<i>D_{5h}</i>)	-3001.517535		5.15			
C ₆₀ -p	-3474.242916	-12.07	6.30	3.690	3.369	3.232
C ₆₀ -m	-3474.241914	-11.44	6.20	2.182	2.079	2.400
C ₈₀ -p (<i>I_h</i>)	-4224.596422	-13.36	4.10	3.479	3.288	3.040
C ₈₀ -m (<i>I_h</i>)	-4224.594188	-11.95	3.95	2.933	3.358	3.233
C ₈₀ -t-p (<i>D_{5h}</i>)	-4224.746860	-12.24	5.10	3.650	3.333	3.284
C ₈₀ -t-m (<i>D_{5h}</i>)	-4224.745953	-11.67	5.01	2.391	2.428	2.696
PBE-G						
NiTMTAA	-2577.986473		1.55			
C ₆₀	-2284.369724		1.66			
C ₈₀ (<i>I_h</i>)	-3045.950989		0.07			
C ₈₀ (<i>D_{5h}</i>)	-3045.971155		0.10			
C ₆₀ -p	-4862.390196	-21.33	0.57	3.446	3.132	2.928
C ₆₀ -m	-4862.383063	-16.86	0.43	3.091	3.159	3.287
C ₈₀ -p (<i>I_h</i>)	-5623.991659	-34.01	0.07	3.153	3.080	2.497
C ₈₀ -m (<i>I_h</i>)	-5623.986458	-30.74	0.14	2.927	3.240	2.924
C ₈₀ -t-p (<i>D_{5h}</i>)	-5623.997396	-24.95	0.13	3.261	3.136	2.766
C ₈₀ -t-m (<i>D_{5h}</i>)	-5623.988875	-19.61	0.15	2.996	3.098	3.229

^a In this complex, spontaneous formation of C-C covalent bond was observed, whose length is 1.612 Å

but increases to more than 5 kcal mol⁻¹ for PBE-G. Another manifestation of the importance of π - π bonding is that due to lower spherical curvature and correspondingly more extended surface contact area available for interaction with NiTMTAA, its complexes with C₈₀ *I_h* are notably stronger than their counterparts with C₆₀ and C₈₀ *D_{5h}*: this is especially evident for ΔE values obtained with PBE-G functional.

Close contacts between NiTMTAA, on one hand, and C₆₀, C₈₀ *I_h*, and C₈₀ *D_{5h}*, on the other hand, in most cases match the corresponding values for noncovalent tetraazaannulene complexes with A and Z (Table 1). At the same time, there are

three complexes for which the intermolecular separations turned out to be much shorter than one could expect: these are C₈₀-t-p (*D_{5h}*), C₆₀-m and C₈₀-t-m (*D_{5h}*), as calculated by M06-2X, LC-BLYP, and PBE-G, respectively. In the second, the shortest C⋯H, C⋯N and C⋯Ni distances are especially reduced: to 2.182, 2.079, and 2.400 Å, respectively. It would be logical to correlate very close intermolecular approaches with stronger binding, however the formation energies ΔE obtained for these complexes are actually higher for C₆₀-m and C₈₀-t-m (*D_{5h}*) than for their 'isomers' C₆₀-p and C₈₀-t-p (*D_{5h}*).

When analyzing the calculated HOMO-LUMO gap energies, one can see that higher gap values are associated with stronger binding, though the difference for isomeric complexes with each fullerene are insignificant, usually of the order of 0.1 eV or less. Naturally, covalent adduct C_{80} -m (I_h) is an exception, but even in this case the gap energy is less than by 0.5 eV higher than the value obtained for isomeric noncovalent complex C_{80} -p (I_h).

Conclusions

The calculation results depend on the DFT functional employed, and the most important of them can be summarized as follows.

The geometries obtained with M06-2X and LC-BLYP functional are very similar. In most complexes, the interaction between NiTMTAA and nanotube model is noncovalent. The exception is the geometry of Z-t-m complex, in which a new C-C covalent bond spontaneously forms: one carbon atom forming this bond belongs to the pentagon of the nanotube tip, and another one is the γ -C atom of NiTMTAA (that is, the one belonging to CH bridge between two C-CH₃ groups). The bond length is 1.607 (M06-2X) and 1.591 Å (LC-BLYP). In an attempt to explain this phenomenon, we performed an additional series of calculations with fullerene C_{60} , as well as with I_h and D_{5h} isomers of C_{80} . In the case of C_{80} I_h , from which (10,0) Z model is derived, we found again the spontaneous formation of covalent bond with NiTMTAA, but only in the calculations with M06-2X functional. Apparently, the possibility of addition has to do, on one hand, with the reactivity of pentagonal defects responsible for spherical curvature and kinks of pristine nanotubes (likewise the known reaction of pyracylene units of C_{60} with amines), and on the other hand, with the reported reactivity of the γ -C atom of transition metal complexes of TMTAA. In the case of PBE-G calculations, all the complexes were noncovalent.

In terms of formation energy ΔE , the general trend obtained with M06-2X and LC-BLYP functionals is that the 'embracing' contact of *o*-phenylene rings of NiTMTAA with SWNT, as observed in Z-)p and A-)p, gives rise to stronger complexation enhanced due to π - π interactions. In PBE-G calculations, A-)p and Z-)p orientations were not the most energetically favored ones, nevertheless, they were immediately next to the strongest complexes A-)m and Z- \perp -m, with rather small difference in formation energy. Noteworthy, the closest contacts between tetraazaannulene molecule and nanotube model were not necessarily found in the strongest complexes.

Based on the results obtained, it is difficult to make straightforward recommendations on what calculation method is the most appropriate one for related fullerene and carbon nanotube systems. On one hand, it would be logical to suggest

the hybrid meta exchange-correlation functional M06-2X as the 'best' one, since it is usually considered to be superior to pure GGA PBE and BLYP functionals. On the other hand, there is another important factor to be taken into consideration: the quality of basis set allowing for a reasonable calculation time. When using the Gaussian package, the basis set (LANL2MB) was rather small, but the calculations took a relatively long time interrupted by convergence failures. On the contrary, in DMol³ calculations it was possible to employ the double numerical basis set DNP, with a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms and a polarization *p*-function added on all H atoms; despite this, the calculations were much faster than with Gaussian. Furthermore, due to the quality of spherical atomic orbitals used in the numerically derived basis sets such as DNP, basis set superposition effects are minimized [57]. In general, the DMol³ module is referred to as an efficient computational tool for modeling nanomaterials, and of the three calculation techniques tested here, PBE functional with Grimme dispersion correction in conjunction with DNP basis set has a better prospect to make feasible DFT calculations on substantially larger CNT models in the future. In the end, a valid recommendation of calculation method must be based on the comparison with relevant experimental data, which unfortunately are unavailable for the systems studied.

Acknowledgments Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM; grant DGAPA-IN101313) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT; grant 127299) is greatly appreciated. L. V. H.-H. is indebted to the Doctorate Program in Chemical Sciences of UNAM and CONACyT for a Ph. D. fellowship.

References

- Li H, Zhou B, Lin Y, Gu L, Wang W, Fernando KAS, Kumar S, Allard LF, Sun Y-P (2004) Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc* 126:1014–1015
- Guldi DM, Taieb H, Rahman GMA, Tagmatarchis N, Prato M (2005) Novel photoactive single-walled carbon nanotube-porphyrin polymer wraps: efficient and longlived intracomplex charge separation. *Adv Mater* 17:871–875
- Chen J, Collier CP (2005) Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with water-soluble porphyrins. *J Phys Chem B* 109:7605–7609
- Hasobe T, Fukuzumi S, Kamat PV (2005) Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes. J- and H-aggregates to nanorods. *J Am Chem Soc* 127:11884–11885
- Cheng F, Adronov A (2006) Noncovalent functionalization and solubilization of carbon nanotubes using a conjugated Zn-porphyrin polymer. *Chem Eur J* 12:5053–5059
- Rahman GMA, Guldi DM, Campidelli S, Prato M (2006) Electronically interacting single wall carbon nanotube-porphyrin nanohybrids. *J Mater Chem* 16:62–65
- Cheng F, Zhang S, Adronov A, Echegoyen L, Diederich F (2006) Triply fused Zn(II)-porphyrin oligomers: synthesis, properties, and

- supramolecular interactions with single-walled carbon nanotubes (SWNTs). *Chem Eur J* 12:6062–6070
8. Chitta R, Sandanayaka ASD, Schumacher AL, D'Souza L, Araki Y, D'Souza F, Ito O (2007) Donor-acceptor nanohybrids of zinc naphthalocyanine or zinc porphyrin noncovalently linked to single-wall carbon nanotubes for photoinduced electron transfer. *J Phys Chem C* 111:6947–6955
 9. D'Souza F, Chitta R, Sandanayaka ASD, Subbaiyan NK, D'Souza L, Araki Y, Ito O (2007) Self-assembled single-walled carbon nanotube: zinc-porphyrin hybrids through ammonium ion-crown ether interaction: construction and electron transfer. *Chem Eur J* 13: 8277–8284
 10. Maligaspe E, Sandanayaka ASD, Hasobe T, Ito O, D'Souza F (2010) Sensitive efficiency of photovoltaic cell to band gaps of semi-conductive SWNTs with the supramolecularly attached zinc porphyrin bearing pyrene glues. *J Am Chem Soc* 132:8158–8164
 11. Das SK, Subbaiyan NK, D'Souza F, Sandanayaka ASD, Hasobe T, Ito O (2011) Photoinduced processes of the supramolecularly functionalized semi-conductive SWCNTs with porphyrins via ion-pairing interactions. *Energy Environ Sci* 4:707–716
 12. Sandanayaka ASD, Subbaiyan NK, Chitta R, Maligaspe E, Hasobe T, Ito O, D'Souza F (2011) Diameter-sorted SWCNT-porphyrin and SWCNT-phthalocyanine conjugates for light-energy harvesting. *ChemPhysChem* 12:2266–2273
 13. Basiuk VA, Contreras-Torres FF, Bassioui M, Basiuk EV (2009) Interactions of porphyrins with low-dimensional carbon materials. *J Comput Theor Nanosci* 6:1383–1411
 14. D'Souza F, Ito O (2012) Photosensitized electron transfer processes of nanocarbons applicable to solar cells. *Chem Soc Rev* 41:86–96
 15. Bottari G, Trukhina O, Ince M, Torres T (2012) Towards artificial photosynthesis: supramolecular, donor-acceptor, porphyrin and phthalocyanine/carbon nanostructure ensembles. *Coord Chem Rev* 256:2453–2477
 16. Wang B, Zhou X, Wu Y, Chen Z, He C (2012) Lead phthalocyanine modified carbon nanotubes with enhanced NH₃ sensing performance. *Sensors Actuators B* 171–172:398–404
 17. Tang SC, Holm RH (1975) Synthetic transformations of tetraaza macrocyclic metal complexes. Preparation of the corrinoid and other unsaturated ring systems by oxidative dehydrogenation reactions of nickel(II), copper(II), and cobalt(II) macrocycles. *J Am Chem Soc* 97:3359–3366
 18. Cutler AR, Dolphin D (1976) A mechanistic study of metal template syntheses of dibenzo-tetraaza(14)annulene macrocyclic complexes. *J Coord Chem* 6:59–61
 19. Mühmel G, Breitmayer E (1978) Direct synthesis of metal-free 1,8-dihydro-tetraaza-[14]annulenes utilizing the metal-template effect. *Angew Chem Int Ed Engl* 17:772
 20. Honeybourne CL, Burchill P (1978) Non-template syntheses of complexes with conjugated macrocyclic ligands. *Inorg Synth* 18: 44–49
 21. Weiss MC, Gordon GC, Goedken VL (1979) Reaction of a tetraaza[14]annulene cobalt(III) complex with acetylene. Synthesis and structural characterization of a novel cobalt(III) complex containing a pentadentate macrocyclic ligand with a carbon σ -donor atom. *J Am Chem Soc* 101:857–864
 22. Place DA, Ferrara DP, Harland JJ, Dabrowiak JC (1980) Synthesis and reactivity of a series of [14]azannulenes. *J Heterocycl Chem* 17: 439–443
 23. Cutler AR, Alleyne CS, Dolphin D (1985) Facile template synthesis of nickel(II) complexes of dibenzotetraaza[14]annulenes. *Inorg Chem* 24:2276–2281
 24. Chipperfield JR, Woodward S (1994) Reliable and economical preparation of macrocyclic complexes: synthesis and reactivity of a tetraazaligand for an advanced inorganic laboratory. *J Chem Educ* 71:75
 25. Reddy KH, Reddy MR, Raju KM (1997) Synthesis, characterization, electrochemistry and axial ligation properties of macrocyclic divalent metal complexes of acetylacetonate buckled with different diamines. *Polyhedron* 16:2673–2679
 26. Bell S, Crayston JA, Dines TJ, Ellahi SB, Smith CI (2003) A resonance Raman, surface-enhanced resonance Raman, IR, and ab initio vibrational spectroscopic study of nickel(II) tetraazaannulene complexes. *Inorg Chem* 42:3565–3575
 27. Whyte AM, Shuku Y, Nichol GS, Matsushita MM, Awaga K, Robertson N (2012) Planar Ni(II), Cu(II) and Co(II) tetraaza[14]annulenes: structural, electronic and magnetic properties and application to field effect transistors. *J Mater Chem* 22: 17967–17975
 28. Mountford P (1998) Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry. *Chem Soc Rev* 27:105–116
 29. Gawinkowski S, Eilmes J, Waluk J (2010) Structure, vibrations, and hydrogen bond parameters of dibenzotetraaza[14]annulene. *J Mol Struct* 976:215–225
 30. Pawlica D, Radić-Stojković M, Sieron L, Piantanida I, Eilmes J (2006) Synthesis, crystal structures and the preliminary evaluation of the new dibenzotetraaza[14]annulene-based DNA/RNA binding agents. *Tetrahedron* 62:9156–9165
 31. Radić-Stojković M, Piantanida I, Kralj M, Marjanovic M, Žinić M, Pawlica D, Eilmes J (2007) The dicationic derivatives of DBTAA: interactions with DNA/RNA and antiproliferative effects on human cell lines. *Bioorg Med Chem* 15:1795–1801
 32. Pawlica D, Radić-Stojković M, Dudek L, Piantanida I, Sieron L, Eilmes J (2009) New dicationic derivatives of dibenzotetraaza[14]annulene: tuning DNA-binding properties. *Tetrahedron* 65:3980–3989
 33. Sustmann R, Korth H-G, Kobus D, Baute J, Seiffert K-H, Verheggen E, Bill E, Kirsch M, de Groot H (2007) Fe(III) complexes of 1,4,8,11-tetraaza[14]annulenes as catalase mimics. *Inorg Chem* 46:11416–11430
 34. Lin L-S, Marks TJ, Kannewurf CR, Lyding JW, McClure MS, Ratajack MT, Whang T-C (1980) New class of electrically conductive metallomacrocycles: iodine-doped dihydrodibenzo[b, i][1,4,8, 11]tetraazacyclotetradecine complexes. *J Chem Soc Chem Commun* 20:954–955
 35. Ewen RJ, Honeybourne CL (1982) The electrical conductance of thin films of a new class of organic semiconductor with potential as a detector of electron acceptor gases. *Chem Ind (Lond)* 14:490–491
 36. Honeybourne CL, Ewen RJ (1983) Dark DC conductivity and spectroscopy of clean and gas doped thin films of organic semiconductors. *J Phys Chem Solids* 44:215–223
 37. Hunziker M, Hilt B, Rihs G (1981) Metallic conductivity in metal tetraaza [14]annulene iodides: the crystal structures of dihydrodibenzo-[b, i]-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecinenickel and -palladium iodides. *Helv Chim Acta* 64:82–89
 38. Hunziker M, Loeliger H, Rihs G, Hilt B (1981) Crystal structure and electrical conductivity of nickel 6,13-di(p-tolyl)-5,14-dihydrodibenzo[b, i]-1,4,8,11-tetraaza [14]annulene iodide (Ni(dtdbtaa)I₂·5.8). *Helv Chim Acta* 64:2544–2554
 39. Couves JW, Wright JD (1990) Semiconductivity and photoconductivity studies of metal complexes of 5,14-dihydrodibenzo[b, i][1,4, 8,11]tetra-azacyclotetradecine single crystals. *J Chem Soc Faraday Trans* 86:109–114
 40. Eilmes J, Michalski O, Wozniak K (2001) New chiral receptors based on dibenzotetraaza[14]annulenes. *Inorg Chim Acta* 317: 103–113
 41. Archer PBM, Chadwick AV, Miasik JJ, Tamizi M, Wright JD (1989) Kinetic factors in the response of organometallic semiconductor gas sensors. *Sensors Actuators* 16:379–392

42. Wilson A, Tamizi M, Wright JD (1994) Detection of nitro compounds by organic semiconductor sensors. *Sensors Actuators B* 19: 511–514
43. Slipchenko NI, Udovitsky VG, Orlov VD (2003) Thin films of organic semiconductor for gas sensor development. *Funct Mater* 10:559–564
44. Muena JP, Villagrán M, Costamagna J, Aguirre MJ (2008) Dinaphthotetraaza[14]annulene copper(II) complexes in the electrocatalytic reduction of carbon dioxide and bisulfite anion. *J Coord Chem* 61:479–489
45. Ohms D, Gupta S, Tryk DA, Yeager E, Wiesener K (1990) ESCA and electrochemical studies of chelate-modified carbon materials for cathode oxygen reduction. *Z Phys Chem (Leipzig)* 271:451–459
46. Drew MGB, Jutson NJ, Mitchell PCH, Potter RJ, Thompsett D (1992) Experimental and computer-modelling studies of carbon-supported metal complexes. Part I. Adsorption isotherms of nickel tetraaza[14]annulenes on graphitised carbon: relevance to catalytic electroreduction of dioxygen. *J Mater Chem* 2:817–822
47. Caiut JMA, Nakagaki S, Friedermann GR, Drechsel SM, Zarbin AJG (2004) Nickel(II) and manganese(III) tetraazaannulenes complexes encapsulated in porous Vycor glass (PVG): investigation of catalytic activity. *J Mol Catal A Chem* 222:213–222
48. Kim EH, Kim DI, Lee HS, Na HG, Byun JC, Choi JH, Park YC (2007) Synthesis, structures, electrochemistry and catalytic activities of copper(II) and palladium(II) complexes with asymmetric tetraazacycloannulenes. *Polyhedron* 26:85–92
49. Villagrán M, Muena JP, Ferraudi G, Zagal JH, Costamagna J (2009) Electrochemical reduction of Si(IV) species in aqueous medium by glassy carbon electrodes modified with polymeric copper(II)tetraaza-annulene complexes. *J Coord Chem* 62:141–149
50. Salavati-Niasari M (2006) Host (nanocavity of zeolite-Y)-guest (tetraaza[14]annulene copper(II) complexes) nanocomposite materials: synthesis, characterization and liquid phase oxidation of benzyl alcohol. *J Mol Catal A Chem* 245:192–199
51. Franco JU, Hammons JC, Rios D, Olmstead MM (2010) New tetraazaannulene hosts for fullerenes. *Inorg Chem* 49:5120–5125
52. Basiuk VA, Henao-Holguín LV, Alvarez-Zaucó E, Bassiuk M, Basiuk EV (2013) Gas-phase noncovalent functionalization of carbon nanotubes with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex. *Appl Surf Sci* 270:634–647
53. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) EV, Rybak-Akimova EV, Basiuk VA, Acosta-Najarro D, Saniger JM (2002) Adsorption modification of single-walled carbon nanotubes with tetraazaannulene macrocyclic complexes. *Nano Lett* 2:1249–1252
54. Basiuk VA (2004) Interaction of tetraaza[14]annulenes with single-walled carbon nanotubes: a DFT study. *J Phys Chem B* 108:19990–19994
55. Basiuk EV, Martínez-Herrera M, Álvarez-Zaucó E, Henao-Holguín LV, Puente-Lee I, Basiuk VA (2014) Noncovalent functionalization of graphene with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex. *Dalton Trans* 43:7413–7428
56. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc, Wallingford
57. Delley B (1990) An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J Chem Phys* 92: 508–517
58. Delley B (1996) Fast calculations of electrostatics in crystals and large molecules. *J Phys Chem* 100:6107–6110
59. Delley B (2000) From molecules to solids with the DMol³ approach. *J Chem Phys* 113:7756–7764
60. Delley B, Ellis DE, Freeman AJ, Baerends EJ, Post D (1983) Binding energy and electronic structure of small copper particles. *Phys Rev B* 27:2132–2144
61. Iikura H, Tsuneda T, Yanai T, Hirao K (2001) A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J Chem Phys* 115:3540–3544
62. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098–3100
63. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789
64. Zhao Y, Truhlar DG (2008) The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Accounts* 120:215–241
65. Hay PJ, Wadt WR (1985) *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metals Sc to Hg. *J Chem Phys* 82:270–283
66. Wadt WR, Hay PJ (1985) *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J Chem Phys* 82:284–298
67. Hay PJ, Wadt WR (1985) *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metals K to Au including outermost core orbitals. *J Chem Phys* 82:299–310
68. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77:3865–3568
69. Grimme S (2006) Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem* 27:1787–1799
70. Basiuk VA, Henao-Holguín LV (2014) Dispersion-corrected density functional theory calculations of *meso*-tetraphenylporphine-C₆₀ complex by using DMol3 module. *J Comput Theor Nanosci* 11: 1609–1615
71. Basiuk EV, Monroy-Peláez M, Puente-Lee I, Basiuk VA (2004) Direct solvent-free amination of closed-cap carbon nanotubes: a link to fullerene chemistry. *Nano Lett* 4:863–866
72. Basiuk EV, Basiuk VA, Meza-Laguna V, Contreras-Torres FF, Martínez M, Rojas-Aguilar A, Salerno M, Zavala G, Falqui A, Brescia R (2012) Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: looking for cross-linking effects. *Appl Surf Sci* 259:465–476
73. Zanella R, Basiuk EV, Santiago P, Basiuk VA, Mireles E, Puente-Lee I, Saniger JM (2005) Deposition of gold nanoparticles onto thiol-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 109:16290–16295
74. Basiuk EV, Puente-Lee I, Claudio-Sánchez J-L, Basiuk VA (2006) Solvent-free derivatization of pristine multi-walled carbon nanotubes with dithiols. *Mater Lett* 60:3741–3746
75. Mountford P (1998) Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry. *Chem Soc Rev* 27:105–115
76. Fowler PW, Curl RF, Murrell JN (1993) Systematics of fullerenes and related clusters [and discussion]. *Phil Trans R Soc Lond A* 343: 39–52

Solvent-Free Covalent Functionalization of Fullerene C₆₀ and Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Crown Ethers

Laura V. Henao-Holguín¹, Victor Meza-Laguna¹, Taras Yu. Gromovoy²,
Elena V. Basiuk³, Margarita Rivera⁴, and Vladimir A. Basiuk^{1,*}

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

²*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of the Ukraine,
Gen. Naumova 17, 03164 Kiev, Ukraine*

³*Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito Exterior C. U., 04510, México, D.F., Mexico*

⁴*Instituto de Física, Dpto. Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito Exterior C. U., 04510, México, D.F., Mexico*

The goal of the present work was to test the feasibility of simple, one-step and solvent-free covalent functionalization of pristine multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) and fullerene C₆₀ (as a model system) with amino-substituted crown ethers, namely, 4'-aminobenzo-15-crown-5 and 4'-aminobenzo-18-crown-6. The attachment technique proposed is based on thermal instead of chemical activation, and can be considered as ecologically friendly. The suggested covalent binding mechanism is the nucleophilic addition of amino functionalities of crown ethers to the 6,6 bonds of pyracylene units in the case of C₆₀, and to pentagonal (and probably other) defects of similar nature in the case of pristine MWNTs. The hybrids of crown ethers with MWNTs were characterized by means of scanning and transmission electron microscopy, Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy, as well as thermogravimetric analysis. The functionalized C₆₀ samples were additionally studied by means of ¹³C cross-polarization magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy and laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. The approach proposed allows for a facile preparation of crown ether-functionalized pristine MWNTs without contamination with other chemical reagents, detergents and solvents, which is especially important for a vast variety of nanotube applications ranging from nanoelectronics to nanomedicine.

Keywords: Fullerene C₆₀, Multi-Walled Carbon Nanotubes, Functionalization, Solvent-Free, Aminobenzo-Crown Ethers, Nucleophilic Amine Addition.

1. INTRODUCTION

Chemical functionalization of carbon nanotubes (CNTs), including both single-walled and multi-walled CNTs (SWNTs and MWNTs, respectively) allows to broaden the potential for developing new nanostructures, functional materials and devices, with interesting and promising applications in various fields. The functionalization of MWNTs with covalently bonded chemical species of different nature was studied since late 90's, by using different chemical approaches (for example, see Ref. [1] and

literature cited therein). Amine compounds turned to be among the reagents which gained the greatest attention for covalent functionalization of all types of carbon nanomaterials. In the case of CNTs, the most widely used approach to introduce covalently-bonded amine moieties employs oxidized nanotubes with dominating carboxylic (COOH) functionalities, on one hand, and amines bearing long alkyl chains,²⁻⁴ on the other hand, where acid chloride-functionalized CNT intermediates are most frequently used for amide coupling with aliphatic amines molecules.^{5,6} In a number of research reports,^{4,7-9} amide derivatization of CNTs with aromatic amines was described.

*Author to whom correspondence should be addressed.

With the exception of the thermally activated amidation proposed by our research group,³ the amide derivatization strategy mentioned above relies upon three essential steps. The first one is CNT treatment with strong inorganic oxidants (usually inorganic acids and/or hydrogen peroxide) in order to generate COOH functionalities, followed by chemical activation of the latter (exemplified by thionyl chloride and carbodiimides), and, finally, by amide coupling reaction. As a result of the oxidation treatment at the first step, the intrinsic quasi-infinite π -bond system of nanotube sidewalls is partially disrupted, compromising most of the valuable electronic and mechanical properties of CNTs. All three chemical steps are carried out in a liquid medium, which is usually an organic solvent for the second and third steps, and consequently the latter require such auxiliary operations as ultrasound bath treatment, centrifugation, filtration, solvent evaporation, and drying. All this implies an elevated cost of the final functionalized CNT product due to the need for the corresponding laboratory equipment, as well as additional safety measures due to the toxicity of some reagents (especially thionyl chloride) and organic solvents. The last but not least disadvantage is the generation of excessive chemical wastes.

Chemical strategies for producing functionalized carbon nanomaterials, in which the above-named disadvantages can be avoided or at least reduced, are currently under development. The one-step solvent-free methodology for covalent amination of pristine MWNTs systematically explored by us^{10–15} relies upon the reactivity of closed ends and intrinsic sidewall defects (five-membered rings, as well as likely heptagons and other structural defects) in nanotubes toward nucleophilic amine addition, and thus can be considered as the most direct link between CNT and fullerene chemistry,^{10, 15–17} unlike all other amine functionalization techniques. The typical experimental protocol requires no additional chemical activation, no organic solvent medium, and excess amine can be easily removed from the product under vacuum-and-heating conditions. As a whole, for the functionalization a vast variety of amine reagents can be employed, which satisfy the condition of sufficient thermal stability and volatility under reduced pressure. Our particular interest to the development of this solvent-free amine functionalization strategy is due to the fact that the intrinsic π -conjugated tubular structure of pristine MWNTs is chemically altered to a minimum extent, in contrast to the traditional approaches based on oxidized CNT chemistry; consequently, electronic, mechanical and other unique properties of MWNTs are preserved to a maximum degree. The fact that this technique helps to avoid contamination with auxiliary chemical reagents and organic solvents is especially important for biomedical applications. Economical advantages cannot be overestimated as well: in particular, that pristine MWNTs are roughly by one to two orders of magnitude less expensive than oxidized nanotubes, and that many types of

laboratory equipment such as ultrasonic bath, centrifuge, filtration system and rotary evaporator, become simply unnecessary. Finally, the entire solvent-free functionalization procedure is by 1–2 orders of magnitude faster than the conventional liquid-phase functionalization.

In the most recent report¹⁵ we systematically explored the possibility of using aromatic amines for the solvent-free functionalization of pristine MWNTs. As the representatives of aromatic amines we employed 2-aminofluorene, 1-aminopyrene, and 1,5-diaminonaphthalene, and found that the nucleophilic addition reactions can be carried out under moderate vacuum and in a wide temperature range of 180–250 °C, where the lower temperature limit is defined by the volatility properties of the aromatic amines (that is, at what temperature their sublimation becomes sufficient for the efficient gas-phase addition reaction). The compounds employed are relatively simple (in structural terms) representatives of aromatic amines, whereas there are many other, much more complex but still thermally stable and volatile under vacuum conditions, substituted amines of interest from different points of view. One of the examples is aminobenzo-substituted crown ethers.

The attachment (both covalent and noncovalent) of crown ethers and other heteromacrocyclic compounds to carbon nanostructures including fullerenes and CNTs is studied in context of the design of supramolecular donor–acceptor systems to approach artificial photosynthesis,¹⁸ solar energy utilization,¹⁹ phase transfer catalysis,^{20, 21} as well as selective adsorbents for certain metal ions^{22, 23} and nuclear waste management.²⁴ The covalent attachment has obvious advantages due to superior bonding strength. On the other hand, the functionalization protocols employed up to now for the covalent attachment of crown ethers to CNTs remain to be conservative in the worst sense of the word: they are performed in several steps, are labor-consuming, as well as require large amounts of solvents and a number of auxiliary operations and instruments.

The main goal of the present work was to test the applicability of our simple, one-step and solvent-free strategy, based on the nucleophilic amine addition reaction,^{10–17} for the covalent functionalization of pristine MWNTs with aminobenzo-substituted crown ethers, namely, 4'-aminobenzo-15-crown-5 and 4'-aminobenzo-18-crown-6 (Fig. 1), and to characterize the covalently modified nanotube materials obtained by means of a number of spectroscopic and microscopic techniques. MWNTs, however, are known to be very 'difficult' nanomaterials for the studies of functionalization mechanisms by spectroscopic techniques, due to a general poor quality of the infrared, Raman and other spectra, which are expected to be most informative to prove covalent bonding. Therefore, we additionally appealed to the most appropriate model systems, which are analogous functionalized fullerene C₆₀ derivatives, to confirm the nucleophilic chemical attachment of aminobenzo-crown ethers

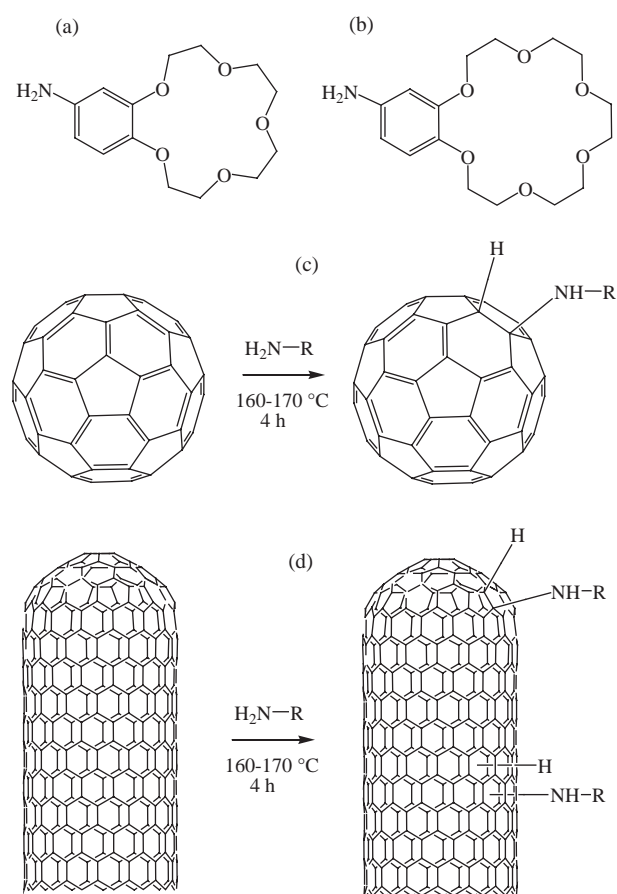


Figure 1. Chemical structures of (a) 4'-aminobenzo-15-crown-5 and (b) 4'-aminobenzo-18-crown-6; (c) general scheme of the aminobenzo-crown ether addition to pyracylene units of C₆₀; (d) suggested general scheme for the aminobenzo-crown ether addition to defect sites of pristine MWNTs. R = benzo-15-crown-5 or benzo-18-crown-6 moiety.

to pentagonal ring-based defects of nanocarbons with positive curvature. A large set of analytical techniques were employed for the characterization of the nanomaterials functionalized, namely Fourier-transform infrared (FTIR), Raman, ¹³C cross-polarization magic angle spinning (CP-MAS) NMR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), laser desorption/ionization time-of-flight (LDI-TOF) mass spectrometry (MS), as well as scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM, respectively).

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Pristine C₆₀ fullerene powder from MER Corp. (99.5% purity) and short pristine MWNTs from CVD process (purity 95+%, Nanostructured and Amorphous Materials, Inc.) with lengths of 0.5–2 μm, outer and inner diameters of 10–20 and 5–10 nm, respectively, were used as received. 4'-Aminobenzo-15-crown-5 (m.p. 76–78 °C) and 4'-aminobenzo-18-crown-6 (m.p. 159–163 °C) were purchased from Sigma-Aldrich; both crown ethers are

thermally stable and volatile under vacuum at temperatures of 150–200 °C. Propanol and toluene (also from Sigma-Aldrich) were used for comparative solubility/dispersibility tests of fullerenes and MWNTs.

2.2. Solvent-Free Functionalization

The covalent functionalization of C₆₀ powder and MWNTs with aminobenzo-crown ethers was performed under the experimental conditions essentially similar to the ones described earlier for other amine reagents.^{10–17} A mixture of crown ether and carbon nanomaterial (1:1 w/w for C₆₀, and 1:2 w/w for MWNTs) was placed into a Pyrex glass vial, pumped out to a vacuum of 10^{–2} Torr, and sealed. The vials were heated to 160–170 °C for 4 h, then open after completing the reaction, and the unreacted crown ether was removed from the functionalized material by heating at about 160 °C for 2 h under dynamic vacuum pumping. The functionalized samples obtained are denoted hereafter as C₆₀-AB15C5, C₆₀-AB18C6, MWNTs-AB15C5 and MWNTs-AB18C6.

2.3. Characterization

Infrared spectra measurements for C₆₀ and MWNT samples (in KBr pellets) were performed using a Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet instrument, equipped with an Olympus BX52 microscope, under room temperature and atmospheric pressure. Raman spectra were acquired by using Thermo Scientific DXR Raman microscope with a spectral resolution of 3 cm^{–1} and a spatial resolution of 1 μm; the excitation at 532 nm and 50× objective were used, and other parameters were optimized for each sample to prevent their degradation.

¹³C CP-MAS NMR studies were performed on a Varian Unity 75 MHz instrument. The total acquisition time was 18 h.

TGA curves were acquired by using a Mettler Toledo 851^e TGA/SDTA instrument with STAR^e version 11.0 software; the heating ramp was 20 °C min^{–1} until 1000 °C, under air flow of 100 ml min^{–1}.

SEM characterization was carried out on a JSM-6510LV (JEOL, Japan) instrument operating at 20 kV. For TEM observations, a JEM-2010F FASTEM instrument (JEOL, Japan) was used, operating at 200 kV.

For LDI-TOF mass spectrometry, the fullerene samples were dispersed in methanol, deposited onto a standard steel target, and dried under ambient conditions. The mass spectra were recorded using an Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics instrument, equipped with a pulsed nitrogen laser of λ = 337 nm with a pulse width of 3 ns. Pulsed ion extraction was 10–170 ns.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Functionalization of Solid C₆₀

First, we studied the products of solvent-free reaction of aminobenzo-crown ethers with fullerene C₆₀ powder.

The nucleophilic addition of amine compounds onto C₆₀ cage takes place across the 6,6 bonds of pyracylene units (Fig. 1(c)), as was previously confirmed by DFT calculations.²⁵ The solubility test in toluene can be used as a simple way to see changes in the chemical structure of fullerene molecule due to covalent functionalization, where the amine addition products exhibit different solubility, dissolution rate and coloration as compared to those for pristine C₆₀.¹⁵ As one can see in Figure 2, the purplish coloration of C₆₀-AB15C5 and C₆₀-AB18C6 solutions notably differs from that of pristine fullerene solution. (For all the solubility/dispersibility tests, for both fullerenes and MWNTs, the samples were subjected to ultrasonic bath treatment for 5 min.) It is also evident that

the solubility of crown ether-functionalized derivatives in toluene dramatically reduces as compared to that of C₆₀, and even after long exposures for days at room temperature there is a considerable amount of precipitate in the vials with C₆₀-AB15C5 and C₆₀-AB18C6 (exemplified in Fig. 2(c) for 24-h exposure). These observations can be explained by introducing of N and O heteroatoms into the fullerene molecule, which make the functionalization products less lipophilic and soluble in apolar media than C₆₀.

At the same time, one could expect that the chemical changes due to crown ether functionalization must produce an opposite effect on the fullerene solubility in polar solvents. Indeed, as it is seen in Figure 3, the brownish coloration of C₆₀-AB15C5 and C₆₀-AB18C6 solutions/dispersions in propanol, which was chosen as a

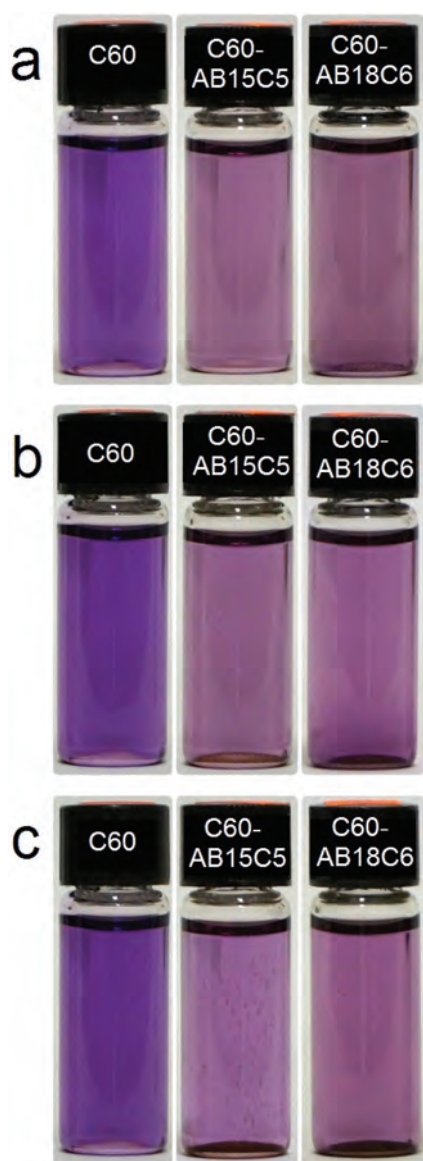


Figure 2. Solubility test for pristine and crown ether-functionalized C₆₀ in toluene at elapsed time of (a) 0, (b) 4 and (c) 24 h after ultrasound bath treatment for 5 min.

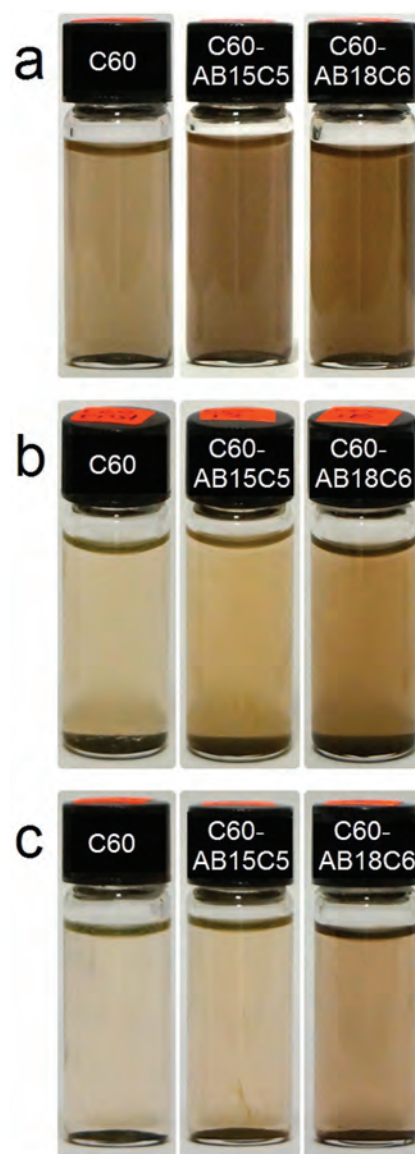


Figure 3. Solubility test for pristine and crown ether-functionalized C₆₀ in propanol at elapsed time of (a) 0, (b) 43 h and (c) 1 week after ultrasound bath treatment for 5 min.

typical polar protic solvent, is more pronounced than that observed in the case of pristine fullerene. In all cases the coloration becomes partially lost after a few-day exposure (shown in Fig. 3(c) for a maximum of 1 week), apparently due to a gradual increase in the size of fullerene crystals and/or aggregates and their resulting precipitation.

In SEM images of all three samples (Fig. 4), one can observe large micrometer-sized particles, typical for crystalline fullerenes. Nevertheless, the general morphology of pristine C₆₀ sample (Fig. 4(a)) undergoes moderate to strong changes, depending on the functionalizing crown ether. For both of them, the originally crystalline morphology of C₆₀ powder becomes diffuse and partially amorphous ('molten'), which is especially clearly seen in the case of C₆₀-AB18C6 sample (Fig. 4(c)). On the other hand, these changes turn to be superficial only, and crystalline particles can be clearly distinguished in both crown ether-treated samples. One can suggest that in the solvent-free reaction with aminobenzo-crown ethers, similarly to the previously reported case of simple aromatic amines,¹⁵ crown ethers are unable to deeply penetrate into the bulk of C₆₀ crystals, at least during the short reaction time of 4 h. Thus, the reaction discussed is likely not to be very suitable for achieving high yields of the amine addition products for solid C₆₀. However, the diffusion factor cannot be an obstacle in the case of CNT functionalization (see Section 3.2 below), which are low-density highly-porous materials.

Even though the reaction of aminobenzo-crown ethers with C₆₀ powder seem to be superficial, bright manifestations of the fullerene reaction with aromatic amines can be found in FTIR spectra (Fig. 5). The spectrum of the pristine material exhibits four characteristic bands of C₆₀ cage at 526, 574, 1182 and 1427 cm⁻¹. While most of them remain to be clearly seen in the case of C₆₀-AB15C5 and C₆₀-AB18C6, their spectra are dominated by a number of new sharp and/or broad absorption features due to the introduction of new chemical moieties and bonds into fullerene, including those in the region of 3200–3500 (N–H stretching), around 3100 (aromatic C–H stretching), 2800–3000 (aliphatic C–H stretching), 1500–1650 (C=C stretching in the aromatic rings), 1350–1460 (aliphatic C–H bending), and 1000–1300 cm⁻¹ (C–O stretching).

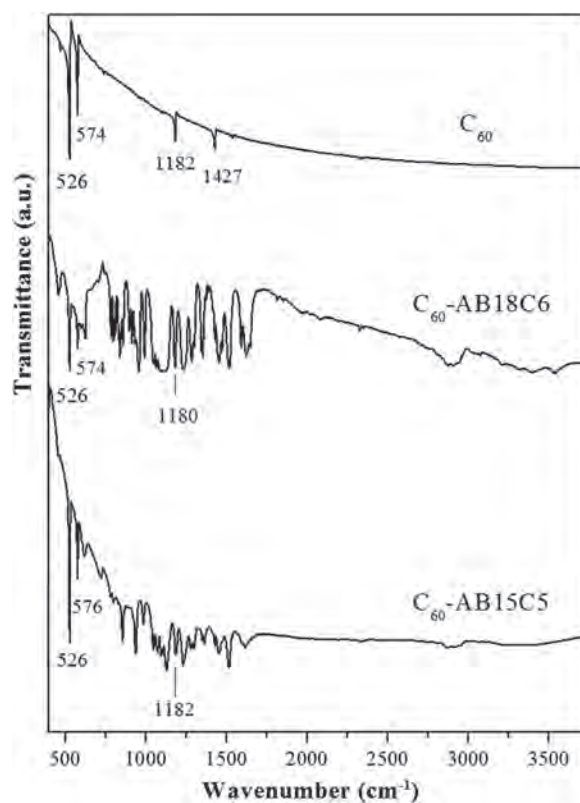


Figure 5. FTIR spectra of pristine and crown ether-functionalized C₆₀ samples.

The Raman spectra presented in Figure 6 are typical for fullerenes, and show a series of characteristic A_g and H_g bands.²⁶ For pristine C₆₀ and C₆₀-AB15C5 samples, the most prominent features are due to radial breathing mode A_{g(1)} (at about 500 cm⁻¹), tangential stretching mode A_{g(2)} (1470 cm⁻¹), H_{g(3)} (710 cm⁻¹), H_{g(8)} (775 cm⁻¹), H_{g(7)} (1430 cm⁻¹) and H_{g(8)} (1580 cm⁻¹), without any reliable frequency shift. In the spectrum of C₆₀-AB18C6, all the bands except for A_{g(1)} and A_{g(2)}, are less pronounced or invisible at all. For both functionalized samples, no new bands due to crown ether moieties were detected.

TGA curves shown in Figure 7 can serve as a semi-quantitative measure of the degree of fullerene functionalization. Pristine C₆₀ exhibits only one steep and

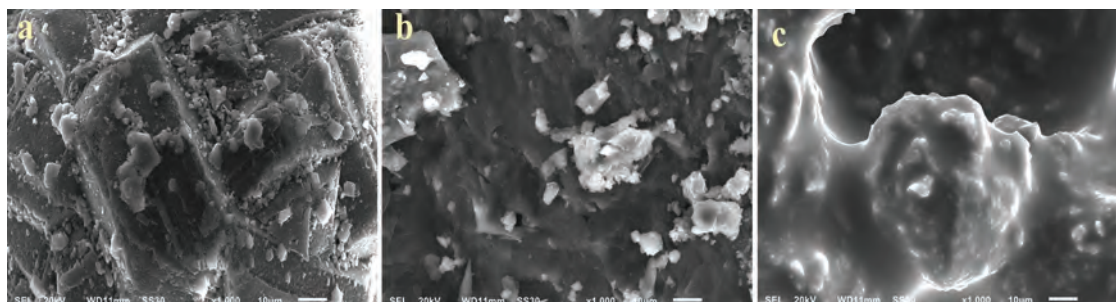


Figure 4. Representative SEM images of (a) pristine C₆₀, (b) C₆₀-AB15C5 and (c) C₆₀-AB18C6. Scale bar, 10 μm.

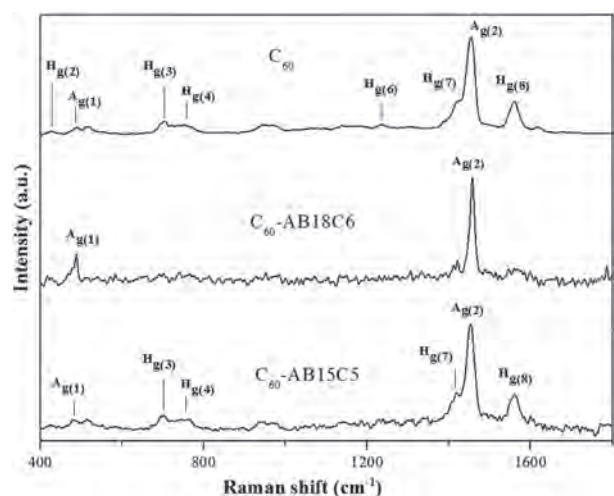


Figure 6. Raman spectra of pristine and crown ether-functionalized C₆₀ samples.

uniform weight loss after 480 °C. The results for C₆₀-AB15C5 and C₆₀-AB18C6 are rather similar to each other in terms of the weight loss due to decomposition of organic moieties, which is about 25% in both cases. In other words, the mass ratio crown ether:C₆₀ in both functionalization products is approximately 1:3. The molecular weight of 4'-aminobenzo-15-crown-5 and 4'-aminobenzo-18-crown-6 is about 283 and 327 Da, and that of C₆₀ is 720 Da, which means that in both cases, on average less than one crown molecule is attached onto one fullerene cage. The differences between TGA results obtained for C₆₀-AB15C5 and C₆₀-AB18C6 are as follows. The curve for the former first exhibits a slight weight gain of ca. 2–3% up to about 250 °C, whereas no such gain can be observed for C₆₀-AB18C6. Furthermore, both the first weight loss due to crown ether decomposition and the

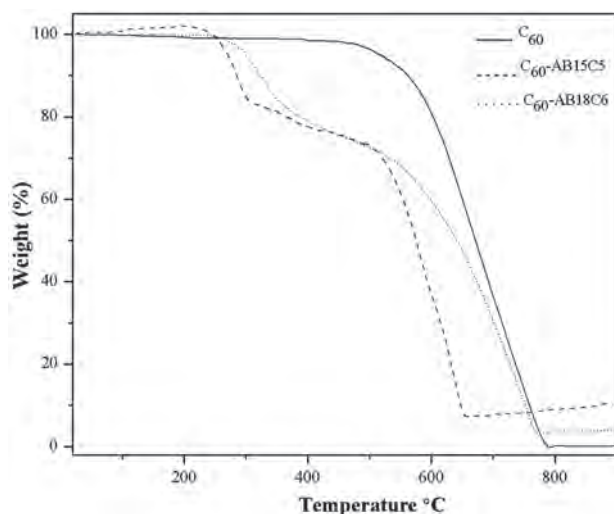


Figure 7. TGA curves for pristine and crown ether-functionalized C₆₀ samples.

second weight loss due to fullerene decomposition for C₆₀-AB15C5 sample are much steeper than in the case of C₆₀-AB18C6. The entire curve for the latter is notably shifted to higher temperatures, so that even the total decomposition of fullerene fraction in the case of C₆₀-AB18C6 is observed at 780 °C (that is, at almost the same temperature as for pristine crystalline C₆₀), whereas for C₆₀-AB15C5 it finishes at 650 °C only.

LDI-TOF mass spectrometry was employed as one of very few analytical techniques capable of explicitly revealing the presence of molecular masses due to different adducts of aminobenzo-crown ethers onto fullerene cage.^{15,17} For both crown-functionalized samples, and in both positive (exemplified for C₆₀-AB15C5 in Fig. 8(a)) and negative ion mass spectra, a sharp intense peak was observed at *m/z* 720 which corresponds mainly to unreacted fullerene (although regeneration of C₆₀ due to cleaving off the amine addends is possible as well²⁵). For C₆₀-AB15C5, the calculated molecular masses for the adducts with C₆₀:crown stoichiometry of 1:1, 1:2 and 1:3 are 1003, 1286 and 1569 Da, respectively. This set of molecular ions can be barely distinguished in the positive ion mass spectrum (Fig. 8(a)). At the same time, this spectrum exhibits a series of peaks due to the large fragments resulting from partial decomposition of 15-crown-5 macrocycle with the loss of different CHO-containing moieties, such as CHO (*m/z* 974), CH₂O₂ (*m/z* 957), C₄H₄O (*m/z* 935), C₅H₅O₂ (*m/z* 902), C₆H₁₃O₃ (*m/z* 870) and C₈H₁₃O₃ (*m/z* 846) for the monoadduct; CH₂O (*m/z* 1256), CH₂O₂ (*m/z* 1240), C₂H₇O₂ (*m/z* 1223) and C₄H₈O₂ (*m/z* 1200) for the diadduct; and CH₂O₂ (*m/z* 1523) for the triadduct. In contrast, the negative ion mass spectrum of C₆₀-AB15C5 exhibits one prominent peak at *m/z* 1002 corresponding to deprotonated monoadduct (Fig. 9(a)). The case of C₆₀-AB18C6 turned to be more complex and interesting in different regards. First of all, clear indications were found for the formation of up to tetraadducts. The calculated molecular masses for the adducts with C₆₀:crown stoichiometry of 1:1, 1:2, 1:3 and 1:4 are 1047, 1374, 1701 and 2028 Da, respectively. None of the corresponding molecular ions can be distinguished from the noise level, either in positive (Fig. 8(b)) or negative ion mass spectrum (Fig. 9(b)), except for a clear peak at *m/z* 1047 due to monoadduct in the latter spectrum. On the other hand, similarly to the case of C₆₀-AB15C5, a large variety of peaks due to the losses of different CHO-containing and other moieties can be found in both positive and negative ion mass spectra. For example, the peaks at *m/z* 1000, 988 and 978 (Fig. 8(b)) are due to the loss of CH₃O₂, C₃H₇O and C₄H₅O fragments, respectively, from monoadduct; the peaks at *m/z* 1359, 1319 and 1289 are due to the loss of CH₃, C₃H₃O and C₄H₅O₂ fragments, respectively, from diadduct; those at *m/z* 1685, 1629 and 1616 are due to the loss of O atom, C₃H₄O₂ and C₄H₅O₂ fragments, respectively, from triadduct; and finally, the ion at *m/z* 2012 in the case of

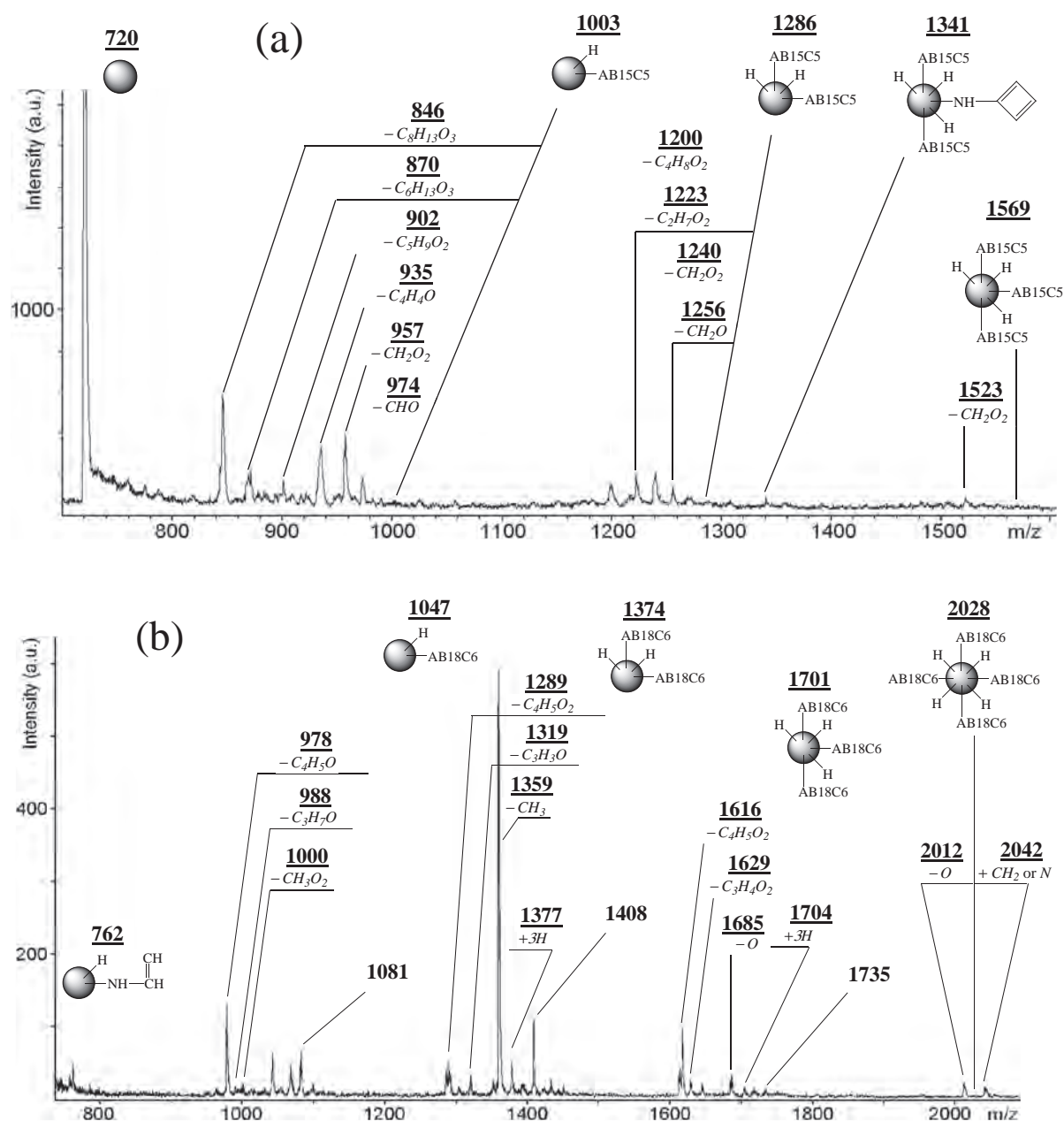


Figure 8. Positive ion LDI-TOF mass spectra of crown ether-functionalized fullerenes: (a) C₆₀-AB15C5 and (b) C₆₀-AB18C6.

tetraadduct is due to the loss of one O atom. In addition, a few peaks remained unidentified, for example those at m/z 1081, 1408 and 1735 (Fig. 8(b)); they possibly originate from disproportionation of the molecular ions with additions (instead of losses) of CHO-containing fragments. The possibility of disproportionation can be confirmed by the presence of identified peaks at m/z 1377 (triprotonated diadduct), 1704 (triprotonated triadduct) and 2042 (CH₂ or N added on tetraadduct) in the same mass spectrum. The negative ion mass spectrum of C₆₀-AB18C6 (Fig. 9(b)) shows much more peaks than in the case of C₆₀-AB15C5, which are explained mostly by the losses of CHO-containing fragments of variable structure from

the corresponding di-, tri- and tetraadducts. Summarizing the results of LDI-TOF mass spectrometric together with TGA measurements and SEM observations, one can conclude that the crown functionalization of C₆₀ powder is indeed very non-uniform: while the main bulk of crystalline material apparently does not undergo the addition reaction, the latter turns to be very efficient in the superficial layer, where up to four aminobenzo-crown molecules can add onto one fullerene cage.

Another direct proof of the covalent attachment of aminobenzo-crown ethers to C₆₀ under the solvent-free reaction conditions was obtained by means of room temperature ¹³C CP-MAS NMR spectroscopy. The ¹³C NMR

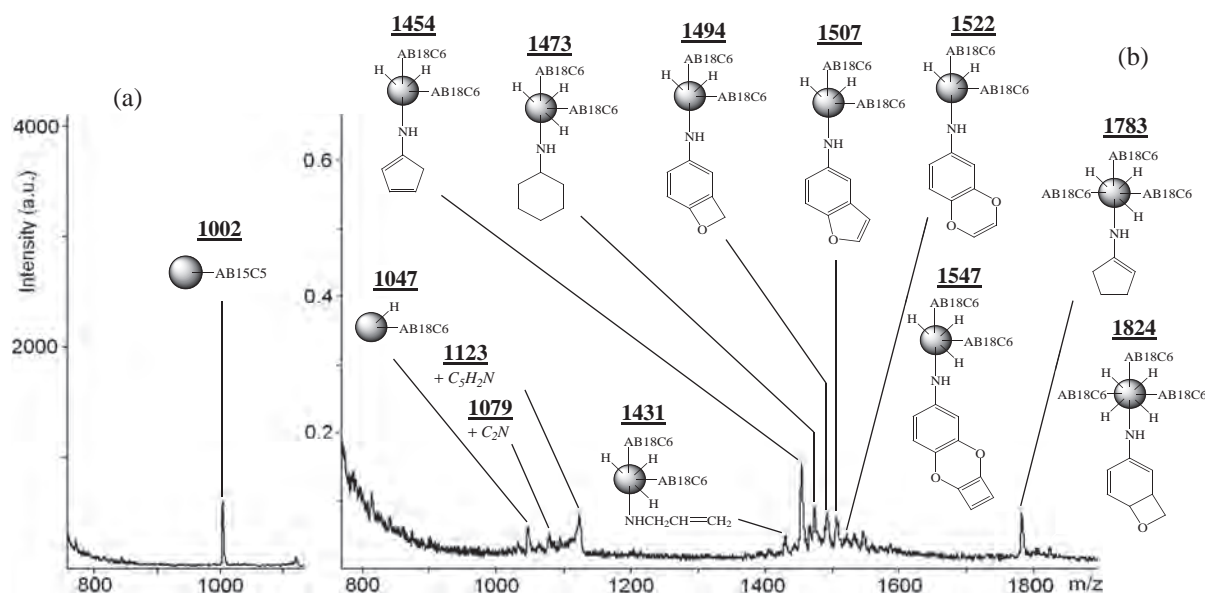


Figure 9. Negative ion LDI-TOF mass spectra of crown ether-functionalized fullerenes: (a) C₆₀-AB15C5 and (b) C₆₀-AB18C6.

spectrum of pristine C₆₀ fullerene is known to exhibit only one sharp peak at $\delta = 143$ ppm characteristic for 60 equivalent carbon atoms of highly symmetrical C₆₀ cage.^{16, 27} The covalent attachment of any chemical species onto C₆₀ molecule alters its molecular structure by lowering symmetry, resulting in appearance of a number of peaks in the NMR spectrum due to non-equivalent C atoms. It was indeed the case for both crown ethers studied in the present work, as exemplified in Figure 10 for C₆₀-AB15C5: here, after the solvent-free treatment of C₆₀ powder with 4'-aminobenzo-15-crown-5, a number of new bands appeared in the region of 100–157 ppm, confirming the broken symmetry of C₆₀ cage and the loss of equivalence of its 60 C atoms due to the covalent functionalization.^{16, 28, 29} On the other hand, there is a possibility that some of the intense peaks in this region can be assigned to aromatic carbon atoms³⁰ in the aminobenzo-crown addends. The broad and

intense signal at about 73 ppm can be attributed to carbon atoms in the crown macrocycle (C atoms adjacent to electronegative O atoms),³⁰ with some contribution of the fullerene C atoms, which acquired *sp*³ hybridization state as a result of covalent functionalization.^{16, 28}

3.2. Functionalization of Pristine MWNTs

After testing the applicability of solvent-free addition of aminobenzo-crown ethers to C₆₀ fullerene, we attempted to implement the same functionalization protocol with pristine MWNTs. The commercially available CVD-grown nanotubes were used as received, without any prior chemical activation. This constitutes a principal difference from the traditional amide derivatization approach which requires preliminary chemical activation of CNTs by means of oxidation with strong acids: the latter is much more expensive, time and labor-consuming, as well as ecologically unfriendly due to the use of large amounts of organic solvents and generation of abundant wastes. The direct amination of pristine MWNTs explores the reactivity of pentagonal (and likely other) defects at closed ends and sidewalls of the nanotubes (Fig. 1(d)), similar in chemical nature to the one of pyracylene units of C₆₀.^{10–15}

The results of comparative solubility/dispersibility tests in toluene and propanol for pristine and crown ether-treated MWNTs are presented in Figures 11 and 12, respectively. In the case of toluene (Fig. 11), the stability of pristine MWNTs, MWNTs-AB15C5 and MWNTs-AB18C6 suspensions was approximately the same: all of them almost completely precipitated in 1 h after ultrasonication, and no further visible changes were observed for longer elapsed times. At the same time, the color of supernatant liquid is greyish for pristine MWNTs and brownish for MWNTs-AB15C5 and MWNTs-AB18C6,

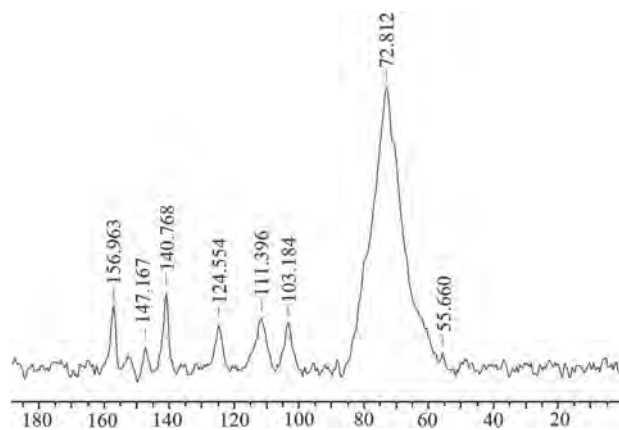


Figure 10. ¹³C CP-MAS NMR spectrum of crown ether-functionalized fullerene C₆₀-AB15C5.

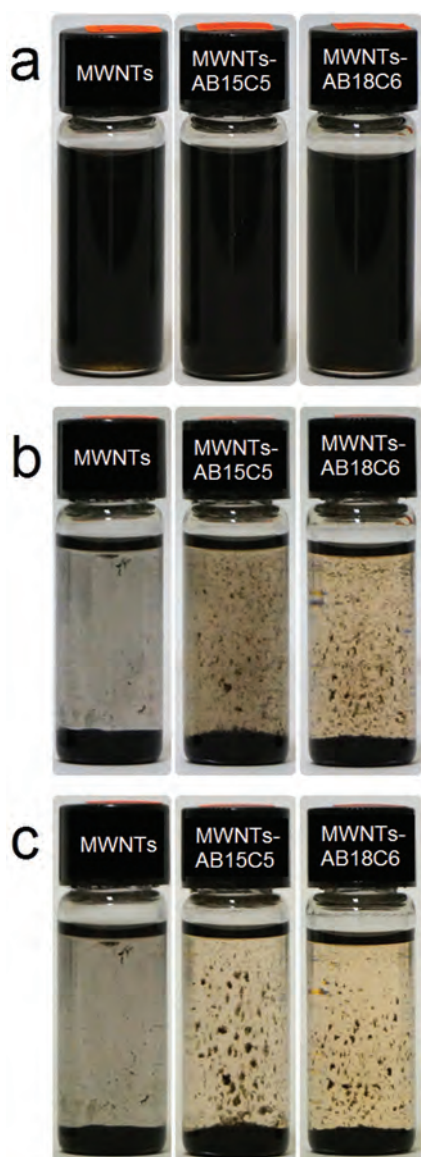


Figure 11. Solubility test for pristine and crown ether-functionalized MWNTs in toluene at elapsed time of (a) 0, (b) 1 and (c) 26 h after ultrasound bath treatment for 5 min.

indicative of changes in optical properties of the nanotubes due to functionalization. The behavior of propanol suspensions turned to be rather unexpected. The introduction of O-bearing crown macrocycles into the external nanotube sidewalls logically increases polarity of the latter, and thus the affinity to polar solvents and therefore stability of nanotube suspensions should increase as well, as compared to pristine MWNTs. Actually, an opposite effect was observed (Fig. 12): while the suspension of short pristine MWNTs in propanol showed visible signs of precipitation only after half a day, until the same moment, the functionalized samples almost completely sedimented. The explanation we can offer is that the trend of MWNTs to agglomerate increased due to the interactions between covalently bonded crown macrocycles

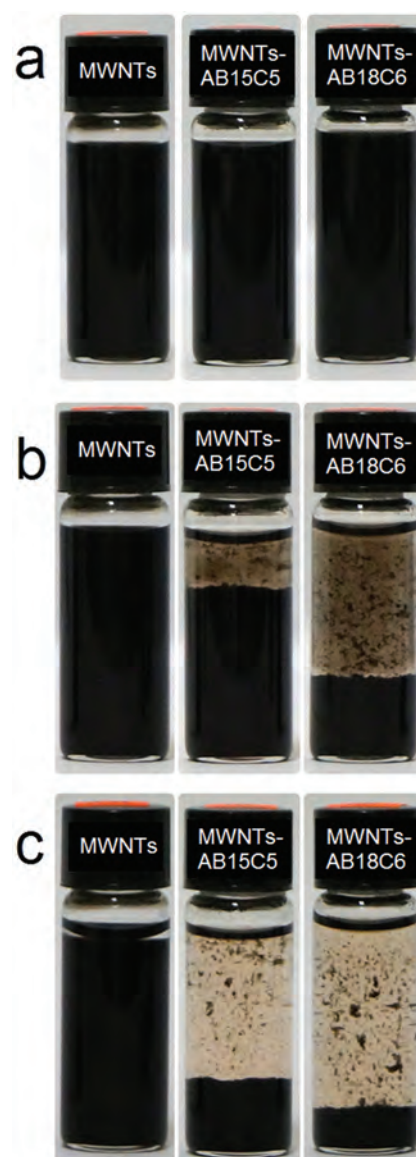


Figure 12. Solubility test for pristine and crown ether-functionalized MWNTs in propanol at elapsed time of (a) 0, (b) 0.5 and (c) 15 h after ultrasound bath treatment for 5 min.

belonging to neighbor nanotubes. In a sense, this effect is similar to the decrease in solubility/dispersibility of MWNTs as a result of the nanotube cross-linking with diamine molecules.^{11, 13, 15}

The results of SEM imaging are presented in Figure 13. Pristine MWNTs, MWNTs-AB15C5 and MWNTs-AB18C6 samples exhibit a typical 'spongy' morphology, without any clear changes due to the functionalization with aminobenzo-crown ethers. Only at higher resolutions provided by TEM it is possible to discern subtle changes in the nanotube sidewall structure (Fig. 14). In pristine MWNTs (Fig. 14(d)), one can see a large number of surface defects which are supposed to be reactive toward amino groups, similarly to the pyracylene units of C₆₀.¹⁰⁻¹⁵ The external sidewalls in MWNTs-AB15C5

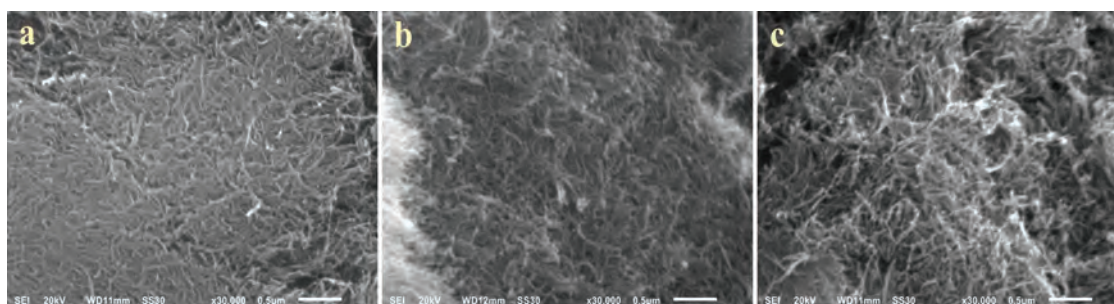


Figure 13. Representative SEM images of (a) pristine MWNTs, (b) MWNTs-AB15C5, and (c) MWNTs-AB18C6. Scale bar, 0.5 μm .

and MWNTs-AB18C6 exhibit similar amorphous features (Figs. 14(e), (f)). At the same time, the coaxial tubular structure as well as the nanotube edges are more clearly distinguished in pristine MWNTs, being more diffuse in the crown-treated samples due to the presence of functionalizing groups, which produce an additional amorphous layer when decomposed by the high-energy electron beam during TEM imaging.

The general quality of FTIR spectra for all MWNT samples (Fig. 15) is inferior as compared to the spectra of fullerenes discussed above (Fig. 5). This is a common problem for MWNTs, in which functionalizing molecules can bond to the external nanotube only, leaving all the internal layers totally intact; as a result, the spectral contribution of chemically bonded organics is insignificant. Instead of the series of bright and sharp absorption features

between 800 and 1700 cm^{-1} reported for C₆₀-AB15C5 and C₆₀-AB18C6 (Fig. 5), one can clearly see only broad absorption at about 3420 cm^{-1} due to N–H stretching vibrations, 2800–3000 cm^{-1} due to aliphatic C–H stretching, as well as an intense band around 1100 cm^{-1} due to C–O stretching vibrations in the crown macrocyclic ring (Fig. 15). As to the bands at 1500–1650 (C=C stretching in the aromatic rings) and 1350–1460 cm^{-1} (aliphatic C–H bending) well manifested in the functionalized fullerene samples, the corresponding absorption features are barely discernible from the background noise and thus cannot be resolved in the FTIR spectra of MWNTs-AB15C5 and MWNTs-AB18C6.

The Raman spectra of pristine and both functionalized MWNT samples (Fig. 16) exhibit three typical prominent features, which are as follows. The tangential mode (G),

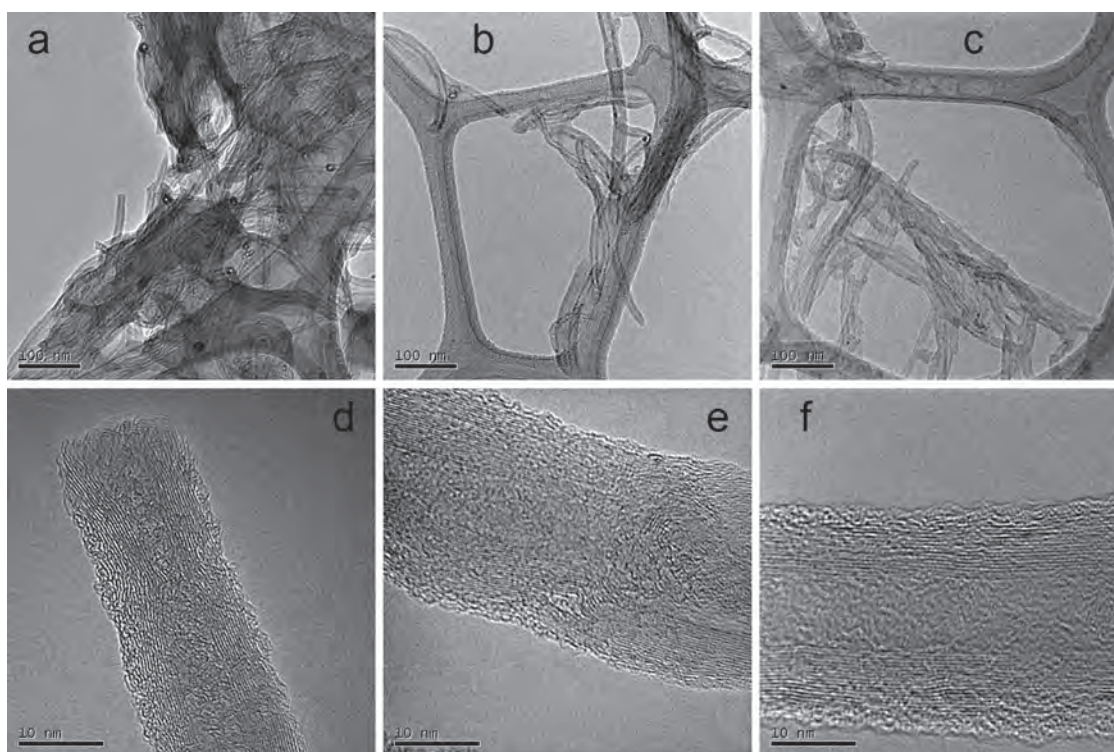


Figure 14. Representative TEM images of (a), (d) pristine MWNTs, (b), (e) MWNTs-AB15C5, and (c), (f) MWNTs-AB18C6 at different magnifications. Scale bar, 100 (a)–(c) and 10 nm (d)–(f).

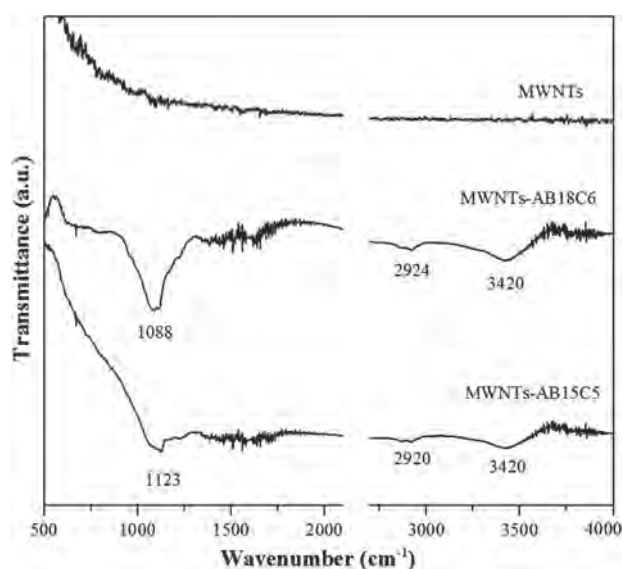


Figure 15. FTIR spectra of pristine and crown ether-functionalized MWNT samples.

found at about 1562 cm⁻¹ for pristine MWNTs, upshifts to 1595 cm⁻¹ in the spectrum of MWNTs-AB15C5, and to 1587 cm⁻¹ in the spectrum of MWNTs-AB18C6. The disorder (D) band is observed at about 1334 cm⁻¹ in the case of pristine nanotubes, with only a slight upshift to 1342 cm⁻¹ for both functionalized samples. The overtone of D band (2D) upshifts to a similar degree as the G band, from 2667 cm⁻¹ for pristine MWNTs to 2686 and 2691 cm⁻¹ for MWNTs-AB15C5 and MWNTs-AB18C6, respectively.

Despite the fact that only the external nanotube layer undergoes covalent functionalization, the organic content due to aminobenzo-crown ethers estimated from TGA curves, presented in Figure 17, appears to be rather high: roughly 15% for MWNTs-AB15C5 and up to 25%

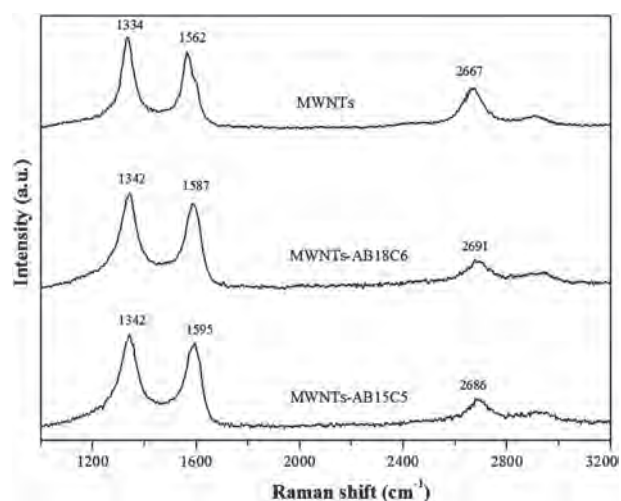


Figure 16. Raman spectra of pristine and crown ether-functionalized MWNT samples.

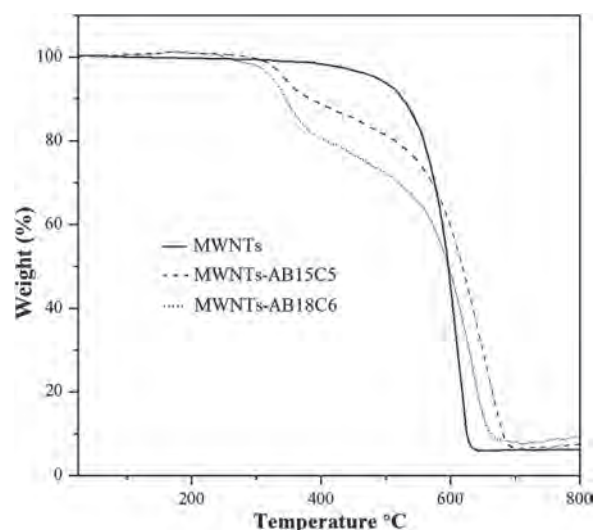


Figure 17. TGA curves for pristine and crown ether-functionalized MWNT samples.

for MWNTs-AB18C6. This can be explained, on one hand, by a large number of sidewall defects found by TEM (Fig. 14), and on the other hand, by a rather high molecular mass of 4'-aminobenzo-15-crown-5 and 4'-aminobenzo-18-crown-6. The decomposition of both functionalizing macrocycles starts after 300 °C and finishes at about 460 °C. Interestingly, further decomposition of the nanotube backbone in MWNTs-AB15C5 and MWNTs-AB18C6 ends at about 660 and 690 °C, respectively, that is, at notably higher temperatures than that of 630 °C in the case of pristine MWNTs.

4. CONCLUSIONS

The covalent attachment of substituted crown ethers 4'-aminobenzo-15-crown-5 and 4'-aminobenzo-18-crown-6 onto fullerene C₆₀ and pristine MWNTs occurs under solvent-free conditions at 160–170 °C. For C₆₀, the nucleophilic addition of aminobenzo-crowns apparently takes place at the 6,6 bonds of pyracylene units. In the case of pristine MWNTs, the reaction mechanism is believed to rely upon the reactivity of pentagonal and other defects (similar to pyracylene units of C₆₀), responsible for spherical curvature of the closed ends and sidewall kinks.

The functionalization is very non-uniform for crystalline C₆₀ powder. While LDI-TOF mass spectrometry detected the products of addition of as many as four aminobenzo-crown ether molecules onto one fullerene cage (in the case of 4'-aminobenzo-18-crown-6), TGA data suggest a lower degree of functionalization, with a crown: C₆₀ stoichiometry less than 1:1. Based on the C₆₀ powder morphology observed by SEM, one can conclude that the solvent-free reaction with aminobenzo-crown ethers under the conditions studied is mainly superficial, where the functionalizing reagents are unable to diffuse deeply into the bulk of C₆₀ crystals.

At the same time, the latter factor is not an obstacle for an efficient functionalization of MWNTs, which are known to be low-density highly-porous materials easily penetrable for gaseous and liquid reagents. According to TGA measurements, the degree of MWNT functionalization is roughly 15% for MWNTs-AB15C5 and up to 25% for MWNTs-AB18C6, which are both considerable amounts given that only the external nanotube sidewall undergoes the addition reaction. The functionalization with aminobenzo-crown ethers produces visible changes in MWNT morphology (according to TEM imaging), in FTIR and Raman spectra, as well as considerably reduces the nanotube solubility/dispersibility in propanol.

In the case of crystalline C₆₀ (but not amorphous thin films of fullerene), the solvent-free approach has a limited applicability due to poor diffusion of aminobenzo-crown ethers; here, the traditional liquid-phase addition reactions must be a more efficient alternative. On the other hand, the approach proposed allows for a facile preparation of crown ether-functionalized pristine MWNTs without contamination with other chemical reagents, detergents and solvents; this advantage is especially important for a vast variety of nanotube applications ranging from nanoelectronics to nanomedicine. Thus, our research report further contributes to the green chemistry of carbon nanomaterials,³¹ by expanding the variety of thermally stable organic compounds, which can be successfully employed for the ecologically friendly solvent-free covalent functionalization.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM; grant DGAPA-IN101313) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT; grant 127299) is greatly appreciated. Laura V. Henao-Holguín is indebted to the Doctorate Program in Chemical Sciences of UNAM and CONACyT for a Ph.D. fellowship. The authors thank Fis. Roberto Hernández for technical assistance with TEM imaging.

References and Notes

1. N. Karousis, N. Tagmatarchis, and D. Tasis, *Chem. Rev.* 110, 5366 (2010).
2. M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, *Adv. Mater.* 11, 834 (1999).
3. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J.-G. Bañuelos, J. M. Saniger-Blesa, V. A. Pokrovskiy, T. Yu. Gromovoy, A. V. Mischanchuk, and B. G. Mischanchuk, *J. Phys. Chem. B* 106, 1588 (2002).
4. M. A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* 347, 8 (2001).
5. F. Pompeo and D. E. Resasco, *Nano Lett.* 2, 369 (2002).
6. L. Liu, S. Zhang, T. Hu, Z. X. Guo, C. Ye, L. Dai, and D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* 359, 191 (2002).
7. W. Y. Chen, C. Y. Chen, K. Y. Hsu, C. C. Wang, and Y. C. Ling, *Appl. Surf. Sci.* 231, 845 (2004).
8. M. D'Este, M. Nardi, and E. de Menna, *Eur. J. Org. Chem.* 11, 2517 (2006).
9. M. N. Kirikova, A. S. Ivanov, S. V. Savilov, and V. V. Lunin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 57, 298 (2008).
10. E. V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee, and V. A. Basiuk, *Nano Lett.* 4, 863 (2004).
11. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. Meza-Laguna, F. F. Contreras-Torres, M. Martinez, A. Rojas-Aguilar, M. Salerno, G. Zavala, A. Falqui, and R. Brescia, *Appl. Surf. Sci.* 259, 465 (2012).
12. V. A. Basiuk, C. Salvador-Morales, E. V. Basiuk, R. M. J. Jacobs, M. Ward, B. T. Chu, R. B. Sim, and M. L. H. Green, *J. Mater. Chem.* 16, 4420 (2006).
13. E. V. Basiuk, O. Ochoa-Olmos, F. F. Contreras-Torres, V. Meza-Laguna, E. Alvarez-Zauco, I. Puente Lee, and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 5546 (2011).
14. R. Zanella, E. V. Basiuk, P. Santiago, V. A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, and J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 109, 16290 (2005).
15. I. J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, M. I. Chávez-Uribe, V. A. Basiuk, and E. V. Basiuk, *Appl. Surf. Sci.* 328, 45 (2015).
16. V. Meza-Laguna, E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. Alvarez-Zauco, D. Acosta-Najjarro, and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 3563 (2007).
17. F. F. Contreras-Torres, E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. Meza-Laguna, and T. Yu. Gromovoy, *J. Phys. Chem. A* 116, 1663 (2012).
18. G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, and T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* 256, 2453 (2012).
19. K.-C. Huang, Y.-H. Chang, C.-Y. Chen, C.-Y. Liu, L.-Y. Lin, R. Vittal, C.-G. Wu, K.-F. Lin, and K.-C. Ho, *J. Mater. Chem.* 21, 18467 (2011).
20. A. Khazaei, M. K. Borazjani, and K. M. Moradian, *J. Chem. Sci.* 124, 1127 (2012).
21. A. Khazaei, M. N. S. Rad, M. K. Borazjani, S. Saednia, M. K. Borazjani, and D. Soudbar, *Synlett* 2145 (2011).
22. R. E. C. Torrejos, G. M. Nisola, M. J. Park, H. K. Shon, J. G. Seo, S. Koo, and W.-J. Chung, *Chem. Eng. J.* 264, 89 (2015).
23. J. P. Camarena, H. Espinoza-Gómez, R. Somanathan, H. Tiznado, E. Vélez-López, R. Romero-Rivera, M. A. Martínez-López, M. Avalos-Borja, A. Bek, G. Alonso-Núñez, and E. Rogel-Hernández, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 5539 (2011).
24. M. Sundararajan, *Separation Sci. Technol.* 48, 2391 (2013).
25. E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), V. A. Basiuk, V. P. Shabelnikov, V. G. Golovatyi, J. O. Flores, and J. M. Saniger, *Carbon* 41, 2339 (2003).
26. H. Kuzmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, and C. Kramberger, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, 2375 (2004).
27. A. M. Panich, I. Felner, A. I. Shames, S. Goren, P. K. Ummat, and W. R. Datars, *Solid State Comm.* 129, 81 (2004).
28. P. A. Padmawar, T. Canteenwala, S. Verma, L.-S. Tan, and L. Y. Chiang, *J. Mater. Chem.* 16, 1366 (2006).
29. L. Zeng, L. B. Alemany, C. L. Edwards, and A. R. Barron, *Nano Res.* 1, 72 (2008).
30. <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/NMR/CNMR.htm>, last viewed April 18 (2015).
31. E. V. Basiuk and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 644 (2014).

Received: 10 February 2015. Accepted: 20 April 2015.

