



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PROMOCIÓN DE LA PIRÓLISIS DE LA FTALOCIANINA BASE  
LIBRE POR NANOTUBOS DE CARBONO Y GRAFENO**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Químico. LINA MARCELA BOLÍVAR PINEDA**

TUTOR

**Dr. VLADIMIR BASIUK EVDOKIMENKO**  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DE 2019



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.

El presente trabajo se desarrolló 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 Doctor Vladimir Basiuk Evdokimenko, con el apoyo financiero de DGAPA-UNAM (IN200516), del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (proyecto No. 250655) y beca maestría (No. De becario 619977).

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente Dra. Margarita Rivera Hernández

Vocal Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

Vocal Dr. Ernesto Rivera García

Vocal Dr. Edgar Álvarez Zauco

Secretario Dra. Ana Sofía Varela Gasque



## **PUBLICACIÓN**

V.A. Basiuk, **L.M. Bolívar-Pineda**, V. Meza-Laguna, E.V. Rybak-Akimova, E.V. Basiuk. Carbon Nanotubes and Graphene Promote Pyrolysis of Free-Base Phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2018**, 9, 4420-4427. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02141

## **CONGRESO**

V.A. Basiuk, **L.M. Bolívar-Pineda**, V. Meza-Laguna, E.V. Rybak-Akimova, E.V. Basiuk. Carbon Nanotubes and Graphene Promote Pyrolysis of Free-Base Phthalocyanine. Encuentro académico QUIMIUNAM. México. CDMX. Agosto 7 de 2018.

*A Jack y Hana los mejores compañeros de vida.*

*A mis Padres: Enismenia y Rafael por confiar y creer en mí.*

*Al amor de mis abuelos: Gertudis y Reinaldo, a ellos, todo lo que soy y donde estoy.*

*A mis hermanos: Daniel, Rafael, Dario y Andrés mi mayor inspiración.*

*A los tres terremotos que llegaron a generar sonrisas: Thomas, Sofia y Celeste.*

Su presencia, sólo amor nos brindó.

Isabella Cruz Quiroz (Q.E.P.D)

Vivirá eternamente, porque mi corazón siempre la recordará.

Raquel Cediél de Angarita (Q.E.P.D)

Para el mechudo de mi vida, quien escribió su historia como estrella fugaz, pero dejando huellas  
imborrables y profundas. Siempre enamorada de su sonrisa y ternura.

¡Lo amaré por siempre! En su honor chitito de mi corazón.

THOMAS MARTÍNEZ PINEDA (Q.E.P.D)

## AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría.
- Al Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) y al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) por la infraestructura, espacio y material facilitado para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca 619977, que me fue otorgada para la realización de mis estudios de maestría y por los rubros concedidos en el proyecto CONACyT – 250655.
- A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico por los recursos otorgados mediante el proyecto DGAPA-UNAM (IN200516).
- Al laboratorio universitario de caracterización Espectroscopia, LUCE-ICAT-UNAM y a la Dra. Selene Rubí Islas, técnico investigador académico por la ayuda en la caracterización de las muestras mediante las técnicas: Espectroscopia infrarroja y RAMAN, y el uso de la prensa hidráulica Enerpac para la elaboración de pastillas.
- A mi asesor el Dr. Vladimir Basiuk, por aceptarme en el grupo de investigación y dirigir mi trabajo de grado de la maestría con su paciencia, aportes, dedicación, imaginación, conocimiento, motivación e innovación.
- A la Dra. Elena Golovataya del ICAT-UNAM, por su apoyo, motivación y por ser el primer puente de aceptación como miembro en su grupo de investigación.
- Al Dr. Víctor Mesa Laguna del ICN-UNAM, por su apoyo con las técnicas de caracterización utilizadas (infrarrojo, Raman y microscopía electrónica de barrido), por su paciencia, consejos, conocimiento compartido y sus valiosos aportes a lo largo de este trabajo.
- A los miembros del jurado por las revisiones y correcciones: Dra. Margarita Rivera Hernández, Dra. Ana Sofía Varela Gasque, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Dr. Ernesto Rivera García y Dr. Edgar Álvarez Zauco.

## AGRADECIMIENTOS A TÍTULO PERSONAL

- Al Candidato a Doctor Johannes Ramírez, a los especialistas Jaime Figueroa, Tatiana Polania y a la Química Leidy González, por su compañía, amistad, complicidad y hermandad, por estar a mi lado sin importar distancia.
- A la Maestra Susana Marín, que con su forma peculiar de ser, ratifica que el mundo de la ciencia es de locos, pero que abundan personas que se ríen de su propia cordura y locura. Por ser amiga y compañera de aventuras.
- A Diego Armando por ser mi amigo de la vida y mi guía espiritual. ¡Por más años de amistad!
- Al candidato a Doctor Sebastián Arenas, por invitarme a ser parte de su locura, en este espléndido país (¡México lindo!).
- A la ingeniera Andrea Clavijo por su apoyo, comprensión, amor, amistad y caminar a mi lado sin tener en cuenta que nuestro rumbo es diferente. ¡Gracias hermana!
- A la comuna 1357, por hacer que mi estancia en México fuese más agradable de lo que imaginaba, a través del conocimiento compartido de cada uno, por las risas, las historias y los consejos.
- Por último, pero no menos importante, a los que más amo y son mi pilar de vida, los miembros de la Familia Pineda Angarita (en especial a mis abuelos, mamá, tías (o): Nohora, Nina, Celmira, Jhon; madrinas: Ligia y Carmen; primos: Nestor, Armando, Islene, Jeimmy, Valentina, Sofía y Thomas) por aportar un granito especial de arena en mi crecimiento como persona y profesional, por y para ellos otro sueño es realidad.



## CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	3
INTRODUCCIÓN .....	5
OBJETIVOS.....	8
Objetivo General .....	8
Objetivos Específicos.....	8
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>9</b>
MARCO TEÓRICO .....	9
1. EL CARBONO .....	9
2. NANOTUBOS DE CARBONO .....	12
2.1. Historia.....	12
2.2. Estructura .....	14
2.3. Síntesis .....	19
2.4. Reactividad química.....	22
2.5. Funcionalización .....	24
2.6. Propiedades y aplicaciones.....	27
3. FTALOCIANINAS.....	31
3.1. Estructura .....	31
3.2. Síntesis .....	34
3.3. Propiedades y aplicaciones.....	36
4. MODELADO MOLECULAR.....	39
4.1. Mecánica molecular .....	40
4.2. Teoría funcional de densidad .....	41
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>45</b>
METODOLOGÍA .....	45
1. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	45
1.1. Funcionalización en fase de gas .....	45
1.2. Caracterización de los productos.....	47
2. CÁLCULOS TEÓRICOS .....	49
2.1. Mecánica molecular .....	50
2.2. Teoría de funcionales de la densidad .....	51

<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>53</b>
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	53
1. EXPERIMENTOS DE SUBLIMACIÓN DE H <sub>2</sub> Pc EN PRESENCIA DE SWCNTs. ....	53
2. EXPLICACIÓN TEÓRICA BASADA EN LA CURVATURA DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	70
3. EXPERIMENTOS DE SUBLIMACIÓN DE H <sub>2</sub> Pc EN PRESENCIA DE MWCNTs Y GRAFENO .....	76
4. EXPLICACIÓN TEÓRICA BASADA EN LA PRESENCIA DE DEFECTOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO .....	83
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>88</b>
CONCLUSIONES .....	88
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>91</b>
REFERENCIAS .....	91

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA I-1.</b> Diferentes formas (alótropos) de carbono. <sup>[21]</sup> .....	10
<b>FIGURA I-2.</b> (a) Diagrama de orbitales atómicos y ejemplo de hibridación $sp^3$ (b) Modelo de orbitales puros s y p (c) representación esquemática de la hibridación sp, $sp^2$ y $sp^3$ del carbono. <sup>[22]</sup> .....	12
<b>FIGURA I-3.</b> Micrografías de transmisión electrónica de nanotubos de carbono. Primeras observaciones reportadas (a) en 1952 (de Radushkevich, L.V. and Lukyanovich, V.M., <i>Zum. Fisc. Chim.</i> , 26, 88, 1952), <sup>[28]</sup> (b) en 1976 (de Oberlin et al., <i>J. Cryst. Growth</i> , 32, 335, 1976), <sup>[25]</sup> (c) en 1991 observaron MWCNTs (Iijima, S, <i>Nature</i> , 354, 56, 1991), <sup>[26]</sup> (d) en 1993 observaron SWCNTs (de Iijima, S. and Ichihashi et al., <i>Nature</i> , 363, 603, 1993). <sup>[27]</sup> .....	14
<b>FIGURA I-4.</b> Nanotubos de carbono: (a) de pared sencilla (SWCNT) y (b) múltiple (MWCNT). .....	15
<b>FIGURA I-5.</b> (a) Visualización teórica para formar un nanotubo a partir de una hoja de grafeno; O es el punto del que se parte para llegar al punto A mediante el vector quiral $OA$ o $C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ . El vector quiral define la estructura del CNT junto al ángulo quiral $\theta$ . T es el eje del CNT, perpendicular al vector quiral. (b) Posibles vectores por el par de número enteros (n, m), para SWCNTs: zigzag, quiral y silla. Los puntos rodeados denotan nanotubos metálicos mientras que los puntos pequeños nanotubos semiconductores. <sup>[23, 31]</sup> .....	16
<b>FIGURA I-6.</b> Representación de la estructura de los tres tipos de SWCNTs. <sup>[33]</sup> .....	16
<b>FIGURA I-7.</b> (a) Estructura básica del enlace hexagonal de la hoja de grafeno (una capa de grafito). Enlace $\pi$ fuera del plano y enlace $\sigma$ en el plano conectando el núcleo de cada átomo de C, (b) Rehibridación generada por la curvatura de la hoja de grafeno para la formación de un SWCNT. Modificado de la referencia. <sup>[29]</sup> .....	17
<b>FIGURA I-8.</b> Modelo molecular de los diferentes defectos en los CNTs: (a) topológicos, (b) defecto Stone Wales, (c) unión incompleta, (d) dopaje. <sup>[36]</sup> .....	19
<b>FIGURA I-9.</b> Representación esquemática de métodos para la producción de CNTs: (a) descarga de arco, (b) ablación por láser, (c) deposición química de vapor. <sup>[37]</sup> .....	22
<b>FIGURA I-10.</b> (a) Ángulo de Piramidalización ( $\theta_p$ ), (b) ángulos de desalineación $\pi$ -orbital $\phi$ a lo largo de C1-C4 en SWCNT y fullereno ( $C_{60}$ ). <sup>[40]</sup> .....	23
<b>FIGURA I-11.</b> Clasificación general de la modificación química de CNTs, basada en diferentes interacciones. <sup>[42]</sup> .....	24
<b>FIGURA I-12.</b> Esquema de SWCNTs en bulto o paquete. ....	29
<b>FIGURA I-13.</b> Estructura molecular de ftalocianinas (a) no sustituidas ( $H_2Pc$ ), (b) tetra (tert-butil) ftalocianina como ejemplo de ftalocianinas sustituidas, (c) un complejo metálico de $H_2Pc$ ( $MPc$ , donde M denota un catión metálico divalente, (d) porfirina sin sustituir. ....	31
<b>FIGURA I-14.</b> Estructuras polimórficas $\alpha$ y $\beta$ de $ZnPc$ . <sup>[62]</sup> .....	32
<b>FIGURA I-15.</b> $CuPcF_{16}$ y $CuPc$ en grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG- <i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> -siglas en inglés). Imágenes de microscopía efecto túnel, de (a) $CuPcF_{16}$ monocapa y (b) $CuPc$ monocapa ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ), (c) y (d) corresponde a $8 \times 8 \text{ nm}^2$ respectivamente. <sup>[65]</sup> .....	33
<b>FIGURA I-16.</b> Proceso propuesto de ciclotetramerización de ftalonitrilo, para la obtención de $MPc$ . <sup>[69]</sup> .....	35

<b>FIGURA I-17.</b> Rutas de síntesis para MPc; reactivos (precursores) y condiciones. (i) Disolvente con alto punto de ebullición (ejemplo hidroquinona) con sal metálica. (ii). Disolventes con alto punto de ebullición con urea y sal metálica. (iii) Litio, pentanol, seguido por hidrólisis acuosa. (iv) Calor, etanol con sal metálica. <sup>[57]</sup> .....	36
<b>FIGURA I-18.</b> a) Espectro UV-visible de ftalocianina de Zinc (ZnPc) y b) diagrama transiciones electrónicas permitidas de una Pc, responsables de las bandas Q y Soret. ....	38
<b>FIGURA I-19.</b> Mecánica molecular. Considera a una molécula como una colección de puntos (átomos) unidos por resortes (enlaces). <sup>[77]</sup> .....	40
<b>FIGURA II-1.</b> Sistema de vacío utilizado para los experimentos de sublimación. ....	47
<b>FIGURA III-1.</b> Aspecto típico de los depósitos en la parte no calentada del reactor de cuarzo para diferentes experimentos de sublimación: (a) H <sub>2</sub> Pc puro, (b) mezcla SWNTs-H <sub>2</sub> Pc, (d) mezcla MWNTs-H <sub>2</sub> Pc, (f) mezcla de grafeno-H <sub>2</sub> Pc. Fotografías de primeros planos de la zona del lado derecho que contienen depósitos cristalinos blancos para los experimentos con (c) mezclas SWNTs-H <sub>2</sub> Pc, (e) MWNTs-H <sub>2</sub> Pc y (g) grafeno-H <sub>2</sub> Pc. La temperatura del reactor disminuyó de izquierda a derecha. ....	55
<b>FIGURA III-2.</b> Comparación de los espectros FTIR de SWCNTs antes y después de la sublimación de H <sub>2</sub> Pc (híbrido SWCNT+H <sub>2</sub> Pc), depósito café de la zona centro del reactor tubular (figura III-1b), cristales blancos de la zona derecha (figura III-1c), ftalonitrilo y H <sub>2</sub> Pc auténtica. ....	57
<b>FIGURA III-3.</b> Comparación de los espectros Raman del depósito de cristales blancos (experimento con la mezcla SWCNTs-H <sub>2</sub> Pc, figura III-8 b) y el ftalonitrilo. ....	59
<b>FIGURA III-4.</b> Espectros Raman de (a) SWCNTs antes y después de la sublimación de H <sub>2</sub> Pc (híbrido SWCNTs+H <sub>2</sub> Pc) y (b) H <sub>2</sub> Pc pura. ....	64
<b>FIGURA III-5.</b> Espectro de masas MALDI-TOF de SWCNTs+H <sub>2</sub> Pc.....	66
<b>FIGURA III-6.</b> Micrografías representativas de cristales de H <sub>2</sub> Pc (a, b), SWCNTs prístinos (c, d), SWCNTs+H <sub>2</sub> Pc (e, f). Magnificación (a, c, e) x 1000 y (b, d, f) x10000. ....	67
<b>FIGURA III-7.</b> Imágenes TEM representativas de (a, b) SWCNTs prístinos, (c, d) SWCNTs+H <sub>2</sub> Pc.....	69
<b>FIGURA III-8.</b> (a, c, d) Geometrías optimizada (proyecciones diferentes) por adsorción de complejos de H <sub>2</sub> Pc con tres tipos de modelo de SWCNT, calculados (a) con campo de fuerza MM+ (c, d) en la teoría funcional de densidad de nivel PBE-D/DNP, junto con las correspondientes energías de formación. Modelos SWCNT: (a, d) zigzag y (c) quiralidad de sillón. (b) Diferencia entre la energía minimizada de la molécula de H <sub>2</sub> Pc aislada y la energía de punto único de la molécula de ftalocianina doblada en el complejo SWCNT+H <sub>2</sub> Pc (a), calculado con MM+ mecánica molecular (e) Diferencias entre la energía minimizada de la molécula de H <sub>2</sub> Pc aislada y la energía de un solo punto de la molécula de ftalocianina doblada en los complejos SWCNT+H <sub>2</sub> Pc (c) y (d), según se calcula en el nivel PBE-D/DNP de DFT. La energía es calculada en kcal/mol.....	72
<b>FIGURA III-9.</b> Geometrías de los híbridos no covalentes: ANT+H <sub>2</sub> Pc y ZNT+H <sub>2</sub> Pc, y cuatro contactos más cercanos calculados con el funcional GGA: PBE puro y con dispersión de corrección de Grimme y TS. Las separaciones entre unidades H <sub>2</sub> Pc y SWCNT (ANT y ZNT) se especifican como distancias N(H <sub>2</sub> Pc) · · · C <sub>SWCNT</sub> en Angstroms (valores negros). Las energías de formación DFT en kcal/mol se muestra en color rojo. Los átomos de carbono de nanotubos se muestran en amarillo, en las geometrías inferiores para la interpretación del lector. La distancia se calcula en Å. ....	75

<b>FIGURA III-10.</b> Comparación de los espectros FTIR de grafeno y MWCNTs antes y después de la sublimación de H <sub>2</sub> Pc y H <sub>2</sub> Pc auténtica. Ampliación del espectro del híbrido MWCNTs+H <sub>2</sub> Pc.....	78
<b>FIGURA III-11.</b> Comparación de los espectros Raman de MWCNTs y grafeno antes y después de la sublimación de H <sub>2</sub> Pc.....	80
<b>FIGURA III-12.</b> Micrografías SEM de (a, b) MWCNTs prístinos; (c, d) MWCNTs-H <sub>2</sub> Pc; (e, f) grafeno prístino (g, h) H <sub>2</sub> Pc tratadas con grafeno. Magnificación (a, c, e, g)x1000 y (b, d, f, h)x10000. Círculos amarillos apuntan a inclusiones menores con una morfología diferente detectada en (c) MWCNTs+H <sub>2</sub> Pc y (h) grafeno tratado con H <sub>2</sub> Pc.....	82
<b>FIGURA III-13.</b> Geometrías optimizadas para los productos covalentes de la adición nucleofílica de H <sub>2</sub> Pc en modelos de grafeno con curvatura positiva inducida por la incorporación de (a) un anillo pentagonal y (b) una unidad de piracileno en sus centros, junto con las correspondientes energías de formación, calculadas en el PBE- D/DNP nivel de teoría funcional de densidad. El sitio de adición, marcado en amarillo, es (a) 5,6-unión y (b) 6,6-unión. (c) Diferencias entre la energía minimizada del radical HPc aislado y la energía puntual única del residuo HPc fuertemente distorsionado en los productos de adición de grafeno+H <sub>2</sub> Pc (a) y (b). La energía es calculada en kcal/mol.....	84

## LISTA DE TABLAS

<b>TABLA I-1.</b> Propiedades físicas de algunos alótopos de carbono. <sup>[19]</sup> .....	11
<b>TABLA I-2.</b> Propiedades mecánicas de CNTs. <sup>[34]</sup> Módulo de Young y resistencia a la tracción para SWCNT (10,10) y MWCNT en comparación con otros materiales.....	29
<b>TABLA III-1.</b> Asignación de modos vibracionales observados en el espectro FTIR de ftalonitrilo, cristales blancos y depósito café. ....	58
<b>TABLA III-2.</b> Asignación de modos vibracionales observados en el espectro FTIR de SWCNTs prístinos, H <sub>2</sub> Pc y SWCNTs+H <sub>2</sub> Pc. ....	61
<b>TABLA III-3.</b> Resultados de energía absoluta en Hartree (Ha) de cada especie aislada y del híbrido SWCNT+H <sub>2</sub> Pc, energía de formación $\Delta E$ (en kcal/mol) del híbrido por interacción no covalente y diferencia de energía $\Delta E$ (en kcal/mol) entre H <sub>2</sub> Pc doblada por la adsorción en la superficie de un SWCNT (ANT y ZNT) y aislada. Calculados obtenido por DFT usando diferentes funcionales (GGA/PBD/ puro y funcionales con dispersión de corrección GGA/PBD-G/ y GGA/PBD-TS). ....	73
<b>TABLA III-4.</b> Porcentajes de la masa de cada uno de los productos principales y colaterales obtenidos en los experimentos de sublimación de la H <sub>2</sub> Pc en presencia de nanomateriales de carbono. ....	77
<b>TABLA III-5.</b> Asignación de modos vibracionales observados en el espectro FTIR de H <sub>2</sub> Pc y MWCNTs+H <sub>2</sub> Pc.....	79
<b>TABLA III-6.</b> Resultados de energía absoluta en Hartree (Ha) de cada especie aislada y del híbrido G+H <sub>2</sub> Pc, energía de formación $\Delta E$ (en kcal/mol) del híbrido por interacción covalente, diferencia de energía $\Delta E$ (en kcal/mol) entre la distorsión de H <sub>2</sub> Pc y aislada y distancia de enlace entre carbono y nitrógeno ( $d_{C-N}$ ). Calculados obtenido por DFT usando diferentes funcionales (GGA/PBD/ puro y funcionales con dispersión de corrección GGA/PBD-G/ y GGA/PBD-TS). ....	87

## ABREVIATURAS

A	Amperios
ANT	Nanotubo de carbono de pared sencilla tipo silla
CNTs	Nanotubos de carbono
CVD	Deposición química de vapor
D	Corrección de dispersión Grimme
DFT	Teoría funcional de densidad
DWCNTs	Nanotubos de carbono de pared doble
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
GGA	Aproximaciones de gradiente generalizado
G	Grafeno
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
H <sub>2</sub> Pc	Ftalocianina de base libre
LDA	Aproximación local de la densidad
MM	Mecánica molecular
MPcs	Ftalocianinas metálicas
mm	Milímetros
MWCNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple
nm	Nanómetros
PBE	Funcional: Perdew Burke Ernzerhof
Pcs	Ftalocianinas
PN	Ftalonitrilo
PL	Fotoluminiscencia
psi	Libras por pulgada cuadrada
RBM	Modo de respiración radial
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SWCNTs	Nanotubos de carbono de pared sencilla
TGA	Análisis termogravimétrico
TPa	Terapascales
HR-TEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
TS	Corrección de dispersión de Tkatchenko & Scheffler
V	Voltios
ZNT	Nanotubo de carbono de pared sencilla tipo zigzag
0D	Cero dimensión
1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones

# RESUMEN

Se planteó la posible funcionalización no covalente de nanotubos de carbono prístinos de pared sencilla (SWCNTs-*single walled carbon nanotubes*-siglas en inglés) con ftalocianina de base libre (H<sub>2</sub>Pc), siguiendo el protocolo de sublimación informado por Basiuk *et al.* (2018),<sup>[1]</sup> empleado para la funcionalización de nanotubos con complejos de ftalocianina metálicas no sustituidas. Si bien se encontró que la preparación del híbrido objetivo SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc es generalmente asequible, se detectó un efecto secundario altamente indeseable, la pirólisis parcial de H<sub>2</sub>Pc, en las condiciones en que se supone que esta ftalocianina es estable. Uno de los principales productos de descomposición es el ftalonitrilo, identificado por infrarrojo de transformada de Fourier y espectroscopia Raman. El rendimiento de ftalonitrilo es aproximadamente del orden del 1%, mientras que la estimación de la cantidad de ftalocianina que permaneció sin descomponer fue de un 77-79%.

Para explicar el fenómeno de la pirólisis de la H<sub>2</sub>Pc en contacto con SWCNTs, se propuso como primera hipótesis un efecto influenciado por la curvatura de los nanotubos de carbono, para ello se realizaron experimentos de sublimación de H<sub>2</sub>Pc en presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple prístinos (MWCNTs-*multi-walled carbon nanotubes* -siglas en inglés), y plaquetas de grafeno, generando resultados cualitativamente similares, con el rendimiento de ftalonitrilo de 5% y 1%, y el grado de conservación de ftalocianina de aproximadamente 64% y 76%, respectivamente. Continuando con la búsqueda de una explicación de los posibles fenómenos físico-químicos que podrían causar la pirólisis de H<sub>2</sub>Pc, se implementaron cálculos teóricos (mecánica molecular y teoría de los funcionales de la densidad). Se descubrió que a pesar de que la molécula de H<sub>2</sub>Pc experimenta una distorsión de flexión tras la adsorción física en las paredes laterales cilíndricas de SWCNTs, esta distorsión causa un aumento en la energía del macrociclo de ftalocianina que es insuficiente para provocar su descomposición térmica. Además de esto, el efecto de curvatura no puede explicar la pirólisis H<sub>2</sub>Pc en presencia de MWCNTs y especialmente grafeno (G), cuya superficie es esencialmente plana.



La segunda hipótesis que se sugirió y se concluye como la explicación más probable para el comportamiento térmico de H<sub>2</sub>Pc se basa en su unión covalente a los defectos topológicos, como anillos pentagonales en la red hexagonal de panal de abejas, que son muy comunes en todos los nanomateriales de carbono derivados del grafito y son capaces de reaccionar con aminas mediante el proceso de adición nucleofílica, de acuerdo con los resultados obtenidos de los cálculos teóricos.

**Palabras claves:** ftalocianina, pirólisis, nanotubos de carbono, grafeno y ftalonitrilo

# ABSTRACT

The possible noncovalent functionalization of pristine single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with free-base phthalocyanine H<sub>2</sub>Pc was proposed, by following the sublimation protocol described previously by Basiuk *et al.* (2018),<sup>[1]</sup> used for nanotube functionalization with unsubstituted metal phthalocyanine complexes. While we found the preparation of target SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc hybrid to be generally affordable, a highly undesirable side effect of partial H<sub>2</sub>Pc pyrolysis was detected, under the conditions when this phthalocyanine is supposed to be stable. One of the main decomposition products is phthalonitrile, as identified by Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy. The yield of phthalonitrile is roughly of the order of 1%, whereas the estimates of how much phthalocyanine remained undecomposed gave 77-79%.

To explain the phenomenon of H<sub>2</sub>Pc pyrolysis in contact with SWCNTs, an effect influenced by curvature of carbon nanotube was proposed as the first hypothesis, for which experiments with H<sub>2</sub>Pc sublimation in the presence of pristine multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and graphene platelets were performed, getting qualitatively similar results, with the yield of phthalonitrile of 5% and 1%, and the degree of phthalocyanine preservation of about 64% and 76%, respectively. Continuing with the search of an explanation of the physico-chemical phenomena which could cause H<sub>2</sub>Pc pyrolysis, we employed theoretical calculations (molecular mechanics and density functional theory). We found that even though H<sub>2</sub>Pc molecule undergoes bending distortion upon physical adsorption on cylindrical SWNT sidewalls, this distortion causes an increase in the energy of phthalocyanine macrocycle which is insufficient to provoke its thermal decomposition. Besides that, the curvature effect cannot explain H<sub>2</sub>Pc pyrolysis in the presence of MWCNTs and especially graphene, whose surface is essentially flat.

The second hypothesis that suggested and concluded as the most likely explanation for the thermal behavior of H<sub>2</sub>Pc is based on its covalent attachment to the topological defects, which contain pentagonal rings, are very common in all graphite-derived carbon nanomaterials and capable of reacting with amines via nucleophilic addition process, according with the results obtained from the theoretical calculations.

**Keywords:** Free-base phthalocyanine; Pyrolysis; Carbon nanotubes; Graphene; Phthalonitrile

# INTRODUCCIÓN

Las ftalocianinas (Pcs-*Phthalocyanines*-siglas en inglés), son una de las moléculas orgánicas más estables térmicamente. De hecho, desde hace algunas décadas se conoce que las Pcs no sustituidas, son capaces de sublimar sin descomposición a presión reducida ( $\sim 10^{-2}$  Torr) y altas temperaturas, aproximadamente entre 350-550 °C. <sup>[2-6]</sup> Esta excelente propiedad de las ftalocianinas no solo se usa ampliamente para su purificación, sino que también se puede emplear para estudiar sus características espectrales de fase de vapor. <sup>[2-4]</sup> Para los complejos metálicos de Pcs (MPc= anión ftalocianiato  $C_{32}H_{16}N_8^{2-}$ , M= H<sub>2</sub> o catión de transición divalente), en particular para CoPc, NiPc, CuPc y ZnPc, la presencia de un átomo de metal central es un factor importante que contribuye a su estabilidad. <sup>[4]</sup> Sin embargo, la ftalocianina de base libre no es la menos estable térmicamente y resulta ser superior respecto a complejos tales como MnPc, <sup>[4]</sup> CdPc y SnPc, <sup>[7]</sup> ilustrando así el hecho de que es la hiperconjugación  $\pi$  dentro del ligando macrocíclico en sí mismo, lo que rige la estabilidad de todos sus complejos.

La combinación de estabilidad térmica excepcional con otras propiedades potencialmente útiles hace que las Pcs sean muy atractivas para aplicaciones versátiles, como compuestos individuales y como componentes de sistemas complejos. Un ejemplo brillante de este último, son los híbridos de ftalocianinas con nanotubos de carbono (CNTs-*Carbon Nanotubes*- siglas en inglés). La razón, es un amplio espectro de aplicaciones potenciales que pueden ofrecer los materiales nanohíbridos, como nanocompuestos avanzados de alta resistencia, catalizadores para las reacciones de reducción de oxígeno (O<sub>2</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), baterías Li/SOCl<sub>2</sub>, dispositivos fotovoltaicos y fotoelectrónicos, materiales ópticos no lineales, válvulas de spin moleculares, dispositivos de emisión de campo, así como sensores electroquímicos para una variedad de gases y solutos. <sup>[1, 8]</sup>

Una de las características deseables de los híbridos de CNTs+Pc obtenidos mediante funcionalización covalente y no covalente, es la distribución homogénea de moléculas de ftalocianinas sobre las paredes laterales de los nanotubos. Para lograr esto, idealmente, las

Pcs deben ser solubles. Sin embargo, a pesar de la aparente similitud estructural cercana a las porfirinas, la mayoría de las Pcs no sustituidas poseen una solubilidad extremadamente baja en disolventes convencionales (aproximadamente  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  mol/kg).<sup>[9, 10]</sup> Este problema se puede resolver de tres maneras.<sup>[1, 8]</sup> La primera solución que se usa con mayor frecuencia es emplear Pcs sustituidas, las cuales exhiben una solubilidad mayor; la desventaja es un costo económico alto, en consecuencia, una disponibilidad más limitada de Pcs sustituidas en comparación con los compuestos originales no sustituidos. La segunda opción contempla la síntesis *in situ* de Pcs en presencia de CNTs; aunque proporciona un buen contacto entre las paredes laterales de los nanotubos y las moléculas macrocíclicas, la formación de una fase separada de la Pc recientemente formada difícilmente puede ser considerado como un resultado deseable. Ambas estrategias mencionadas anteriormente involucran grandes cantidades de disolventes orgánicos, lo que no es particularmente bienvenido desde el punto de vista ambiental.

La existencia de un tercer enfoque se relaciona con la capacidad de las Pcs no sustituidas para sublimar sin descomposición a presión reducida.<sup>[2-5]</sup> Los primeros pasos para su desarrollo se emprendieron hace una década, aunque sin tener en mente este objetivo específico. En particular, Lozzi *et al.* (2008)<sup>[11]</sup> estudiaron las propiedades electrónicas y estructurales de las películas de CuPc delgadas y ultrafinas depositadas desde la fase gaseosa en CNTs de pared múltiple, cultivadas sobre un soporte de silicio; sin embargo, este grupo de investigadores se ocupó de dos fases de MWCNTs y CuPc que se contactan por separado, y no de un híbrido CNTs+Pc en un sentido estricto. Por otro lado, Schulte *et al.* (2007)<sup>[12, 13]</sup> realizaron la encapsulación de moléculas de CoPc en CNTs de doble pared abiertos (DWCNTs-*double-walled carbon nanotubes*-siglas en inglés) y MWCNTs. Esto se logró sellando los componentes en un tubo de cuarzo al vacío de  $10^{-6}$  Torr, seguido de calentamiento a 370-375°C por tres días, y luego eliminación de CoPc depositado en las paredes laterales del CNT externo mediante enjuague repetido con una mezcla de cloroformo y de ácido trifluoroacético al 1%. Por lo tanto, una vez más, el material obtenido no era el mismo que el híbrido objetivo CNTs+Pc.

Un análisis crítico de los hechos resumidos anteriormente, estimuló a Basiuk *et al.* (2018)<sup>[1]</sup> a explorar la posibilidad de la funcionalización no covalente asistida por sublimación de las paredes laterales de nanotubos con Pcs no sustituidas. Demostrando que los CNTs de pared sencilla se pueden funcionalizar con complejos de ftalocianinas metálicas (MPc; M= Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>), por medio de la adsorción de la fase gaseosa en vacío moderado a temperaturas de 400-500 °C. De acuerdo con la obtención de imágenes por microscopía electrónica, las capas de ftalocianinas depositadas fueron relativamente uniformes, sin que se detectaran micro y/o nanocristales de MPc de partida. <sup>[1]</sup>

Continuando con la investigación desarrollada por Basiuk *et al.* (2018),<sup>[1]</sup> se planeó estudiar la viabilidad de la funcionalización no covalente de SWCNTs con ftalocianina de base libre (H<sub>2</sub>Pc), siguiendo los mismos principios operativos (diseño experimental) y bajo condiciones similares a los de sus complejos metálicos. Dada la misma capacidad de sublimación de H<sub>2</sub>Pc que la de las MPc, no se previeron complicaciones. No obstante, mientras que la preparación del híbrido SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc, resultó ser generalmente asequible, se observó un efecto secundario altamente indeseable: la pirólisis de H<sub>2</sub>Pc, en las condiciones en que se supone que es muy estable. Por consiguiente, el objetivo principal del presente trabajo consistió en utilizar algunas herramientas experimentales y teóricas para explicar este fenómeno (mecánica molecular y teoría funcional de la densidad). Teniendo en cuenta, que la pirólisis de Pcs está estrechamente relacionada con la síntesis de CNTs. Varios grupos de investigación han reportado que los MWCNTs pueden crecer mediante pirólisis de ftalocianinas metálicas (Pcs con cationes de transición con carga 2+).<sup>[14-17]</sup> Las condiciones de pirólisis pueden variar: los nanotubos se pueden cultivar al vacío,<sup>[14]</sup> en viales sellados al vacío,<sup>[16]</sup> bajo atmosfera de Argón/hidrógeno<sup>[17, 18]</sup> o acetileno<sup>[15]</sup> con temperaturas de pirólisis que abarcan desde 700 °C<sup>[14]</sup> a 1100 °C<sup>[17]</sup> (usualmente 800-1000 °C). Se menciona que todos los casos que se han informado se limitan al uso de tres complejos: FePc,<sup>[15-17]</sup> CoPc<sup>[16]</sup> y NiPc,<sup>[14, 18]</sup> pero no se ha incluido H<sub>2</sub>Pc.

# OBJETIVOS

## Objetivo General

Estudiar mediante métodos experimentales y teóricos la descomposición de la ftalocianina de base libre promovida por nanotubos de carbono pared sencilla durante el proceso de obtención de nanohíbridos CNTs+H<sub>2</sub>Pc en fase gas libre de disolventes.

## Objetivos Específicos

- Explorar la posibilidad de funcionalización no covalente nanotubos de carbono de pared sencilla con ftalocianina de base libre mediante experimentos de sublimación.
- Realizar un análisis comparativo de la pirólisis de la H<sub>2</sub>Pc, con experimentos de sublimación en presencia de SWCNTs, MWCNTs y grafeno, en las mismas condiciones experimentales.
- Caracterizar los materiales obtenidos en los experimentos de sublimación por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y Raman, microscopia electrónica de barrido y espectrometría de masas (MALDI-TOF).
- Examinar los posibles productos (MC+H<sub>2</sub>Pc; MC: materiales de carbono) covalentes y no covalentes, utilizando cálculos teóricos, que van desde la mecánica molecular hasta la teoría del funcional de la densidad para explicar el fenómeno de la pirólisis de H<sub>2</sub>Pc.
- Evaluar el efecto de la corrección de dispersión en el funcional PBE (teoría del funcional de la densidad), en el estudio de los modelos SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc y G+H<sub>2</sub>Pc formados por interacción no covalente y covalente por defectos, respectivamente, con el módulo DMol3 del paquete Materials Studing 6.0.

# CAPÍTULO I

## MARCO TEÓRICO

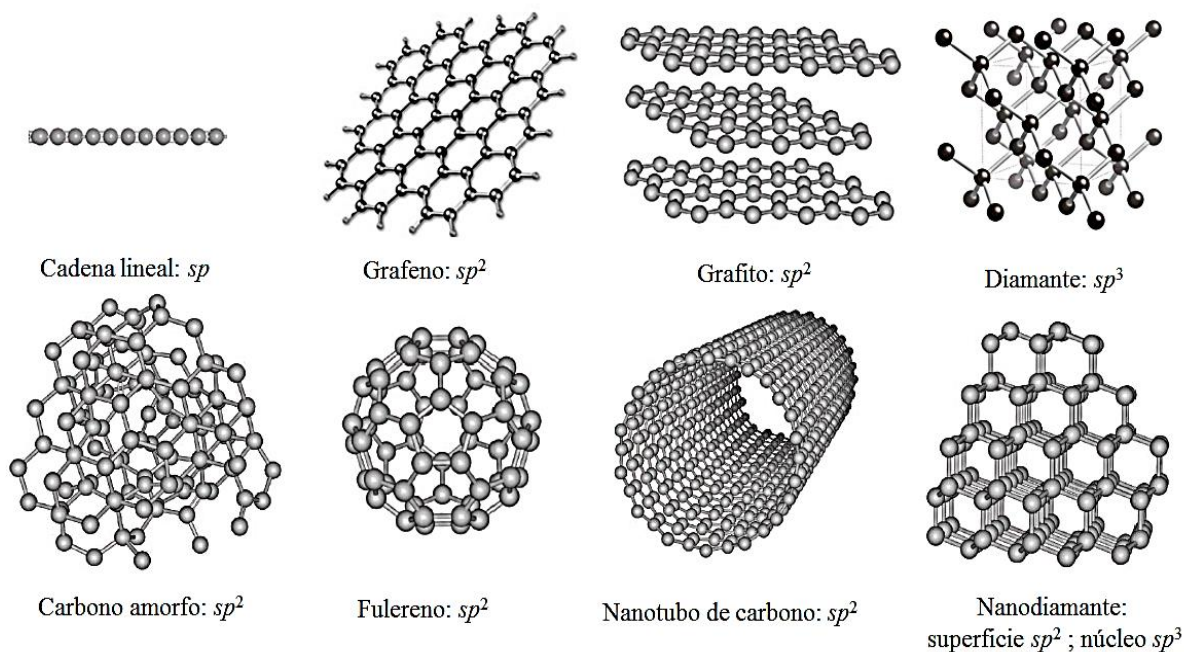
---

*“Aprendo no para saber, sino para ignorar menos.”  
Sor Juana Inés de la Cruz*

### 1. EL CARBONO

El carbono (C) es un elemento químico no metálico con un número atómico de seis (6) y se ubica en el grupo catorce (14) de la tabla periódica. <sup>[19]</sup> El carbono se detecta en abundancia en el universo (sol, estrellas, cometas y en la atmósfera de los planetas), siendo el cuarto elemento más prolífico en el sistema solar después del hidrógeno, helio y oxígeno, y se encuentra principalmente como hidrocarburos. <sup>[20]</sup> El carbono proporciona la base de la vida en la tierra y se presenta en la naturaleza de diversas formas, denominadas alótropos, entre los más conocidos actualmente son: el grafito, grafeno (G, *Graphene*-siglas en inglés) diamante, fullereno, nanodiamante, nanotubos de carbono y carbono amorfo (figura I-1); aunque la estructura de los alótropos está constituida de carbono completamente, sus propiedades químicas y físicas son diferentes (tabla I-1); <sup>[19,20]</sup> esta disparidad es el resultado de distintos arreglos de su estructura atómica. <sup>[20]</sup>





**FIGURA I-1.** Diferentes formas (alótropos) de carbono. <sup>[21]</sup>

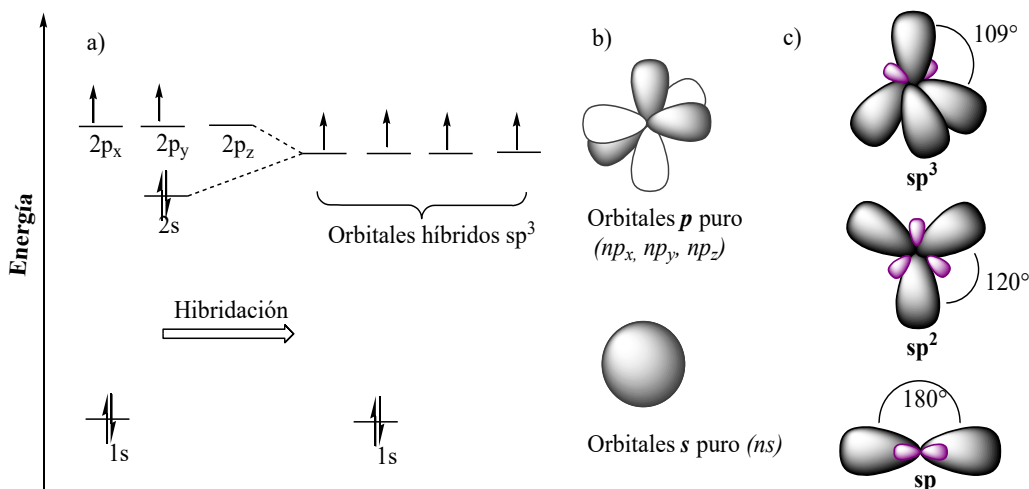
La versatilidad de carbono es consecuencia de su configuración electrónica en su estado fundamental  $1s^2 2s^2 2p^2$ , donde dos electrones están fuertemente unidos cerca del núcleo y los cuatro restantes como electrones de valencia, que indican la tendencia a formar cuatro enlaces covalentes (tetravalencia). <sup>[20, 22]</sup> La capa externa ( $2s^2 2p^2$ ), contiene dos orbitales atómicos  $p$  parcialmente llenos y un orbital  $p$  vacío, el cual es ocupado por un electrón del orbital  $2s$ . La promoción del electrón se debe a la baja diferencia de energía entre los orbitales  $2s$  y  $2p$  en comparación con la energía liberada en los enlaces químicos (figura I-2a). <sup>[22]</sup> En consecuencia, es posible que las funciones de onda de los orbitales  $2s$  y  $2p$  se combinen y formen orbitales híbridos equivalentes, que se encuentran orientados en una dirección particular y maximizan el traslape cuando el carbono se une con otros átomos y que se refleja en la creación de enlaces covalentes de mayor fuerza y estabilidad. <sup>[20, 22]</sup>

**TABLA I-1.** Propiedades físicas de algunos alótropos de carbono. <sup>[19]</sup>

Alótropos de carbono	Grafito	Diamante	Fulereo	CNTs
<b>Propiedades</b>				
Dimensión	2D	3D	0D	1D
Densidad específica (g/cm <sup>3</sup> )	1.9-2.3	3.5	1.7	0.8-1,8
Conductividad eléctrica (S/cm)	4000 <sup>P</sup> , 3.3 <sup>C</sup>	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup>
Movilidad electrón (cm <sup>2</sup> /V*s)	~10 <sup>4</sup>	1800	0.5-6	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>
Conductividad térmica W/(m*K)	298 <sup>P</sup> , 2.2 <sup>C</sup>	900-2320	0.4	2000-6000
Coeficiente de expansión térmica (K <sup>-1</sup> )	-1x10 <sup>-6P</sup> , 2.9x10 <sup>-5C</sup>	(1~3)x10 <sup>-6</sup>	6.2x10 <sup>-5</sup>	---
Estabilidad térmica en el aire (°C)	450~650	<600	<600	>700

Nota: P: en plano; C: eje c.

Hay tres posibles hibridaciones que puede presentar el carbono:  $sp^3$ , combinación del orbital  $2s$  con tres orbitales  $2p$ , y así mismo el orbital  $2s$  se puede combinar con un menor número de orbitales  $2p$  para formar orbitales híbridos  $sp^2$  o  $sp$ , respectivamente. Los orbitales puros e híbridos y su disposición espacial se muestran en la figura I-2. Dependiendo del tipo de hibridación, los compuestos resultantes manifiestan variedad de características estructurales: los átomos de C hibridados  $sp$  constituyen cadenas lineales, mientras que hibridaciones  $2s$  y  $2p$  dan lugar a estructuras planas y a redes tetraédricas tridimensionales, respectivamente. <sup>[20,</sup>  
<sup>22]</sup> En los átomos de C hibridados  $sp$  o  $sp^2$  hay dos orbitales  $p$  que no participan en la hibridación. Estos pueden formar enlaces  $\pi$  adicionales que no presentan simetría rotacional como los enlaces  $\sigma$ . <sup>[22]</sup>



**FIGURA I-2.** (a) Diagrama de orbitales atómicos y ejemplo de hibridación  $sp^3$  (b) Modelo de orbitales puros  $s$  y  $p$  (c) representación esquemática de la hibridación  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  del carbono. [22]

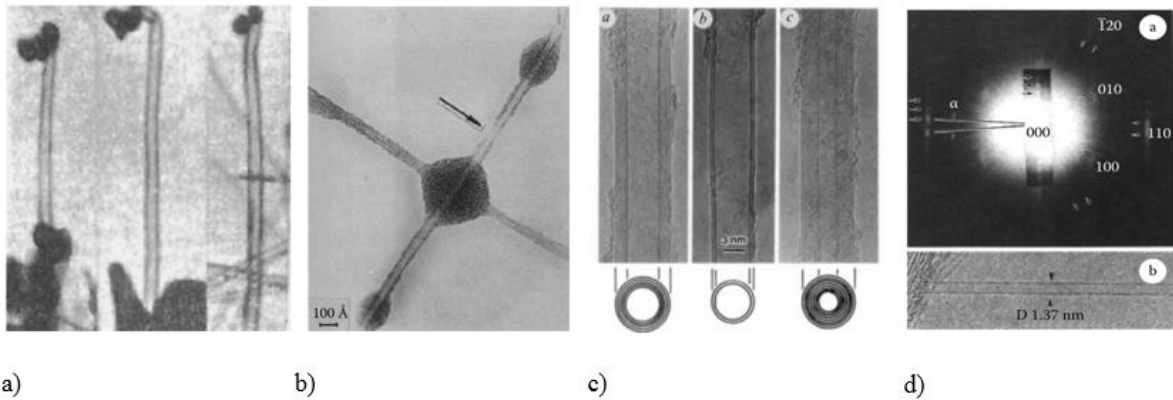
## 2. NANOTUBOS DE CARBONO

### 2.1. Historia

Los nanotubos de carbono se han convertido en uno de los materiales más estudiados y se les atribuye la activación de la revolución de la nanotecnología. [23] Sin embargo, aún no es claro a quién se le debe otorgar el crédito del hallazgo de los CNTs, aunque la mayoría de artículos publicados en diversas revistas relacionadas con el campo de la investigación y tecnología en carbono comienzan refiriéndose al “*descubrimiento de nanotubos de carbono por Iijima en 1991...*” Tal afirmación recurrente hace una declaración que es incorrecta de los investigadores y científicos que precedieron esta cita en el camino hacia la comprensión de los materiales de carbono.

El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos fue en 1889, patentado en Estados Unidos por Hughes y Chambers. [24] Otra evidencia experimental relacionada con la formación de CNTs data a principios de la década de 1950 donde Radushkevich y Lukyanovich publicaron un informe con imágenes claras de fibras de

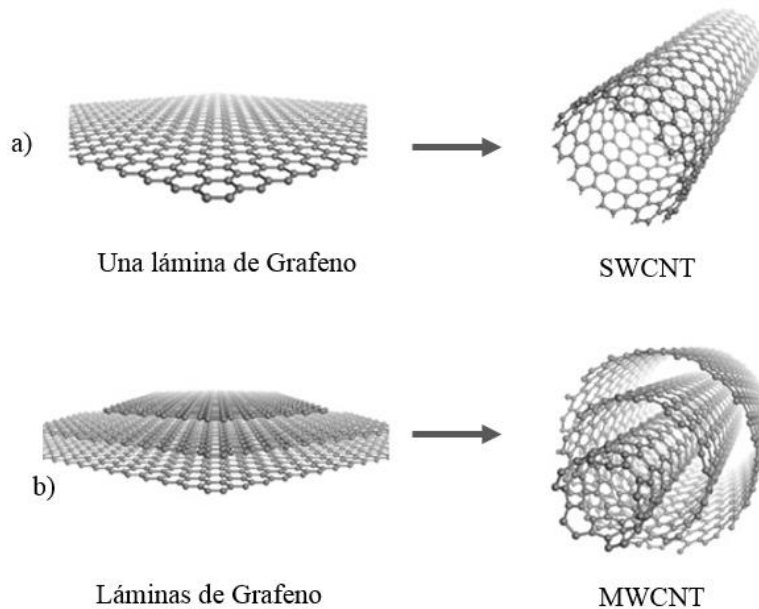
carbono huecas (figura I-3a), dicha investigación pasó desapercibida por ser divulgada en la ex Unión Soviética en el idioma ruso a mediados de la guerra fría y se adiciona que el acceso a la prensa soviética era difícil. [23, 24] Desde entonces, numerosos grupos científicos difundieron por separado y sin aludir a los descubrimientos anteriores, diferentes trabajos sobre este material aún desconocido. Por otro lado, Oberlin y Endo en 1976 reportaron la obtención de fibras carbonosas a través de la descomposición de benceno (figura I-3b), [25] estas fibras actualmente son conocidas como nanotubos de pared sencilla o doble. [24] Pese a que ya se tenían indicios de las primeras apariciones de CNTs, no sería hasta 1991 cuando fueron reconocidos a nivel mundial con el documento titulado “Helical microtubules of graphitic carbon” de Iijima, en el que se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*HRTEM-High resolution transmission electron microscopy*-en inglés) de lo que hoy se denominan nanotubos de carbono de pared múltiple, que se generaron accidentalmente por descarga de arco, técnica utilizada para obtener fullerenos (figura I-3c). [23, 26] Adicionalmente, Iijima en compañía de Ichihashi en 1993 divulgaron la síntesis de SWCNTs por medio del artículo “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter” [27] (figura I-3d). A partir de ese momento, la demanda de los diversos sectores de la industria como espacial y aeroespacial de materiales ligeros y resistentes con propiedades mejoradas han llevado a un progreso sustancial en la producción y caracterización de los filamentos de carbono, [24] a través de una amplia gama de aplicaciones debido a sus propiedades únicas, estructurales, químicas, mecánicas, térmicas, ópticas y electrónicas. [23]



**FIGURA I-3.** Micrografías de transmisión electrónica de nanotubos de carbono. Primeras observaciones reportadas (a) en 1952 (de Radushkevich, L.V. and Lukyanovich, V.M., *Zum. Fisc. Chim.*, 26, 88, 1952),<sup>[28]</sup> (b) en 1976 (de Oberlin *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 32, 335, 1976),<sup>[25]</sup> (c) en 1991 observaron MWCNTs (Iijima, S, *Nature*, 354, 56, 1991),<sup>[26]</sup> (d) en 1993 observaron SWCNTs (de Iijima, S. and Ichihashi *et al.*, *Nature*, 363, 603, 1993).<sup>[27]</sup>

## 2.2. Estructura

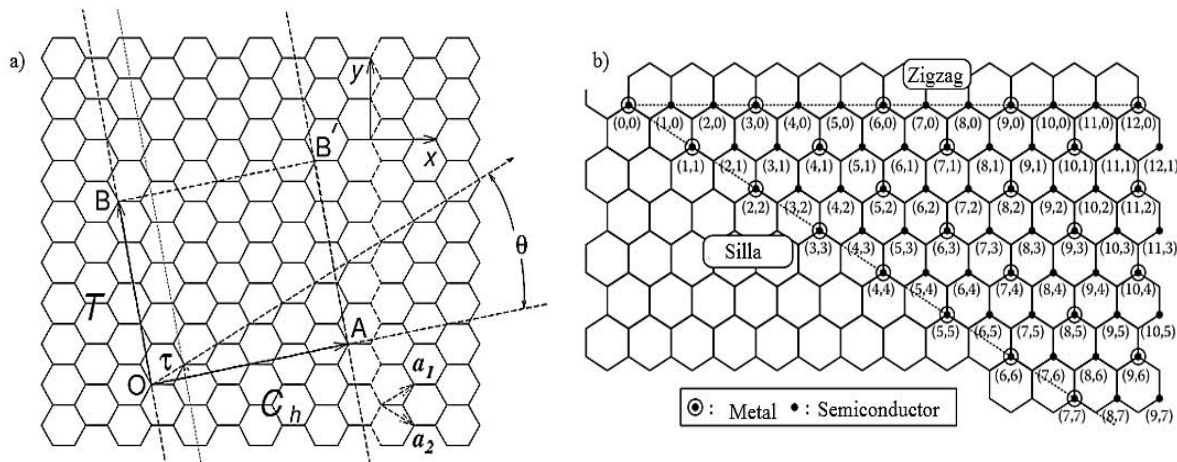
Un nanotubo de carbono es una lámina u hoja de grafeno (red de átomos de carbono con estructura de panel de abejas -hexágonos y ocasionalmente pentágonos-) de cierto tamaño enrollada cilíndricamente con hibridación  $sp^2$  y unidimensional (1D), con diámetros de tamaño nanométrico, longitud de hasta varios milímetros y pueden estar abiertos o cerrados en cada extremo con una estructura similar a un fullereno.<sup>[24, 29]</sup> Generalmente los CNTs se clasifican de acuerdo al número de láminas de grafeno que lo conformen: SWCNTs y MWCNTs. Los SWCNTs poseen la geometría más simple y se han observado con diámetros que van de 0.4 a 3 nm y su formación se puede visualizar al enrollar una lámina de grafeno, mientras MWCNTs son una colección de SWCNTs concéntricos con diversos diámetros y logran alcanzar diámetros de 2 nm hasta 100 nm, dependiendo de las hojas de grafeno que lo constituyen<sup>[29, 30]</sup> (Figura I-4).



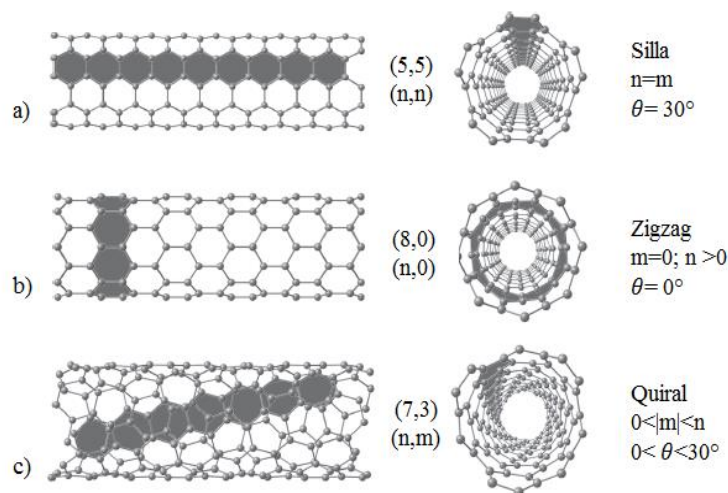
**FIGURA I-4.** Nanotubos de carbono: (a) de pared sencilla (SWCNT) y (b) múltiple (MWCNT).

La estructura interna de un CNT (SWCNT), se relaciona con el número discreto de direcciones u orientaciones en la que se puede enrollar la hoja de grafeno, es decir, a través de su quiralidad o helicidad que se explica en términos de su celda unidad 1D, definida por los vectores  $\vec{C}_h$  y  $\mathbf{T}$ , <sup>[31]</sup> como se muestra en la figura I-5a. La circunferencia de cualquier nanotubo se expresa en términos del vector quiral  $\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$  que conecta dos sitios cristalográficamente equivalentes (dos átomos de carbono) en la lámina de grafeno, donde  $\hat{a}_1$  y  $\hat{a}_2$  son vectores básicos,  $n$  y  $m$  son denominados índices de Hamada, (números enteros  $0 \leq m \leq n$ ) y establecen el ángulo quiral ( $\theta$ ). <sup>[31-33]</sup> Los diferentes valores que se logran obtener de estos dos parámetros determinan tres tipos de SWCNTs, en relación con su estructura: nanotubo aquiral silla ( $n = m$ ,  $\theta = 30^\circ$ ), aquiral zigzag ( $m = 0$ ,  $n > 0$ ,  $\theta = 0^\circ$ ) y quiral ( $0 < |m| < n$ ,  $0 < \theta < 30^\circ$ ). Un nanotubo es quiral cuando  $n \neq m \neq 0$ , de lo contrario es aquiral (figura I-6). <sup>[29, 31, 32]</sup>

La forma en que la lámina de grafeno se enrolla juegan un papel importante en la determinación de propiedades electrónicas de SWCNTs: nanotubos tipo silla son metálicos mientras zigzag y quiral pueden ser semimetales o semiconductores [32, 33] (figura I-5b).

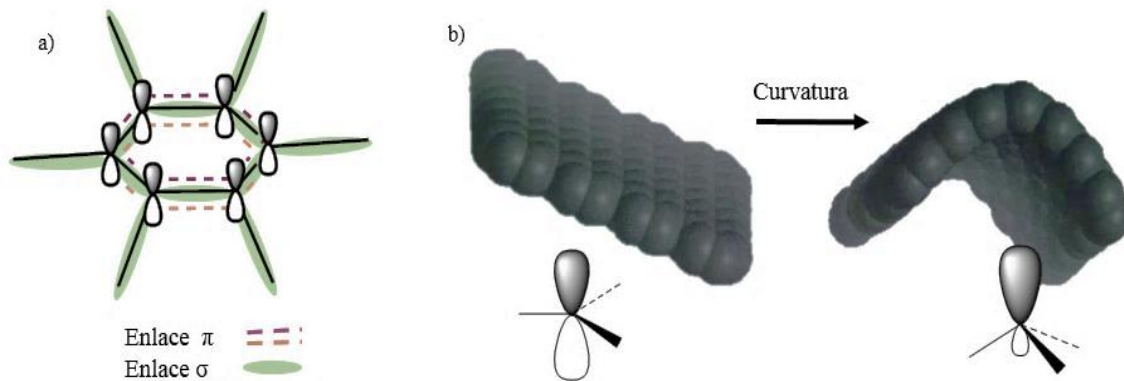


**FIGURA I-5.** (a) Visualización teórica para formar un nanotubo a partir de una hoja de grafeno; O es el punto del que se parte para llegar al punto A mediante el vector quiral  $\vec{OA}$  o  $C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ . El vector quiral define la estructura del CNT junto al ángulo quiral  $\theta$ . T es el eje del CNT, perpendicular al vector quiral. (b) Posibles vectores por el par de número enteros  $(n, m)$ , para SWCNTs: zigzag, quiral y silla. Los puntos rodeados denotan nanotubos metálicos mientras que los puntos pequeños nanotubos semiconductores. [23, 31]



**FIGURA I-6.** Representación de la estructura de los tres tipos de SWCNTs. [33]

Por otro lado, la curvatura que se forma al enrollar la hoja de grafeno para producir un SWCNT, genera confinamiento cuántico y rehibridación  $\sigma$ - $\pi$ , en la que los tres enlaces  $\sigma$  (conexión de un átomo de carbono con otros tres formando hexágonos y en algunos casos pentágonos) se encuentra en el plano y el orbital  $\pi$  está más deslocalizado en el exterior del tubo (fuera del plano) <sup>[19, 34]</sup> (figura I-7). El enlace  $\sigma$ , es un fuerte enlace covalente, responsable de la alta rigidez y resistencias de un CNT mientras el orbital  $\pi$ , perpendicular al plano del enlace  $\sigma$ , contribuye principalmente a la interacción de la superficie del nanotubo y es un enlace mucho más débil que el enlace  $\sigma$ . <sup>[19]</sup> Lo anterior, hace que los nanotubos de carbono obtengan propiedades únicas: físicas (mecánicas, eléctricas, térmicas), químicas y biológicas. <sup>[34]</sup>



**FIGURA I-7.** (a) Estructura básica del enlace hexagonal de la hoja de grafeno (una capa de grafito). Enlace  $\pi$  fuera del plano y enlace  $\sigma$  en el plano conectando el núcleo de cada átomo de C, (b) Rehibridación generada por la curvatura de la hoja de grafeno para la formación de un SWCNT. Modificado de la referencia. <sup>[29]</sup>

Los CNTs pueden presentar en su estructura defectos nativos que se producen durante el proceso de síntesis o inducidos, los cuales influyen en las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Los defectos más comunes de CNTs son topológicos, de uniones incompletas (vacantes, intersticiales, bordes y bordes) y dopaje, que incluyen elementos diferentes al

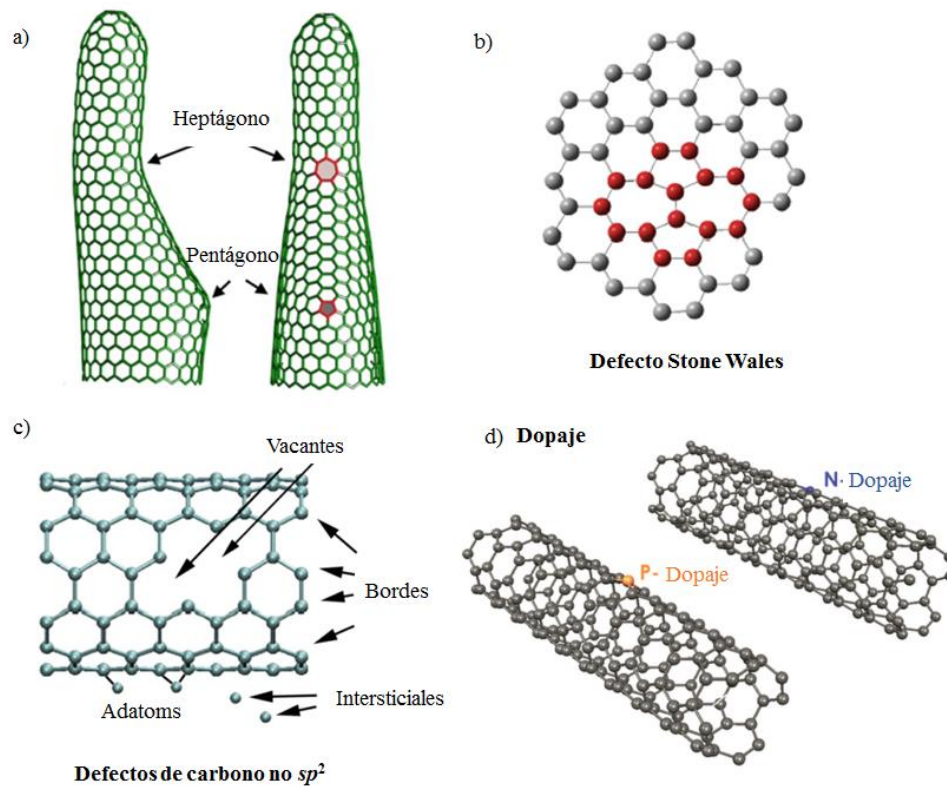


carbono. <sup>[19, 35, 36]</sup> En general, la mayoría de los SWCNTs están libres de defectos, mientras que los MWCNTs son relativamente más defectuosos. <sup>[34]</sup>

Los defectos topológicos (defecto nativo) son imperfecciones que distorsionan significativamente la curvatura del CNT. Estos defectos son causados por la presencia de pentágonos y heptágonos, que se encuentran incrustados en la red hexagonal  $sp^2$  (figura I-8a). <sup>[36]</sup> Los defectos de mayor trascendencia en los nanotubos es conocido como *Stone Wales*, consiste en la combinación de dos pentágonos y dos heptágonos (5-7-7-5) (figura I-8b). <sup>[36]</sup>

Los defectos de uniones incompletas o cristalográficos, también son defectos nativos, como las vacantes, que son sitios en que faltan átomos de carbono o defectos de bordes, presentes en nanotubos abiertos y defectos intersticiales, que representan átomos libres atrapados entre láminas gráficas (figura I-8c). <sup>[19, 36]</sup> Los defectos de vacantes e intersticiales no preservan la conectividad de la red hibridada  $sp^2$ , mientras los pares heptágono-pentágono si lo hacen. <sup>[36]</sup>

Los defectos inducidos como el dopaje surgen de átomos sustitutivos no de carbono incrustados en la red tubular del CNT (figura I-8d). Por ejemplo, se ha demostrado que los átomos de nitrógeno (N) y boro (B) podrían integrarse en la red de los nanotubos. Ambos como dopantes, aumentarían la reactividad química de la superficie del nanotubo; en el caso de N se debe a que tiene un electrón más que C mientras que B tiene un electrón menos. <sup>[36]</sup>



**FIGURA I-8.** Modelo molecular de los diferentes defectos en los CNTs: (a) topológicos, (b) defecto Stone Wales, (c) unión incompleta, (d) dopaje. <sup>[36]</sup>

### 2.3. Síntesis

La producción de CNTs se realiza principalmente por tres técnicas: descarga de arco eléctrico, ablación con láser y deposición química de vapor (*CVD-Chemical vapor deposition* - siglas en inglés), sin embargo, existen otros métodos como pirólisis, electrolisis, proceso hidrotermal y síntesis en llama de hidrocarburos.

Los tres métodos principales constan de tres componentes esenciales: (i) partículas de catalizador que proporcionan los sitios de reacción, (ii) fuente de carbono y (iii) de calor. <sup>[37]</sup>

### 2.3.1. Descarga de arco

La técnica descarga de arco involucra la condensación de átomos de carbono generados por la evaporación de una fuente de carbono sólido. <sup>[37]</sup> El proceso se lleva a cabo por la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito de alta pureza (ánodo-cátodo), separados por una distancia aproximada de 1 mm, a través de ellos se pasa una corriente eléctrica de 50-120 A y un voltaje de 20-25 V, bajo una atmosfera inerte, generalmente a presiones reducidas entre 0.049 y 0.69 atmósferas <sup>[19, 37]</sup> (figura I-9a). Usualmente el ánodo es dopado con partículas de hierro (Fe), níquel (Ni) y cobalto (Co) como catalizadores y en el cátodo se forma el depósito de CNTs y otros subproductos carbonosos no deseados (partículas de grafito, carbono amorfo), que disminuyen el rendimiento de los CNTs. <sup>[37]</sup> Este método es difícil de controlar debido al uso de altas temperaturas ( $\sim 2900$  °C), por ende consume bastante energía y es costoso. <sup>[37]</sup>

### 2.3.2. Ablación por láser

El método de vaporización o ablación con láser pulsado, utiliza un láser de alta energía para vaporizar un objetivo de grafito que contiene partículas de Ni y Co a temperatura de  $\sim 1100$  °C, aplicando un flujo de gas inerte a través de la cámara de reacción. <sup>[19, 37]</sup> SWCNTs con alta pureza se pueden obtener con este método. En comparación con los MWCNTs preparados en una cámara de descarga de arco, los MWCNTs cultivados en un proceso de ablación con láser son relativamente cortos, en sí los CNTs son de mayor calidad que los producidos por el método de descarga de arco. Sin embargo, la tasa de producción es baja, y tiene un alto costo económico en capital como en energía. <sup>[37, 38]</sup> La figura I-9b representa el diseño del proceso.

Tanto la descarga de arco como las técnicas de ablación láser están limitadas en el volumen de muestra que pueden producir en relación con el tamaño de la fuente de carbono (el ánodo

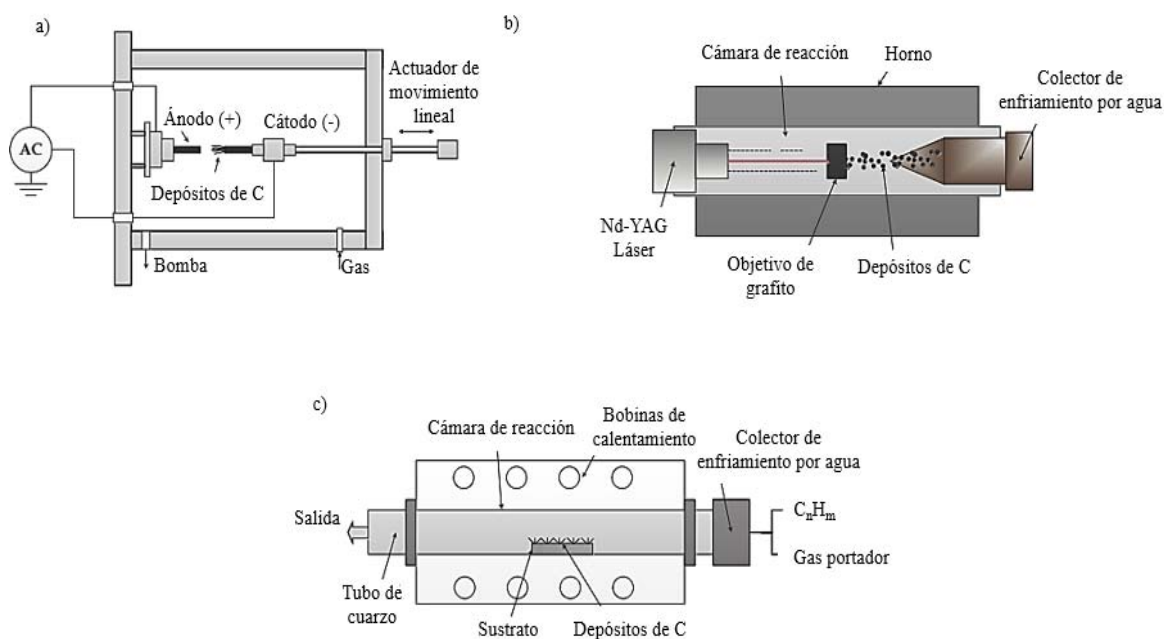
en la descarga de arco y el objetivo en la ablación con láser). Además, son necesarios pasos de purificación posteriores para separar los tubos de los subproductos indeseables. [38]

### **2.3.3. Deposición química de vapor**

El método de deposición química implica la descomposición de un hidrocarburo en fase de gas, como fuente de carbono, sobre un catalizador de metal de transición. [37] El mecanismo de crecimiento de los nanotubos por este método, consiste en la disociación de moléculas de hidrocarburos y la saturación de átomos de carbono en el catalizador de metal. [37] El uso de catálisis reduce la necesidad de altas temperaturas, por ende se utiliza un intervalo de 400-1200 °C. [39] En la figura I-9c, se presenta el esquema del reactor a utilizar en este proceso catalítico de descomposición.

En la deposición química de vapor se han de generar MWCNTs a temperaturas entre 500 y 900 °C, mientras que a temperaturas aproximadamente en un intervalo de 900 a 1200 °C se favorece el crecimiento de SWCNTs, dado que los SWCNTs tienen mayor energía de formación, por consiguiente, es más fácil sintetizar MWCNTs por la mayoría de hidrocarburos. [39]

Actualmente, las muestras reales de SWCNTs contienen una distribución de diámetros y ángulos quirales debido a que, por el momento, no hay técnicas experimentales de síntesis que produzcan CNTs de una sola quiralidad.

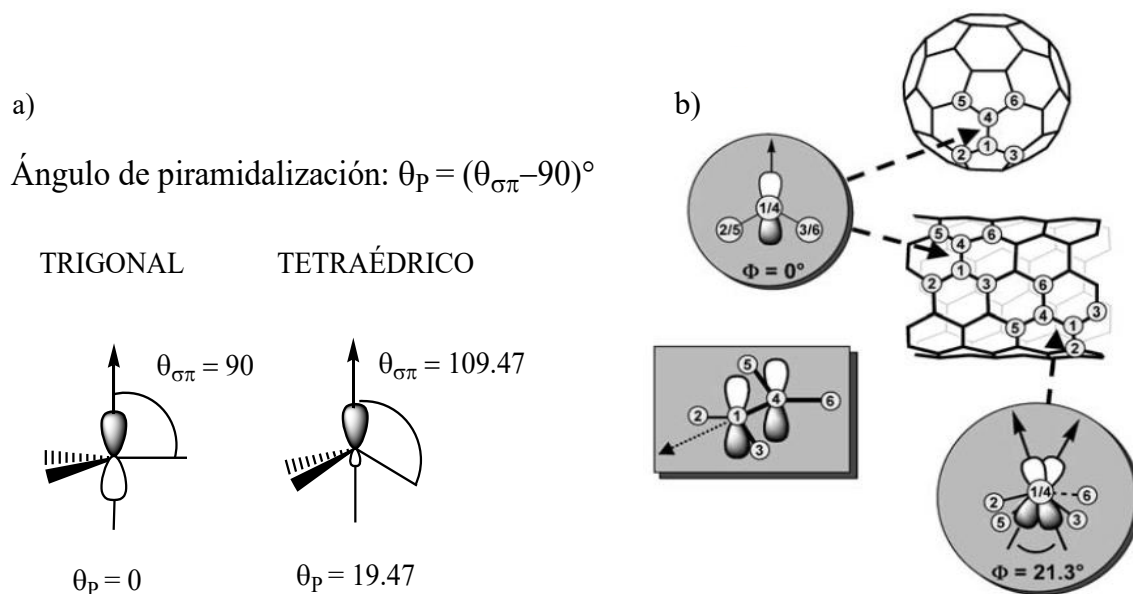


**FIGURA I-9.** Representación esquemática de métodos para la producción de CNTs: (a) descarga de arco, (b) ablación por láser, (c) deposición química de vapor. <sup>[37]</sup>

## 2.4. Reactividad química

Un SWCNT sin grupos funcionales o defectos en su estructura es una macromolécula aromática químicamente inerte. <sup>[40, 41]</sup> Sin embargo, en moléculas orgánicas conjugadas no planas, se tiene en cuenta dos factores que influyen en la reactividad química: la piramidalización inducida por la curvatura, y la desalineación  $\pi$ -orbital de los átomos de carbono (figura I-10). <sup>[40, 41]</sup> Desde el punto de vista químico, es necesario conceptualmente dividir en dos regiones los CNTs: las tapas de los extremos y la pared lateral. Las tapas terminales de los nanotubos son similares a la estructura de los fullerenos cuya reactividad es impulsada por la tensión que le confiere su geometría esférica. Esta tensión se puede entender como una pérdida en el traslape efectivo de los orbitales del carbono cuando su estructura se curva, produciendo un carácter intermedio entre hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$  (sección 2.2). La medida de esta desviación se denomina ángulo de piramidalización  $\theta_P$  de los átomos de

carbono adyacentes y genera una geometría tetraédrica energéticamente favorable como se observa en la figura I-10a (fulereno  $C_{60}$  posee un  $\theta_P = 11.6$  que se aproxima a la geometría de átomos con hibridación  $sp^3$ ), lo que hace que la superficie convexa sea más susceptible a reacciones de adición, es decir que los átomos de C en los extremos de los CNTs se asemejan a los del fullereno y aseguran que sean más reactivos que las paredes laterales, independientemente del diámetro del nanotubo. <sup>[40, 41]</sup> Desde otra perspectiva, aunque la alineación  $\pi$ -orbital en los fullerenos es casi perfecta, éste no es el caso de los enlaces en los CNTs. Pese a que todos los átomos de carbono son equivalentes, hay dos tipos de enlaces: los que corren paralelo a la circunferencia o perpendicular al eje del nanotubo y los que están en un ángulo a la circunferencia con ángulos de desalineación  $\pi$ -orbital ( $\phi$ , deg) de  $\phi = 0^\circ$  y  $21.3^\circ$ , respectivamente (figura I-10b). <sup>[41]</sup> Es probable que la desalineación  $\pi$ -orbital sea la principal fuente de tensión en los CNTs. <sup>[40, 41]</sup>

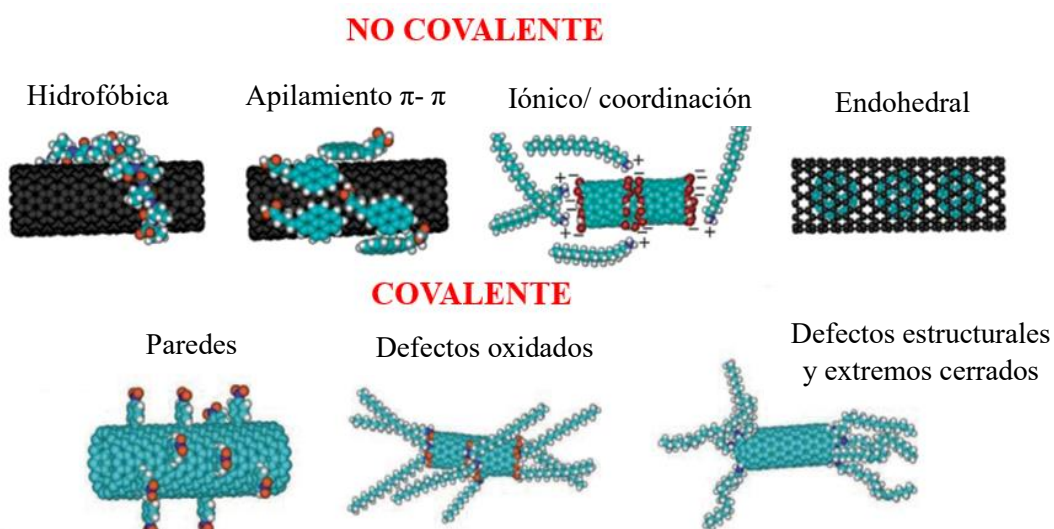


**FIGURA I-10.** (a) Ángulo de Piramidalización ( $\theta_P$ ), (b) ángulos de desalineación  $\pi$ -orbital  $\phi$  a lo largo de C1-C4 en SWCNT y fullereno ( $C_{60}$ ). <sup>[40]</sup>

Los defectos generados en las paredes de los nanotubos como pentágonos y heptágonos (defectos *Stone Wales*), son químicamente más reactivos que los hexágonos y son apropiados para la funcionalización química de las paredes de los CNTs. [19]

## 2.5. Funcionalización

Los nanotubos de carbono son difíciles de dispersar, disolver en agua y disolventes orgánicos. Sin embargo, la modificación química o funcionalización de la superficie de los CNTs (figura I-11), implica un ajuste o cambio en propiedades químicas, físicas, eléctricas y mecánicas, mejorando la interacción con otras moléculas. [19]



**FIGURA I-11.** Clasificación general de la modificación química de CNTs, basada en diferentes interacciones. [42]

Los métodos de funcionalización de nanotubos se clasifican en modificación covalente y no covalente (figura I-11). La modificación covalente consiste en la formación de enlaces covalentes entre grupos funcionales y los CNTs. La funcionalización se puede realizar en el extremo del nanotubo o en las paredes de forma directa o indirecta. La funcionalización covalente directa de las paredes involucra un cambio de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  y simultáneamente pérdida de conjugación, este proceso se realiza con moléculas con alta reactividad. Algunas técnicas de funcionalización directa son: fluoración, hidrogenación, cicloadición y radicales. <sup>[19]</sup> Por otro lado, la funcionalización indirecta consiste en la transformación química de los defectos presentes en la estructura de los nanotubos. Los defectos se generan en el proceso de síntesis y purificación del material carbonáceo a través de oxidantes y ácidos fuertes (compuestos corrosivos y tóxicos), generando grupos carboxílicos e hidroxilos. Estos grupos funcionales tienen una rica química, y los CNTs, pueden usarse como precursores para otras reacciones químicas como amidación, esterificación, tiolación, silanización, incrustación de polímeros e incluso biomoléculas, entre otras. <sup>[19, 40, 43]</sup>

La funcionalización no covalente consiste en la formación de complejos supramoleculares empleando fuerzas de adsorción, van der Waals, electrostáticas, puentes de hidrógeno y apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre la superficie del nanotubo y los átomos o moléculas a interaccionar, esta modificación es considerada como funcionalización exohedral (figura I-11), mientras almacenar átomos o moléculas en la cavidad interior de los CNTs es denominada funcionalización no covalente endohedral <sup>[40]</sup> (figura I-11). La ventaja de la modificación no covalente es la conservación del sistema conjugado y por consiguiente no afecta las propiedades estructurales de los nanotubos. <sup>[19, 44]</sup> La formación de híbridos a través de la funcionalización no covalente se ha realizado con moléculas aromáticas (pireno, porfirinas y sus derivados <sup>[45]</sup>, ftalocianinas metálicas <sup>[1, 8, 46]</sup>), tensioactivos (dodecilsulfato sódico-SDS), polímeros, nanopartículas (oro, platino), entre otros. <sup>[40, 43, 47]</sup>



### 2.5.1. Funcionalización en diferentes fases

La mayoría de estudios reportados, han realizado la funcionalización de CNTs en medio líquido, que incluye el uso de agua y disolventes orgánicos. La funcionalización en fase líquida sea covalente o no covalente, requiere lograr una buena dispersión de los CNTs, que garanticen un contacto efectivo entre los nanotubos y el agente de funcionalización, implementando algunos métodos como ultrasonido; además es necesario procesos de separación y purificación. <sup>[19]</sup>

En contraste con la diversidad de artículos reportados de funcionalización de CNTs en fase líquida, hay pocos estudios que describen procesos en fase sólida. Un ejemplo típico es la funcionalización de CNTs por el método mecanoquímico, que consiste en un proceso de molienda de materiales en polvos extremadamente finos para aplicaciones en pinturas, pirotecnia y cerámica. Los efectos de moliendo en la estructura de CNTs y dispersión ha sido bien documentada, sin embargo, poco es conocido sobre sus efectos en la funcionalización de CNTs. <sup>[19]</sup>

Cheng *et al.* (2008), <sup>[48]</sup> desarrolló un simple pero eficiente método mecanoquímico para la funcionalización MWCNTs *in situ* utilizando molino de bolas. La composición elemental y los grupos funcionales introducidos en la superficie de los CNTs fueron evaluados después de la molienda en presencia de bicarbonato de amonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_4$ ). El análisis concluyó que el contenido de nitrógeno es directamente proporcional al tiempo de molienda, sugiriendo la presencia de compuestos nitrogenados en la superficie del nanotubo, ya sea por enlace covalente o adsorción física. En una estrategia similar, SWCNTs reaccionaron con hidróxido de potasio (KOH). La superficie del nanotubo fue cubierta por hidroxilos exhibiendo una mejora en la solubilidad en agua. <sup>[48]</sup>

La funcionalización de CNTs en fase líquida y sólida sea covalente o no covalente, requiere el uso de grandes cantidades de disolventes orgánicos y de procesos de purificación (extracción, centrifugación, precipitación, filtración y evaporación de disolventes y secado) posteriores para retirar el excedente de reactivo. Además, incluyen técnicas convencionales

multi-pasos con extenso tiempo de reacción, alto consumo de energía y empleo de reactivos auxiliares que pueden ser tóxicos y corrosivos. Esto conduce a la búsqueda de metodologías alternativas para la obtención de CNTs funcionales, en este sentido, Basiuk *et al.* (2002),<sup>[49]</sup> han desarrollado un diseño operativo para llevar a cabo la funcionalización de nanotubos de carbono y algunos alótropos (óxido de grafeno, grafeno pirolítico altamente ordenado, fullerenos y nanodiamante) con macrocíclicos orgánicos (porfirinas, ftalocianinas, éter coronas, entre otros) y aminas (alifáticas, aromáticas) en fase gas y libre de disolventes, este método requiere una activación térmica controlada a presión reducida para generar vapores del precursor y logren entrar en contacto con el material carbonáceo. <sup>[1, 50-53]</sup> Con este precedente las moléculas funcionalizantes deben poseer una estabilidad térmica alta y facilidad de volatilizarse a presiones reducidas.

La funcionalización en fase gas libre de disolvente no involucra activadores químicos, disolventes como medio de reacción, no requiere de procesos adicionales de purificación, ya que el reactivo excedente y sin reaccionar puede ser eliminado en condiciones de vacío dinámico y calentamiento. Adicionalmente los tiempos de reacción son cortos. <sup>[50]</sup>

## **2.6. Propiedades y aplicaciones**

### **2.6.1. Propiedades eléctricas**

La conductividad eléctrica de los CNTs se determina por la quiralidad. <sup>[19, 54]</sup> Los nanotubos metálicos pueden llevar una densidad de corriente eléctrica de  $4 \times 10^9$  A/cm<sup>2</sup>, que es más de 1000 veces mayor que la de los metales como el cobre. Por lo tanto, la conductividad eléctrica de los CNTs depende fuertemente del método de síntesis, que a su vez afecta los números de quiralidad y defecto de los CNTs. <sup>[19, 33]</sup>

La conductividad de los SWCNTs se ha medido colocando electrodos en diferentes partes de los CNTs, y se ha informado de una conductividad eléctrica del orden de  $10^4$  S/cm a

temperatura ambiente. Estos informes sugieren que incluso la forma de paquetes de SWCNTs exhiben una conductividad mucho más alta que las fibras de carbono más conductoras (con una conductividad de aproximadamente 100 S/cm).<sup>[19]</sup>

### 2.6.2. Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas (módulo de Young y resistencia a la tracción) de los CNTs se relacionan estrechamente con la naturaleza de los enlaces químicos entre los átomos de carbono, siendo el enlace  $\sigma$  el más fuerte de la naturaleza.<sup>[19, 34]</sup> Tanto mediciones experimentales como teóricas concuerdan que un nanotubo es rígido como el diamante, con altos valores de módulo de Young y resistencia a la tracción<sup>[34]</sup> (tabla I-2). Se ha demostrado que el módulo de Young es independiente de la quiralidad del nanotubo, pero dependiente del diámetro del CNT.<sup>[19, 34]</sup> El valor más alto de módulo aproximadamente es de 1 TPa para diámetros entre 1 y 2 nm. En el caso de los MWCNTs, el módulo de Young tomará el valor más alto del diámetro del SWCNT que lo conforme, más las contribuciones de las fuerzas de van der Waals, obteniendo valores de 1.1 hasta 1.3 TPa.<sup>[19, 34]</sup> Lo anterior indica que a medida que aumenta el diámetro de los CNTs las propiedades mecánicas se aproximan al grafito (en el plano).<sup>[19]</sup>

La respuesta elástica de un nanotubo a la deformación es notable. La mayoría de los materiales duros fallan con una deformación del 1% o menos debido a la propagación de dislocaciones y defectos. Datos experimentales y teóricos muestran que los CNTs pueden soportar hasta el 15% de tensión de tracción antes de la fractura. Por lo tanto, la resistencia a la tracción del nanotubo individual puede ser hasta 0.15 TPa, asumiendo un módulo de Young de 1 TPa. Una tensión tan alta se atribuye a un pandeo elástico a través del cual se libera una gran tensión. El pandeo elástico también existe en la deformación por torsión y flexión de los nanotubos.<sup>[34]</sup>

**TABLA I-2.** Propiedades mecánicas de CNTs. <sup>[34]</sup> Módulo de Young y resistencia a la tracción para SWCNT (10,10) y MWCNT en comparación con otros materiales.

<b>Material</b>	<b>Módulo de Young (TPa)</b>	<b>Resistencia a la atracción (TPa)</b>	<b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b>
MWCNT	1.2	~0.150	2600
SWCNT	1.054	0.075	1300
SCWCNT en bulto	0.563	~0.150	1300
Grafito (en el plano)	0.350	0.0025	2600
Acero	0.208	0.0004	7800

De acuerdo con Ma *et al.* (2011), <sup>[19]</sup> la medición de las propiedades mecánicas de los SWCNTs es generalmente más difícil que la medición de los MWCNTs, debido a que los SWCNTs se presentan en bulto o paquetes (figura I-12) por las fuerzas van der Waals y separarlos en SWCNTs individual no es trivial. <sup>[19]</sup>



**FIGURA I-12.** Esquema de SWCNTs en bulto o paquete.

### 2.6.3. Propiedades Térmicas

El diamante y el grafito presentan conductividad térmica extremadamente altas (tabla I-1), por tanto, se espera que las propiedades térmicas de los nanotubos lleguen a ser similares a temperatura ambiente y elevada, pero con un comportamiento inusual a bajas temperaturas debido a la cuantización de los fonones. <sup>[19, 34, 55]</sup>

Los cálculos teóricos y las mediciones experimentales han mostrado que la conductividad térmica de un SWCNT (~6000 W/mK) y MWCNT (~3000 W/mK) a temperatura ambiente podrían variar entre 1800 y 6000 W/mK, excediendo la conductividad informada del diamante puro en casi un factor de 2. Aparentemente, estos valores medidos de CNTs individuales a menudo son superiores a 1000 W/mK, significativamente mayor que el valor de metales altamente conductivos, como plata, cobre y oro con su conductividad más alta de aproximadamente 430 W/mK [19, 34, 55].

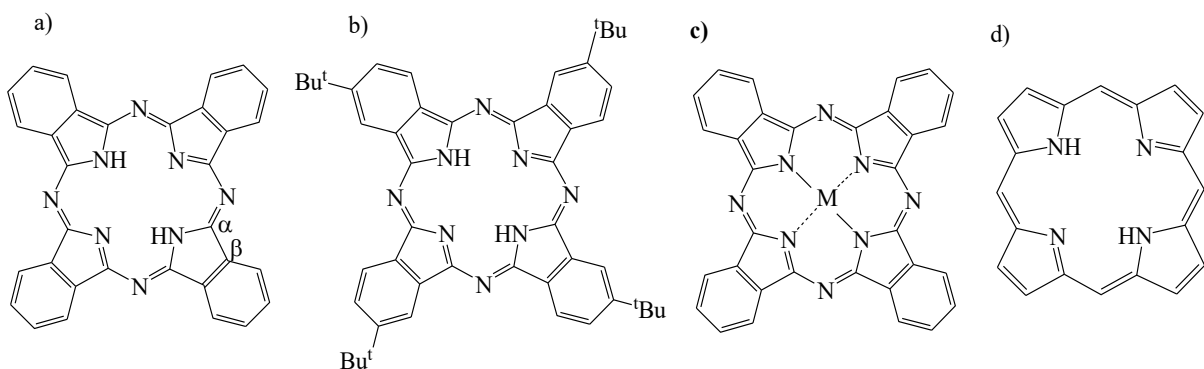
Además de la excelente conductividad térmica, los CNTs exhiben una estabilidad térmica notable, de acuerdo con análisis termogravimétrico de diferentes materiales de carbono bajo flujo de aire y argón, los nanotubos manifiestan mayor resistencia a la oxidación, generando temperaturas mayores a 600 °C (tabla I-1). [19]

Las extraordinarias propiedades de los CNTs proporcionan variedad de aplicaciones en áreas tales como en micro y nanoelectrónica, óptica, ciencia de los materiales y campos biológicos (liberación de fármacos, implantes artificiales, biosensores, etc). [33, 54] Particularmente, en el campo de la nanoelectrónica, los nanotubos muestran una amplia gama de aplicaciones, como en dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, que incluyen dispositivos termoeléctricos y fotovoltaicos, pantallas de emisión de campo y fuentes de radiación. [33, 54] Los CNTs se pueden fabricar como conductores eléctricos, semiconductores y aislantes, para ser utilizados como disipadores de calor para tableros de partículas, filamentos en lámparas incandescentes, celdas solares, sensores, filtros de contaminación de aire y agua, nanocables, antenas electromagnéticas no sólo por su conductividad sino durabilidad y peso ligero, entre otros. [33, 54]

### 3. FTALOCIANINAS

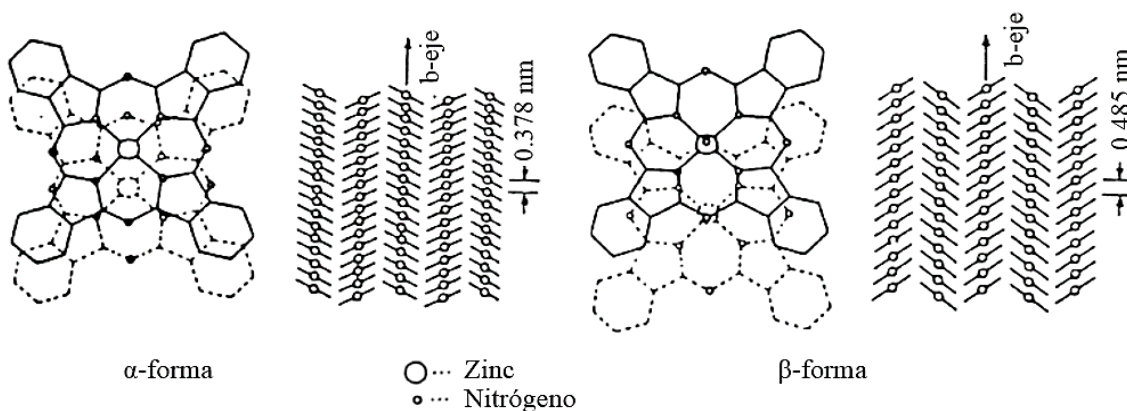
#### 3.1. Estructura

Las ftalocianinas, son moléculas macrocíclicas de estructura plana, que poseen un sistema de anillos aromáticos conjugado de 18 electrones  $\pi$ , similar al de las porfirinas (figura I-13d) y compuestos macrocíclicos relacionados (porfirinoides), que desempeñan importantes funciones biológicas como la clorofila y vitamina B<sub>12</sub>, que logran encontrarse en la naturaleza, mientras las ftalocianinas son completamente sintéticas. [56, 57] Las ftalocianinas son simétricas y se componen de cuatro unidades de isoindol, con una cavidad central suficientemente grande para albergar de forma individual diferentes iones metálicos y coordinar con iones de hidrógeno (H<sub>2</sub>Pc -ftalocianina libre de metal o base libre). [57, 58] Las ftalocianinas pueden ser no sustituidas (figura I-13a) o sustituidas (figura I-13b) o formar complejos metálicos (figura I-13c). La ftalocianina se puede renombrar como “tetraazatetrabenzoporfirina”. [56]



**FIGURA I-13.** Estructura molecular de ftalocianinas (a) no sustituidas (H<sub>2</sub>Pc), (b) tetra (*tert*-butil) ftalocianina como ejemplo de ftalocianinas sustituidas, (c) un complejo metálico de H<sub>2</sub>Pc (MPc, donde M denota un catión metálico divalente), (d) porfirina sin sustituir.

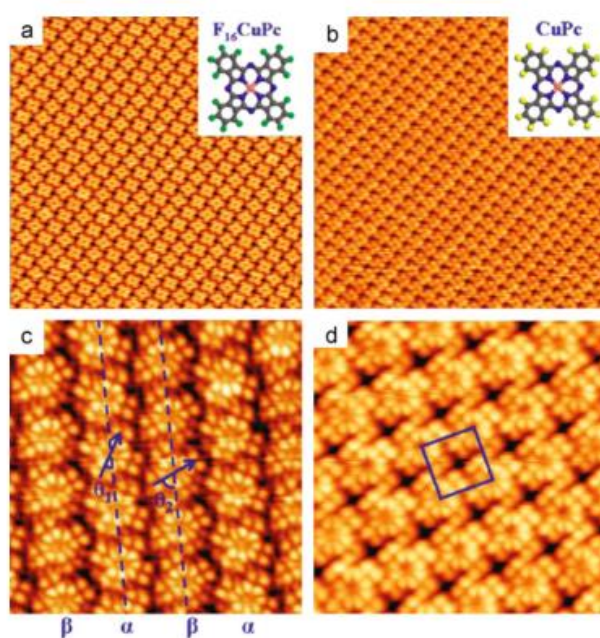
Las Pcs tienen la tendencia natural a ordenarse en fases cristalinas por apilamiento de los anillos aromáticos. Su versatilidad estructural y la auto-organización se otorga a las fuerzas de atracción  $\pi$ - $\pi$  entre los macrociclos y los puentes de hidrógenos. [59] Las ftalocianinas cristalizan en una variedad de polimorfos, hasta la fecha, se han identificado nueve:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\pi$ ,  $\rho$ ,  $\xi$ , y  $\sigma$ , a través de espectroscopia infrarroja, Mössbauer y difracción de rayos X (en el caso de FePc, CoPc y ZnPc). [60-61] La mayoría de las ftalocianinas cristalizan principalmente en dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  (figura I-14). [60, 62] La diferencia en los polimorfos  $\alpha$  y  $\beta$  radica esencialmente en la orientación de las moléculas con respecto a los ejes cristalográficos, mientras la distancia perpendicular entre los planos de las moléculas es aproximadamente entre 0.3 a 0.5 nm. [60] En el polimorfo  $\beta$ , los átomos de nitrógeno de las moléculas vecinas están situados axialmente por encima y por debajo del átomo de metal central mientras, en la forma  $\alpha$ , los nitrógenos de las moléculas más cercanas no están en una posición axial. [60] El polimorfo  $\alpha$  es metaestable y el polimorfo  $\beta$  es comúnmente la forma más estable termodinámicamente. [63, 64]



**FIGURA I-14.** Estructuras polimórficas  $\alpha$  y  $\beta$  de ZnPc. [62]

En las interfaces de sólido/vacío, las ftalocianinas generalmente se adsorben con el plano molecular paralelo a la superficie y a menudo forman estructuras ordenadas de largo alcance con cobertura de monocapas (figura I-15). [65] En el caso de interacciones adsorbato-sustrato

muy débiles, por ejemplo en superficies de óxido, el crecimiento de una segunda capa puede comenzar antes de que se complete la primera capa. La propensión de las Pcs a formar estructuras ordenadas y densamente pobladas depende del equilibrio entre las interacciones intermoleculares atractivas y repulsivas. Las fuerzas atractivas resultan principalmente de las interacciones de dispersión de van der Waals, pero también pueden jugar un papel los enlaces de hidrógeno, especialmente en el caso de las ftalocianinas con una periferia parcialmente halogenada. En general, las interacciones intermoleculares atractivas prevalecen cuando la interacción adsorbato-sustrato es débil. Por el contrario, las fuertes interacciones adsorbato-sustrato a menudo van acompañadas de una transferencia de densidad electrónica, que en la mayoría de los casos significa la transferencia de carga negativa del sustrato a la ftalocianina. [65] El autoensamblaje depende de la estructura molecular y el carácter químico de los enlaces de la superficie entre el adsorbato-sustrato, como se observa en la figura I-15. [65]



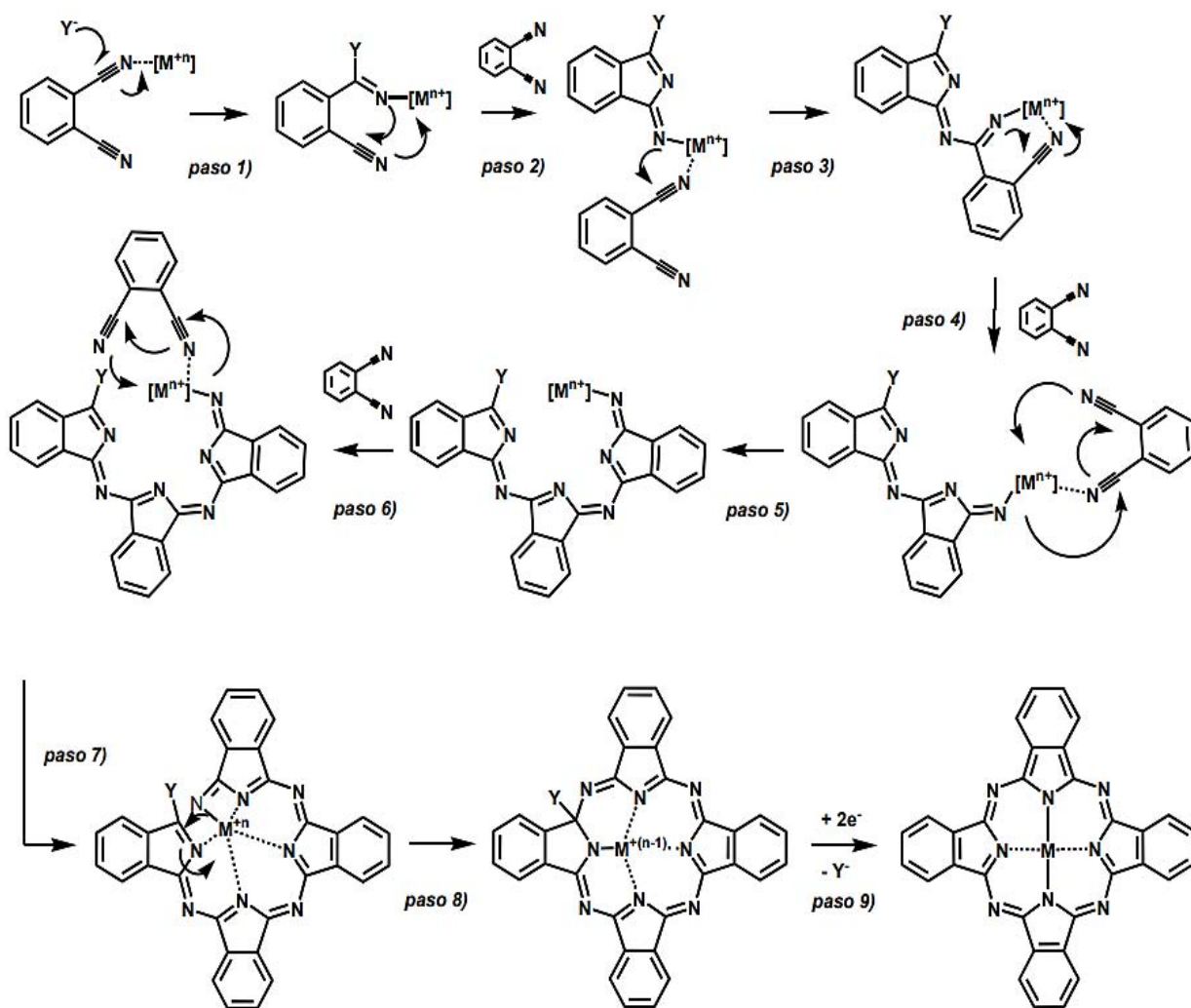
**FIGURA I-15.** CuPcF<sub>16</sub> y CuPc en grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG-*Highly oriented pyrolytic graphite*-siglas en inglés). Imágenes de microscopía efecto túnel, de (a) CuPcF<sub>16</sub> monocapa y (b) CuPc monocapa (30x30 nm<sup>2</sup>), (c) y (d) corresponde a 8x8 nm<sup>2</sup> respectivamente. [65]



### 3.2. Síntesis

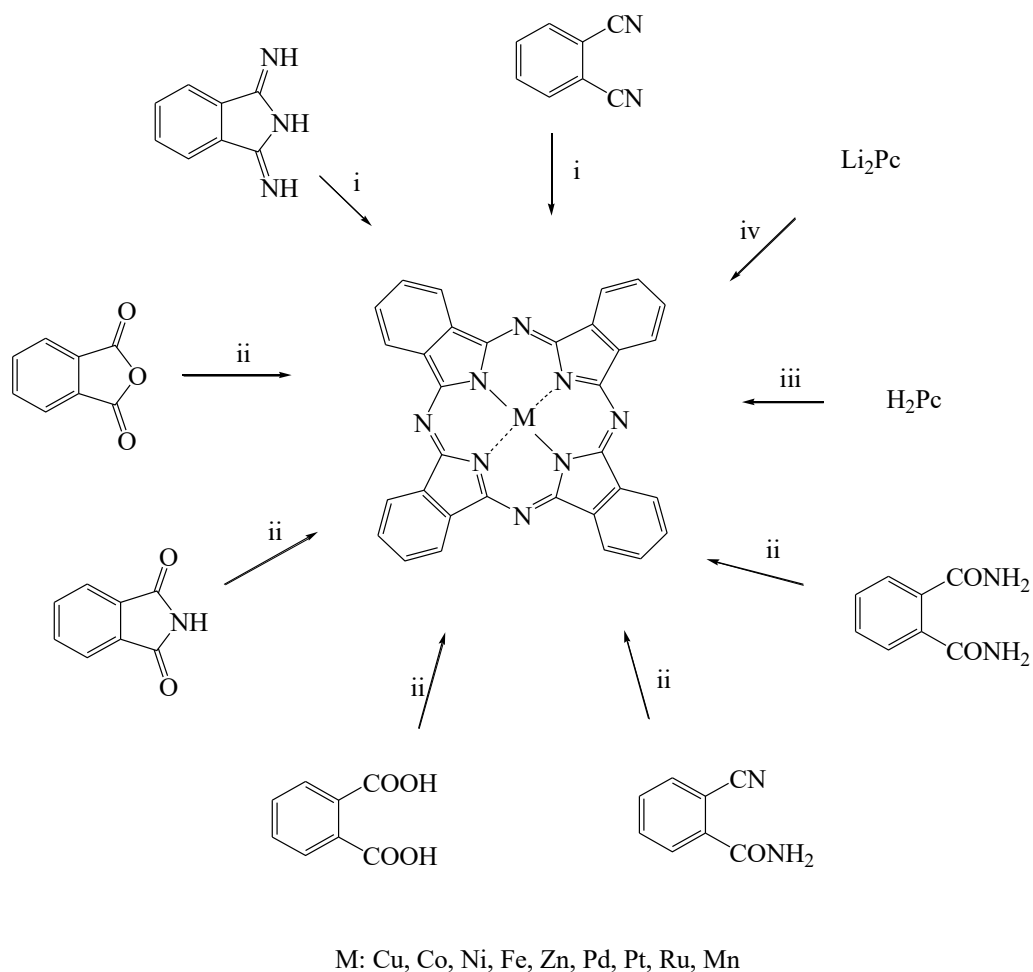
Las Pcs se han obtenido por ciclotetramerización de diversos precursores tales como ftalonitrilo (PN- *Phthalonitrile*-siglas en inglés), *o*-cianobenzamida, 1,3-diiminoisindolina (1,3-D), ácido ftálico, ftalimida, ftalamida y anhídrido ftálico o una fuente de nitrógeno (urea), generalmente en disolventes no acuosos de alto de punto de ebullición como pentanol, *N,N*-dimetilformamida y *N,N*-dimetilaminoetanol, etilenglicol, quinolina, triclorobenceno, entre otros, proceso que se lleva a cabo a elevadas temperaturas (entre 150 y 250°C) y tiempos de reacción extensos. [58, 66, 67] Las Pcs han sido preparadas por métodos electroquímicos, irradiación UV y microondas, ultrasonido, láser, reflujo, uso de líquidos iónicos, síntesis solvotermal, entre otros. [66-68]

El mecanismo de ciclotetramerización de las Pcs no es claro hasta el momento, si bien se han propuesto varios mecanismos que presentan en común ciertos aspectos. El mecanismo más aceptado en el caso de obtención de MPcs, considera la coordinación de previa de ftalonitrilo alrededor del átomo metálico (figura I-16). [69]



**FIGURA I-16.** Proceso propuesto de ciclometramerización de ftalonitrilo, para la obtención de MPc.  
[69]

La síntesis de MPc(s), además de involucrar la reacción de ciclometramerización de precursores anteriormente mencionados, se realiza en presencia de metales en su estado elemental o sus sales. [70, 71] También, se puede producir MPcs a partir de la metalación de H<sub>2</sub>Pc o el intercambio de metal de Li<sub>2</sub>Pc (figura I-17). [57]



**FIGURA I-17.** Rutas de síntesis para MPc; reactivos (precursores) y condiciones. (i) Disolvente con alto punto de ebullición (ejemplo hidroquinona) con sal metálica. (ii). Disolventes con alto punto de ebullición con urea y sal metálica. (iii) Litio, pentanol, seguido por hidrólisis acuosa. (iv) Calor, etanol con sal metálica. <sup>[57]</sup>

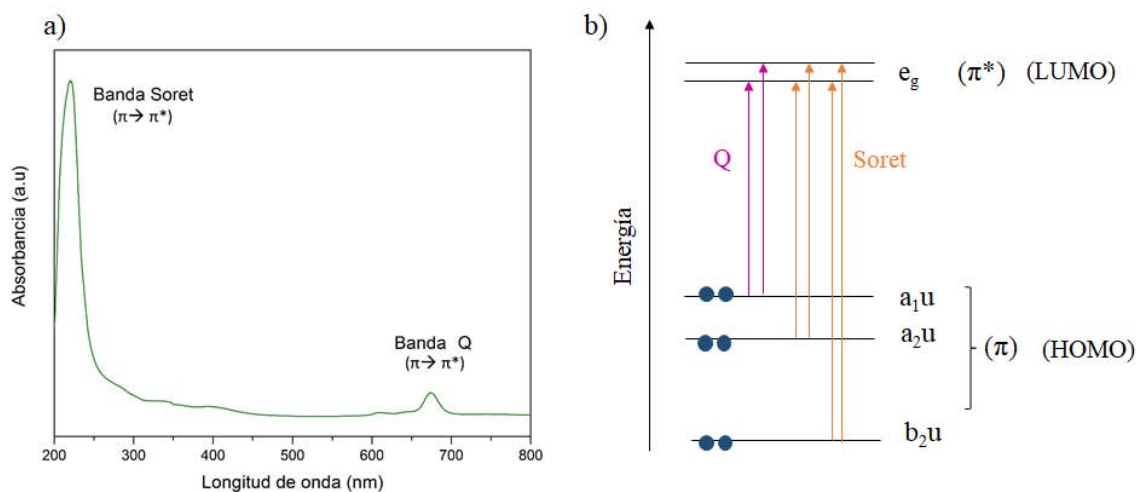
### 3.3. Propiedades y aplicaciones

Las ftalocianinas tienen una alta estabilidad térmica y química, no funden, pero subliman sin descomposición entre 350 y 550 °C, lo que puede ser aprovechado para su purificación. <sup>[1, 5]</sup> Las ftalocianinas son más estables en atmósfera de nitrógeno que en oxígeno, en el aire, las Pc, no experimentan degradación notable hasta varios cientos de grados y en el vacío la

mayoría de complejos no se descomponen por debajo de 900°C. Además, las Pcs no son afectadas por ácidos fuertes como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o bases fuertes. Sólo los agentes oxidantes fuertes (dicromato –K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>), llegan a descomponer las Pcs en ftalimida o ácido ftálico. [62]

Las ftalocianinas no sustituidas en general poseen baja solubilidad en disolventes orgánicos. Solamente en disolventes con altos puntos de ebullición, tales como la quinolina, triclorobenceno y benzofenona, es posible su recristalización a temperaturas elevadas. La solubilidad de las Pcs depende en gran medida del átomo metálico [58] y se mejora mediante la introducción de sustituyentes apropiados en el anillo. [57, 72]

Las ftalocianinas muestran propiedades ópticas notables. El sistema conjugado  $\pi$ , que contiene 18 electrones conduce a bandas de absorción en el espectro visible: banda Q (600-800 nm) y banda Soret (300-450 nm). La banda Q está asociada a transiciones  $\pi$ -  $\pi^*$ , desde el HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*,  $\pi$  - siglas en inglés) hasta el orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*,  $\pi^*$ - siglas en inglés), correspondientes a las transiciones  $a_{1u} \rightarrow e_g$  o HOMO-LUMO. Asimismo, la banda Soret es debida a las transiciones  $\pi$ -  $\pi^*$ , pero desde  $a_{2u}$  y  $b_{2u}$  hacia LUMO ( $e_g$ ) (figura I-18). [62, 73-75] La existencia de un intervalo de energías de transición, depende de la naturaleza del anillo y los sustituyentes, simetría de la molécula que puede ser determinada por la naturaleza de átomo central, la posición periférica de los sustituyentes y el ambiente molecular del anillo de las Pcs. [75]



**FIGURA I-18.** a) Espectro UV-visible de ftalocianina de Zinc (ZnPc) y b) diagrama transiciones electrónicas permitidas de una Pc, responsables de las bandas Q y Soret.

Las ftalocianinas son químicamente inertes, bajo una amplia gama de condiciones, debido a su estructura que contiene una configuración electrónica estable, permitiendo que el macrociclo sólo experimente reacciones de óxido-reducción y de sustitución, ya que no alteran el carácter aromático de las ftalocianinas. [76] Reacciones de adición y apertura del anillo son inusuales para las Pcs, porque requieren condiciones drásticas. [76]

Las ftalocianinas son fácilmente oxidadas o reducidas, la oxidación puede ser reversible o irreversible dependiendo de las condiciones. Los agentes oxidantes empleados para la oxidación son sulfato cérico ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vanadato de sodio y ácido nítrico. La oxidación del macrociclo, en disoluciones no-acuosas, puede presentarse en el anillo o en el átomo metálico central. Los metales de transición que exhiben varios estados de oxidación son los más propensos a sufrir este tipo de reacción. [58]

En reacciones que involucren reducciones reversibles, los electrones son removidos del anillo interno o del átomo metálico. En disoluciones alcalinas de ditionito de sodio, es posible la obtención de compuestos “leuco” (compuestos incoloros o pobres de color), por ejemplo, FePc reducida adquiere un color amarillo parduzco. [58] El comportamiento de las

ftalocianinas, relacionados con la oxidación y reducción química y electroquímica es de gran importancia para la determinación de los potenciales redox para aplicaciones relacionadas con fotoreducción. [76]

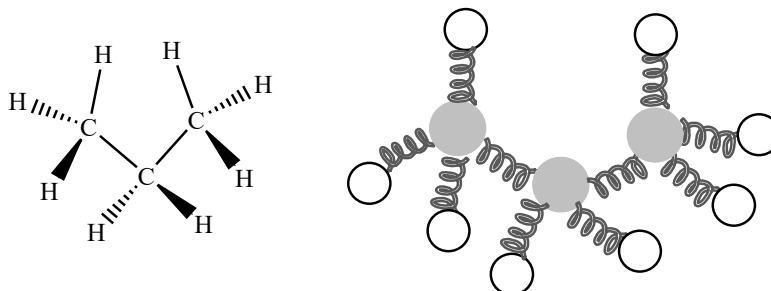
Como resultado de la fuerte absorción en la región visible del espectro electromagnético, la alta transferencia de electrones, estabilidad térmica y química, las ftalocianinas presentan una variedad de aplicaciones en medicina y en nanotecnología, tales como óptica no lineal, almacenamiento de datos ópticos, celdas solares, materiales portadores de carga para fotocopiadoras e impresoras láser, pantallas electrocrómicas, fotosensibilizadores para celdas solares, fotocatalizadores, terapia fotodinámica para tumores y antimicrobiana fotodinámica, diagnóstico de fluorescencia de tumores, semiconductores, metales sintéticos, sensores electrónicos, cristales líquidos, dispositivos fotovoltaicos, entre otros. [56, 72] Las ftalocianinas han sido ampliamente usadas como colorantes en la industria textil y de tintas, como consecuencia de su intenso color verde-azul. [56]

#### 4. MODELADO MOLECULAR

La química computacional (también llamada modelado molecular) es un conjunto de técnicas para investigar problemas químicos por medio de la simulación en ordenadores. La aplicación de programas desarrollados para tales fines, permite determinar geometrías moleculares, energía de moléculas y estados de transición, reactividad química y propiedades físicas de sustancias. [77] Para abordar dichos estudios, el modelado molecular proporciona una variedad de técnicas: i) la mecánica cuántica, que se a su vez se clasifica en métodos *ab initio* y semiempíricos, se basan en modelos químicos que provienen de la ecuación de Schrödinger (resolución de la función de onda) y ii) la mecánica molecular, basada en las leyes de la mecánica clásica, considera un modelo de la molécula de puntos-resortes (átomos-enlaces). [78, 77]

#### 4.1. Mecánica molecular

La mecánica molecular (*MM-Molecular Mechanics*-siglas en inglés) se basa en un modelo matemático que considera a una molécula como una colección de masas puntuales (átomos) interactuando mediante fuerzas elásticas (enlaces) (figura I-19).<sup>[77]</sup> La MM no tiene en cuenta los electrones (densidad electrónica), por lo que no genera indicios de propiedades electrónicas como distribuciones de carga o comportamiento nucleofílico o electrofílico.<sup>[77, 79]</sup> La mecánica molecular se utiliza cuando no se requiere la simulación de reacciones químicas. Esta técnica de modelado es adecuada para predecir la energía potencial de sistemas con un gran número de átomos o moléculas con un costo computacional relativamente bajo en comparación con la mecánica cuántica.<sup>[78, 79]</sup> La energía total del sistema en MM, se describe en términos de una suma de contribuciones que calculan las desviaciones del equilibrio en la longitud, ángulos y torsiones de los enlaces, junto con contribuciones de las interacciones no-enlazantes como las electrostáticas (Ley de Coulomb) y van der Waals (ecuación I-1).<sup>[78, 77]</sup> La forma matemática de cada contribución y sus parámetros es llamado campo de fuerza.<sup>[79, 77]</sup> En consecuencia, la energía total minimizada corresponde a una estructura molecular en equilibrio.



**FIGURA I-19.** Mecánica molecular. Considera a una molécula como una colección de puntos (átomos) unidos por resortes (enlaces).<sup>[77]</sup>

Numerosos campos de fuerza han sido desarrollados por MM, tales como AMBER, CHARMM, MM1, MM2, MM3 y MM4, que han sido utilizados para el estudio de diferentes sistemas incluyendo biomoléculas (proteínas y ácidos nucleicos), compuestos orgánicos y polímeros. [79] La energía total se calcula para numerosas geometrías moleculares de manera que se pueda ubicar la conformación de energía más baja para el sistema. [79]

### Ecuación I-1

$$E_{total} = \sum E_{enlaces} + \sum E_{ángulos} + \sum E_{dihedros} + \sum E_{electrostáticas} + \sum E_{Van\ der\ Waals}$$

La minimización de energía se realiza a través de algoritmos de optimización. En MM, usualmente se utiliza el gradiente conjugado, que acumula la información sobre la función de una iteración y la emplea para calcular el siguiente vector de dirección en la minimización. El algoritmo *Polar Ribiere* es una adaptación específica del gradiente conjugado para problemas de mecánica molecular. [80]

## 4.2. Teoría funcional de densidad

La teoría funcional de densidad (DFT-*density functional theory*-siglas en inglés), es similar a los cálculos *ab initio* y semiempíricos. Sin embargo, DFT no calcula una función de onda, sino que se relaciona con la función de densidad de probabilidad de electrones o densidad de carga, designada por  $\rho$ . [77, 81] Formalmente, esta teoría se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [80, 82] y computacionalmente se aplica el método Kohn-Sham (KS) mediante una aproximación de campo medio. [82] Este método representa la densidad como una combinación lineal de los productos internos de las funciones spin-orbital y la energía como un funcional de la densidad (ecuación I-2): [82]



## Ecuación I-2

$$E^{KS-DFT}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int \overline{d\vec{r}} \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) + V_{NN} + E_{XC}[\rho]$$

Donde  $T_s[\rho]$  corresponde a la energía cinética,  $J[\rho]$  la repulsión electrón-electrón,  $v_{ext}(\vec{r})$  representa el potencial externo generado por los núcleos y sentido por los electrones,  $V_{NN}$  es la energía de repulsión nuclear para una configuración nuclear fija y  $E_{XC}[\rho]$  incluye la diferencia de la energía cinética entre el sistema real y el de referencia, como también la energía de correlación e intercambio. <sup>[82]</sup> En este punto del desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad se presenta un inconveniente y es que el funcional  $E_{XC}[\rho]$  no se conoce, como consecuencia se han desarrollado diferentes métodos para encontrar aproximaciones para ese funcional tales como: funcionales híbridos, semiempíricos, progresivos, aproximaciones de gradiente generalizado y local de la densidad (GGA-*Generalized gradient approximation* y LDA-*Local density approximation*-siglas en inglés, respectivamente), siendo los dos últimos los más utilizados. <sup>[83, 84]</sup> En DFT existen diferentes funcionales GGA de correlación e intercambio como BLYP, B3LYP, Perdew Wang 1991 (PW91), Perdew Burke Ernzerhof (PBE), entre otros. <sup>[84]</sup> Sin embargo, un inconveniente general de todos los funcionales de GGA puros, incluidos los híbridos como el B3LYP más popular, que reemplazan parte del intercambio local por el intercambio no local de Hartree-Fock (HF), es que no pueden describir las correlaciones de electrones de largo alcance que son responsables de las energías dispersivas (van der Waals). <sup>[82, 85, 86]</sup> El no tener en cuenta la dispersión, puede resultar valores de energías de enlace incorrectas y geometrías erróneas; la causa de estos problemas se atribuye principalmente a la cancelación incorrecta de la autointeracción de electrones. Para evitar este inconveniente, se han desarrollado varias estrategias que incluyen el formalismo de conexión adiabático y las correcciones de dispersión semiempírica, entre otros. <sup>[82, 85]</sup>

La energía de corrección de dispersión contribuye asintóticamente a la energía potencial en interacciones de largo alcance y es así como se ha propuesto agregar un término empírico para explicar las energías de dispersión faltantes (ecuación I-3): [87]

### Ecuación I-3

$$E_T = E_{KS-DFT} + E_{dis}$$

Siendo  $E_{KS-DFT}$  la energía de Kohn-Sham auto consistente que se obtiene de la ecuación I-2. La corrección de la dispersión  $E_{dis}$ , se basa en un tratamiento por pares de átomos:

### Ecuación I-4

$$E_{dis} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{amp}(R_{ij})$$

Siendo  $N_{at}$  el número de átomos en el sistema,  $C_6^{ij}$  denota el coeficiente de dispersión para el par de átomos  $ij$  que puede ser determinado por una media geométrica,  $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$  y define la forma asintótica de la atracción de van der Waals,  $s_6$  es un factor de escala global que solo depende del densidad funcional (DF) utilizado y  $R_{ij}$  es una distancia interatómica. Para evitar las singularidades de  $R$  pequeña, se debe usar una función de amortiguación  $f_{amp}$ , dado por un modelo de distribución tipo Fermi-Dirac (ecuación I-5). [82, 85, 87]

### Ecuación I-5

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}}$$

Donde  $R_r$  es la suma de los radios atómicos van der Waals. Estos valores se derivan del radio del contorno de densidad electrónica de 0.01 au a partir de los cálculos de ROHF/TZV de los átomos en su estado fundamental. Un factor de escala general utilizado se redujo de 1.22 a 1.10, lo que mejora las distancias intermoleculares computadas, especialmente para sistemas con átomos pesados. [85, 87]

Teniendo en cuenta que la corrección de dispersión se fundamenta en el comportamiento asintótico de  $R^{-6}$  y los coeficientes  $C_6$  se han reportado y probado diferentes esquemas de corrección con este enfoque, entre ellos y el método más utilizado fue desarrollado por Grimme. S. (2004) [88] (denominado DFT-D), con funcionales puros como PBE y BLYP en una variedad de complejos supramoleculares. Otro ejemplo, es el estudio realizado por Tkatchenko & Scheffler. (2009) (DFT-TS) [89], método no empírico que se basa en la suma de coeficientes interatómicos  $C_6$ , derivados de la densidad de electrones de una molécula o datos de referencia sólidos y exactos para los átomos libres, demostrando que los coeficientes  $C_6$  dependen fuertemente del ambiente de enlace de un átomo en una molécula.

# CAPÍTULO II

## METODOLOGÍA

---

*“Es muy distinto un error por negligencia a uno por curiosidad”*  
*Daniel Guzmán*

### 1. DISEÑO EXPERIMENTAL

#### 1.1. Funcionalización en fase de gas

##### 1.1.1. Materiales

La H<sub>2</sub>Pc (98% pureza) fue obtenida de la compañía Sigma Aldrich y purificada por sublimación a vacío a una temperatura de 450°C. SWCNTs prístinos (>95% pureza) que se utilizaron para llevar a cabo la funcionalización, fueron manufacturados por NanoLab mediante la técnica de CVD y de acuerdo con las especificaciones de la empresa, los nanotubos tienen un diámetro aproximado de 1.5 nm y 1-5 μm de longitud. MWCNTs prístinos (>97% pureza), también se sintetizaron por CVD y fueron adquiridos de ILJIN Nanotech Co., Inc (Korea) y poseen un diámetro de 10-20 nm y una longitud de 10-50 μm. Nanoplaquetas de Grafeno (99% pureza) con un tamaño promedio de 1-2 μm fue conseguido de Cheap Tubes, Inc.

### 1.1.2. Purificación de los nanomateriales

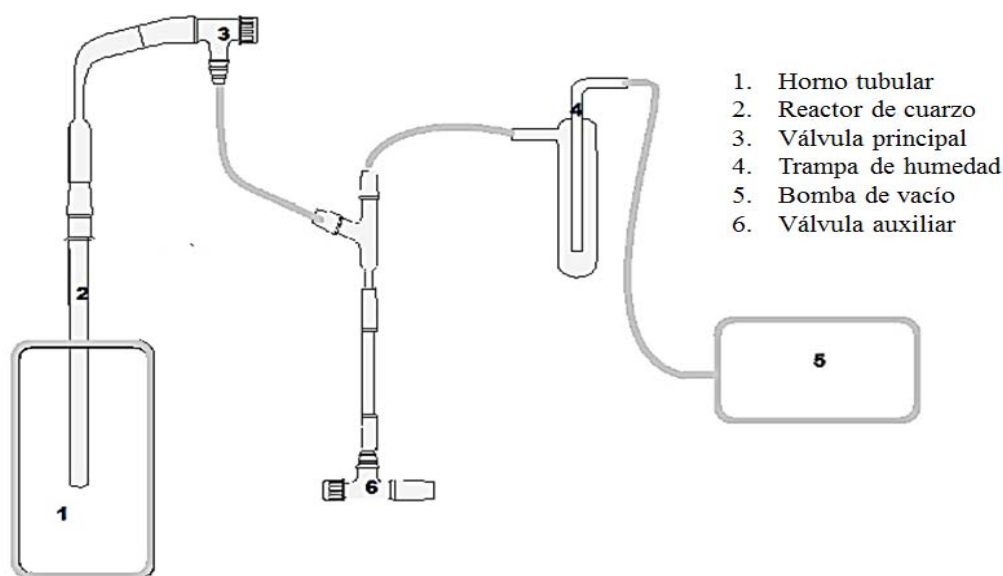
Los alótropos de carbono anteriormente mencionados cuando se almacenan por un tiempo extenso, tienden a acumular una gran cantidad de impurezas adsorbidas; para removerlas, antes de realizar los experimentos de sublimación con H<sub>2</sub>Pc, los nanomateriales fueron desgasificados en vacío aproximadamente a 10<sup>-2</sup> Torr por una hora (1 h) a 450 °C (es decir, la misma temperatura que se utilizó en todos los experimentos de sublimación de H<sub>2</sub>Pc, con la misma configuración experimental-sección 1.1.3). La purificación se llevó a cabo teniendo en cuenta el diseño experimental propuesto anteriormente por Basiuk *et al.* (2018), <sup>[1]</sup> que consiste en el uso de un reactor tubular de cuarzo de 25 mm de diámetro y 60 cm de longitud y un horno tubular Barnstead Thermolyne® 21100 Tube Furnace capaz de proporcionar temperaturas controlables y estables de hasta 1200 °C, como dispositivo de calentamiento. Por otro lado, para evitar expulsar los materiales nanoparticulados del reactor al bombear, se comprimieron ligeramente (500-1000 psi) utilizando una prensa hidráulica Enerpac para fabricar gránulos de KBr para espectroscopia infrarroja. Típicamente, se empleó alrededor de 1g de cada nanomaterial de carbono, en la que se perdió cerca de 5-10% después de la purificación por desgasificación.

### 1.1.3. Experimentos de sublimación de ftalocianinas

Purificados los nanomateriales de carbono por desgasificación, se pesaron inmediatamente, antes de que volvieran a adsorber alguna impureza del aire y seguidamente cada uno de ellos se mezcla con H<sub>2</sub>Pc en una proporción 2:1, respectivamente.

Las mezclas obtenidas se comprimieron ligeramente de nuevo en una prensa hidráulica, por la misma razón, de evitar que salieran volando lejos del reactor y se colocaron en un contenedor de aluminio que facilita la entrada y salida del reactor de cuarzo de cada material a funcionalizar. Los experimentos de sublimación se llevaron a cabo calentando mezclas de nanomaterial de carbono-H<sub>2</sub>Pc (SWCNTs-H<sub>2</sub>Pc; MWCNTs-H<sub>2</sub>Pc y G-H<sub>2</sub>Pc) a vacío

constante, aproximadamente a  $10^{-2}$  Torr, a una temperatura de 450 °C: Esta temperatura se encontró óptima en experimentos previos sobre la funcionalización no covalente de SWCNTs con complejos de ftalocianinas metálicas (MPc, donde M:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ).<sup>[1]</sup> La duración de cada experimento fue de dos horas (2 h), contando después del momento en que la temperatura se estabilizará. En la figura II-1 se presenta el esquema del sistema de funcionalización en fase gas utilizado para la purificación de los nanomateriales de carbono y los experimentos de sublimación.



**FIGURA II-1.** Sistema de vacío utilizado para los experimentos de sublimación.

## 1.2. Caracterización de los productos

Los materiales de partida (SWCNTs, MWCNTs, G y  $\text{H}_2\text{Pc}$ ) y productos obtenidos en los experimentos de sublimación, tanto híbridos como colaterales (SWCNTs+ $\text{H}_2\text{Pc}$ , MWCNTs+ $\text{H}_2\text{Pc}$ , G- $\text{H}_2\text{Pc}$ , cristales blancos y depósito café, respectivamente), se caracterizaron a través de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-

*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*- siglas en inglés), espectroscopia Raman y microscopia de barrido electrónico (SEM- *Scanning Electron Microscope*- siglas en inglés). El material objeto principal de estudio, SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc, también se analizó por espectrometría de masas, MALDI-TOF (*Matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight*- siglas en inglés) y microscopia electrónica de transmisión (HR-TEM- *High resolution transmission electron microscopy*- siglas en inglés).

### **1.2.1. Espectroscopia infrarroja**

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier fueron obtenidos a temperatura ambiente y presión atmosférica, utilizando un espectrómetro Spectrum 100 FTIR de PerkinElmer, complementado con un accesorio de muestreo universal de reflectancia total atenuada (ATR-*Attenuated total reflection*- siglas en inglés) en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN-UNAM).

### **1.2.2. Espectroscopia Raman**

Los espectros Raman se adquirieron de un equipo Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman con un láser de longitud de onda de 532 nm en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT-UNAM).

### **1.2.3. Microscopia de barrido electrónico**

El análisis de la morfología de la superficie de los nanomateriales de carbono y del material híbrido (funcionalizado) se realizó mediante un microscopio JEOL JSM-6510LV operando en 5 o 20 kV (dependiendo de la muestra estudiada) en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN-UNAM).

#### **1.2.4. Microscopia electrónica de transmisión**

Las imágenes de HR-TEM se obtuvieron de un microscopio JEOL 4000EX que funcionaba a 200 kV en la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII-UNAM).

#### **1.2.5. Espectrometría de masas**

El espectro de masas de tiempo de vuelo de desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI-TOF) se obtuvo en un instrumento Bruker Biflex que operaba en modo de reflectrón positivo; la muestra se depositó en el objetivo mediante el método de gotas secas de acetonitrilo. Departamento de Química, Universidad de Tufts.

## **2. CÁLCULOS TEÓRICOS**

La caracterización experimental versátil de nanohíbridos de carbono funcionalizados con compuestos orgánicos no es una tarea fácil, y comúnmente requiere la participación de un gran conjunto de técnicas analíticas. No obstante, la información aportada a menudo es incapaz de proporcionar una visión necesaria sobre el mecanismo de interacción de las especies de funcionalización orgánica con un nanomaterial de carbono.<sup>[90]</sup> En virtud de ello, es necesario implementar las herramientas teóricas, en particular cálculos de MM y DFT, para ayudar a interpretar los resultados experimentales.



## 2.1. Mecánica molecular

Las simulaciones de interacción no covalente de H<sub>2</sub>Pc(s) con un SWCNT, se realizan por mecánica molecular con el fin de adquirir información para el análisis de la descomposición de H<sub>2</sub>Pc promovida por el nanotubo.

La optimización de la geometría de un SWCNT, H<sub>2</sub>Pc por separado y el complejo o híbrido construido (SWCNT+H<sub>2</sub>Pc), se obtuvo por minimización de energía mediante el software HyperChem 7.0 (de Hypercube Inc), utilizando el campo de fuerza MM+ con algoritmo de gradiente conjugado Polar-Ribiere, con convergencia energética del sistema (condición de la terminación del cálculo) de un valor de la media cuadrática (RMS-*root mean square*-siglas en inglés) de 0.001 kcal/Åmol. Para efectuar la simulación de la funcionalización no covalente de SWCNTs con H<sub>2</sub>Pc, se diseñó un modelo de SWCNT de 1.16 nm de diámetro y 8.21 nm de longitud, tipo zigzag con puntas cerradas con fullereno C<sub>180</sub> (geometría optimizada).

La energía de formación o de adsorción del híbrido ( $\Delta E_{\text{SWCNT}+\text{H}_2\text{Pc}}$ ) es resultado de la diferencia entre la energía absoluta del complejo y de la suma de las energías absolutas de las especies moleculares que lo componen (ecuación II-1).

### Ecuación II-1

$$\Delta E_{\text{SWCNT}+\text{H}_2\text{Pc}} = E_{\text{SWCNT}+\text{H}_2\text{Pc}} - (E_{\text{SWCNT}} + nE_{\text{H}_2\text{Pc}})$$

Donde  $\Delta E_{\text{SWCNT}+\text{H}_2\text{Pc}}$  es la energía de formación o relativa,  $E_{\text{SWCNT}+\text{H}_2\text{Pc}}$  corresponde a la energía absoluta del complejo de adsorción,  $E_{\text{SWCNT}}$  representa la energía absoluta del SWCNT,  $n$  indica el número de moléculas de ftalocianinas que influyen en el complejo y  $E_{\text{H}_2\text{Pc}}$  energía absoluta de la ftalocianina (H<sub>2</sub>Pc).

La elección de los parámetros se realiza con base a los estudios de funcionalización no covalente de *meso-tetrafenilporfirinas* (H<sub>2</sub>TPP) con nanomateriales de carbono: SWCNTs, [91, 92] grafeno [91, 92] y películas delgadas de fullereno. [93]

## 2.2. Teoría de funcionales de la densidad

Para los cálculos de DFT se empleó el paquete de Software Materials Studio 6.9 (de Accelrys Inc), en particular su módulo DFT de base numérica DMol3. [94, 95] La técnica computacional utilizada fue GGA con funcional PBE [96] en combinación con la corrección de dispersión de Grimme [85] (PBD-D) y TS [89] (PBD-TS) para llevar a cabo un estudio teórico comparativo tanto para la interacción no covalente como covalente de SWCNTs y G con H<sub>2</sub>Pc. Todos los funcionales fueron implementados en conjunto con la base numérica doble DNP, que frecuentemente tiene una función *d* de polarización adicionada en todos los átomos diferentes al hidrógeno (H) y una función *p* de polarización agregada a todos los átomos de H. Otros ajustes de cálculo fueron el tratamiento con núcleo de todos los electrones, la ocupación en el orbital Fermi y un valor de *orbital cutoff* de 4.4 Å. Todos los cálculos se desarrollaron mediante el uso de criterios de convergencia y calidad fina.

Para dar una interpretación de la causa de la descomposición de la pirólisis por nanotubos de carbono y grafeno de H<sub>2</sub>Pc se realizaron simulaciones de funcionalización no covalente y covalente de los alótropos de carbono mencionados. En primer lugar, para estimar el efecto de la quiralidad de SWCNTs sobre la fuerza de interacción  $\pi$ - $\pi$  con H<sub>2</sub>Pc, se consideraron dos modelos cortos de SWCNTs de diámetro pequeño: CNT con estructura silla (5,5) (ANT) y quiralidad zigzag (10,0) (ZNT), constituidos por 120 y 140 átomos y cuyos extremos fueron cubiertos con fullereno C<sub>60</sub> y C<sub>80</sub> (simetría  $I_h$ ), respectivamente. Los resultados obtenidos se analizaron en términos de energías de formación (ecuación II-1) y geometrías optimizadas (separaciones intermoleculares y orientación mutua de componentes interactuantes).

En segundo lugar, los modelos que se exploraron para el estudio de la interacción covalente de nanomateriales por defectos, consistieron en dos láminas de grafeno en el que se le

incorporó un pentágono rodeado por anillos hexagonales (G\_5) y una unidad de piracileno (G\_5665), cada lámina con 80 y 62 átomos de carbono, respectivamente. La energía de formación se determinó con la ecuación II-1, para cada complejo covalente y no covalente.

El nivel de teoría PBE-D/DNP en el marco del módulo DMol3 ha demostrado ser una metodología de cálculo eficiente para la descripción de diferentes tipos de enlaces entre compuestos tetraazamacrociclo (incluyendo las Pcs) con nanoclusters (modelos de fullereno, [90, 97-99] grafeno, [100] óxido de grafeno, [101] CNTs [1, 90, 97,] y nanodiamante [101]), fundamento de la elección de los parámetros en el presente trabajo.

## CAPÍTULO III

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

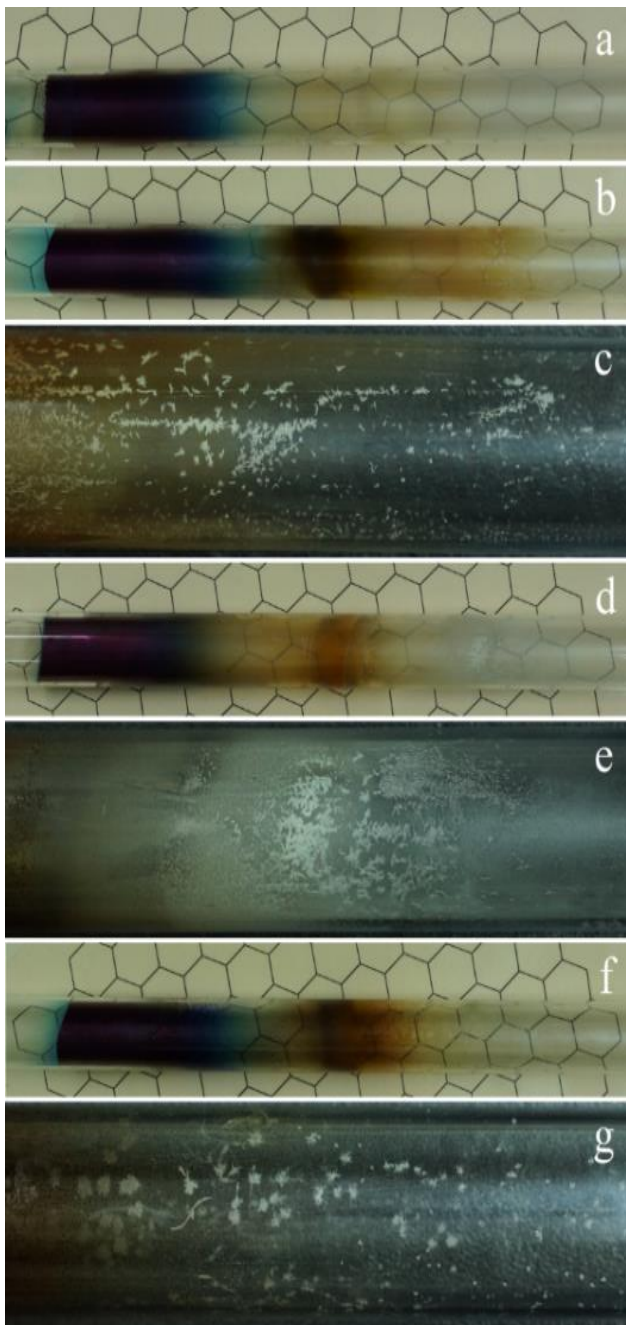
*“La teoría guía, el experimento decide.”*  
*I.M. Kolthoff*

### 1. EXPERIMENTOS DE SUBLIMACIÓN DE H<sub>2</sub>Pc EN PRESENCIA DE SWCNTs.

La obtención de nanohíbridos por funcionalización no covalente, tiene como principal ventaja la conservación de la estructura (red  $\pi$ ) de los nanotubos de carbono con respecto a la derivatización covalente de la pared lateral. <sup>[46]</sup> En particular, la funcionalización no covalente de CNTs con Pc contempla condiciones de vacío alrededor de  $10^{-2}$  Torr y temperatura de  $450^{\circ}$  C. <sup>[1]</sup> En el caso de los complejos de MPc, no se observó ninguna señal de descomposición térmica de acuerdo con Basiuk *et al.* (2018),<sup>[1]</sup> es decir, que los experimentos fueron siempre uniformes, sin detectar ninguna sustancia o fase adicional en el tubo de cuarzo, considerando como criterio inequívoco de la estabilidad de Pcs, una apariencia general de depósito de ftalocianina condensado en la parte fría del tubo utilizado para los experimentos de sublimación. <sup>[5]</sup> Sin embargo, en el experimento de funcionalización con los mismos SWCNTs prístinos, empleados anteriormente y en las mismas condiciones, pero con H<sub>2</sub>Pc, se encontró que está ftalocianina no permanece totalmente intacta.

Los resultados de un experimento de sublimación en blanco con H<sub>2</sub>Pc disponible comercialmente en ausencia de los nanotubos se puede apreciar en la figura III-1a, donde aparece la ftalocianina condensada (zona izquierda de la fotografía) y una ligera coloración en una zona más fría del tubo (centro; la temperatura del tubo de cuarzo utilizado como

reactor disminuye de izquierda a derecha). El rendimiento de H<sub>2</sub>Pc sublimado fue casi cuantitativo (el producto sublimado se adhiere a las paredes del reactor y no se puede extraer mecánicamente por completo), mientras que la coloración ligera no representa una cantidad tangible de compuestos que podrían extraerse con una espátula. Cuando el experimento se realiza con la mezcla SWCNTs-H<sub>2</sub>P, se observa cambios drásticos (figura III-1b). Adicional del exceso de H<sub>2</sub>Pc condensado (zona izquierda), una cantidad considerable de una sustancia alquitranada se forma en la zona más fría del reactor tubular (centro), seguido por una superposición parcial con una zona más (derecha), donde se encontraron numerosos cristales blancos (figura III-1c). La sustancia alquitranada de color café y los cristales blancos se caracterizaron por espectroscopia FTIR (figura III-2) y Raman (figura III-3).



### Experimentos con

- (a)  $H_2Pc$  puro
- (b) Mezcla SWCNTs- $H_2Pc$
- (d) Mezcla MWCNTs- $H_2Pc$
- (f) Mezcla de grafeno- $H_2Pc$

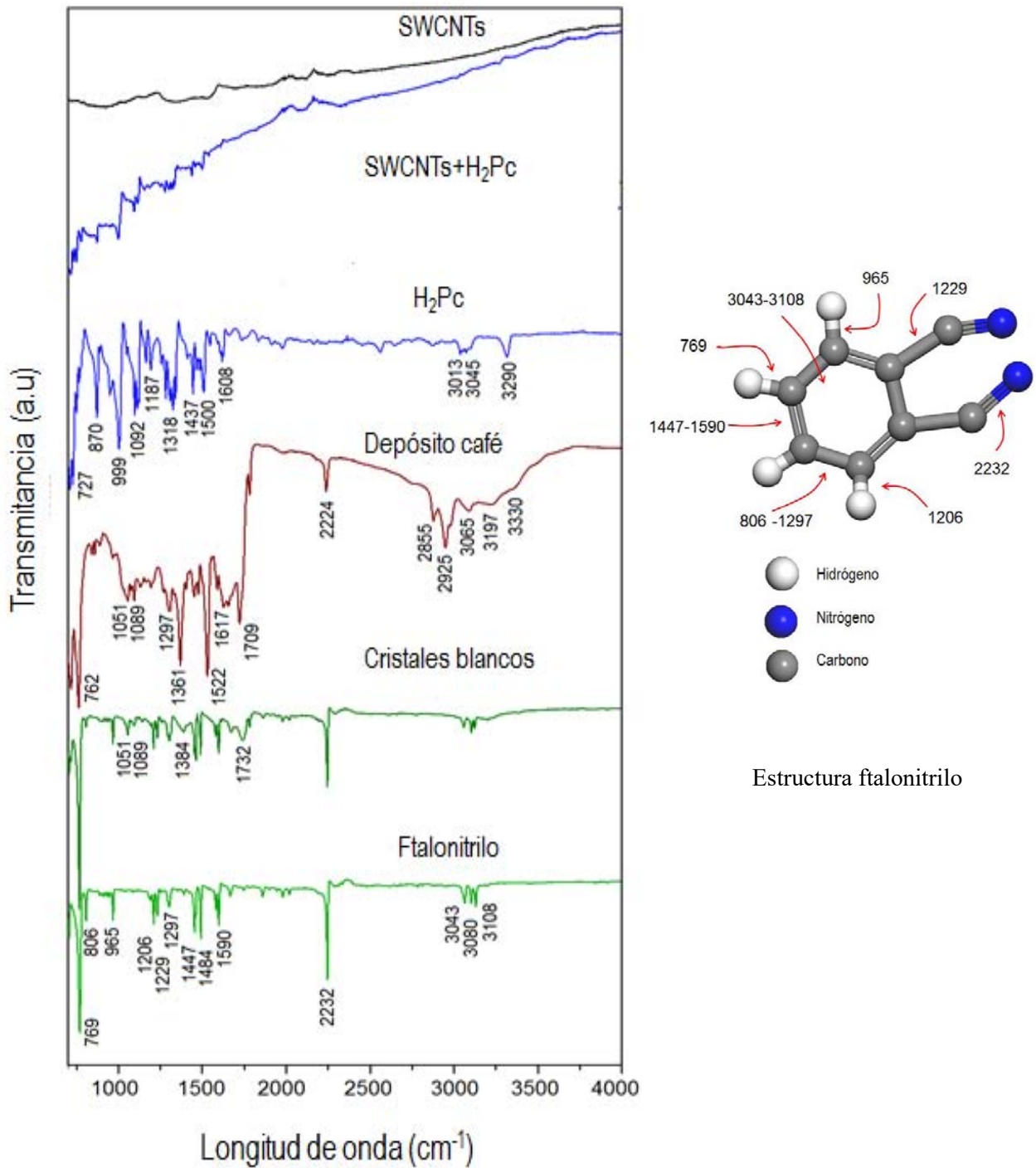
### Depósitos cristalinos blancos para los experimentos con

- (c) Mezclas SWCNTs- $H_2Pc$
- (e) MCWNTs- $H_2Pc$
- (g) Grafeno- $H_2Pc$

**FIGURA III-1.** Aspecto típico de los depósitos en la parte no calentada del reactor de cuarzo para diferentes experimentos de sublimación: (a)  $H_2Pc$  puro, (b) mezcla SWNTs- $H_2Pc$ , (d) mezcla MWNTs- $H_2Pc$ , (f) mezcla de grafeno- $H_2Pc$ . Fotografías de primeros planos de la zona del lado derecho que contienen depósitos cristalinos blancos para los experimentos con (c) mezclas SWNTs- $H_2Pc$ , (e) MWNTs- $H_2Pc$  y (g) grafeno- $H_2Pc$ . La temperatura del reactor disminuyó de izquierda a derecha.

Desde la unidad estructural principal de las ftalocianinas no sustituidas se deriva de ftalonitrilo, siendo el primer compuesto que se identificó por FTIR (figura III-2) y Raman (Figura III-3), donde sus espectros coincidieron principalmente con los cristales blancos. Como se puede observar en la figura III-2, los espectros de FTIR de este último y del ftalonitrilo auténtico son muy similares, ambos contienen las bandas de 769 ( $\gamma_{CH}$ ), 806 ( $\delta_{CC}$ ), 965 ( $\gamma_{CH}$ ), 1206 ( $\beta_{CH}$ ), 1229 ( $\nu_{C-CN}$ ), 1297 ( $\nu_{CC}$ ), 1447 ( $\nu_{C=C}$ ), 1484 ( $\nu_{C=C}$ ), 1590 ( $\nu_{C=C}$ ), 2232 ( $\nu_{C\equiv N}$ , características más importante en el infrarrojo) y 3043-3108  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{CH}$  aromático).<sup>[102, 103]</sup> Las señales débiles y medias en 1051, 1089, 1384 y 1732  $\text{cm}^{-1}$ , que se presentan únicamente en el espectro de los cristales blancos, no son típicas para el ftalonitrilo auténtico. La señal más importante de este conjunto es la banda a 1732  $\text{cm}^{-1}$ , que apunta a la presencia de una funcionalidad carboxílica en los productos de descomposición. Por otro lado, el espectro de FTIR del depósito café contiene algunas de estas características (1051 y 1089  $\text{cm}^{-1}$ ) y algunas contribuciones propias del ftalonitrilo auténtico (en particular a 762, 1297 y 2224  $\text{cm}^{-1}$ ). Adicionalmente se pueden asignar bandas en 1617 y 1709  $\text{cm}^{-1}$  a grupos amino ( $\delta_{NH}$ ) y H-enlace COOH ( $\nu_{C=O}$ ), respectivamente.

En la tabla III-1 se aprecia el resumen de los modos vibracionales del espectro FTIR de ftalonitrilo, cristales blancos y depósito café, considerados como productos colaterales de la sublimación de  $\text{H}_2\text{Pc}$  en presencia de SWCNTs.



**FIGURA III-2.** Comparación de los espectros FTIR de SWCNTs antes y después de la sublimación de H<sub>2</sub>Pc (híbrido SWCNT+H<sub>2</sub>Pc), depósito café de la zona centro del reactor tubular (figura III-1b), cristales blancos de la zona derecha (figura III-1c), fthalonitrilo y H<sub>2</sub>Pc auténtica.

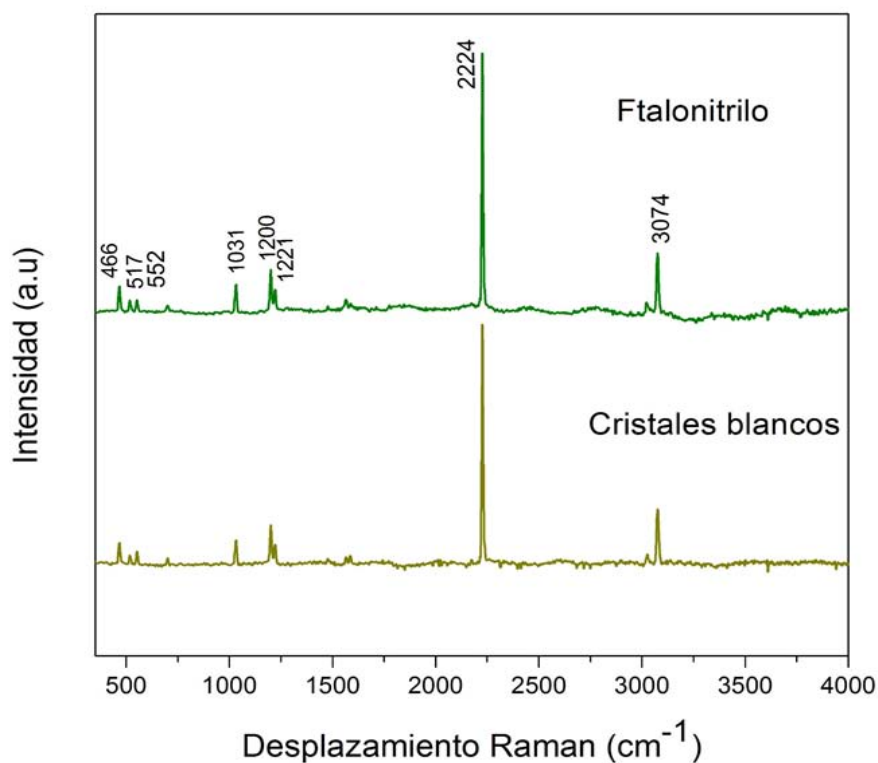


**TABLA III-1.** Asignación de modos vibracionales observados en el espectro FTIR de ftalonitrilo, cristales blancos y depósito café.

<b>Ftalonitrilo</b> ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	<b>Cristales blancos</b> ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )	<b>Depósito café</b> ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )	<b>Asignación</b>
769	768	762	$\gamma_{\text{CH}}$ : flexión fuera del plano
806	806	839	$\delta_{\text{CC}}$ : flexión en el plano
965	965	962	$\gamma_{\text{CH}}$ : flexión fuera del plano
	1051	1051	$\delta_{\text{CH}}$ : flexión en el plano
	1089	1089	$\delta_{\text{CH}}$ : flexión en el plano
1206	1208		$\beta_{\text{CH}}$ : Flexión en el plano
1229	1227		$\nu_{\text{C-CN}}$ : tensión
1297	1299	1297	$\nu_{\text{CC}}$ : tensión
	1384	1361	
1447	1445	1443	$\nu_{\text{C=C}}$ : tensión
1484	1481		$\nu_{\text{C=C}}$ : tensión
1590	1589	1522	$\nu_{\text{C=C}}$ : tensión
		1617	$\delta_{\text{NH}}$ : flexión
		1709	$\nu_{\text{C=O}}$ : tensión
	1732		$\nu_{\text{C=O}}$ : tensión
2232	2235	2224	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ : tensión
3043	3037	2925	$\nu_{\text{CH}}$ : tensión en el anillo
3080	3083	3065	$\nu_{\text{CH}}$ : tensión en el anillo
3108	3102	3197	$\nu_{\text{CH}}$ : tensión en el anillo
		3330	$\nu_{\text{NH}}$ : tensión

<sup>a</sup>  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  número de onda en  $\text{cm}^{-1}$

En relación con los espectros Raman del depósito cristalino blanco (figura III-3), contiene las mismas bandas en 466 ( $\beta_{\text{CN}}$ ), 517 ( $\gamma_{\text{CN}}$ ), 552 ( $\alpha_{\text{CCC}}$ ), 1031 ( $\beta_{\text{CH}}$ ), 1200 ( $\beta_{\text{CH}}$ ), 1221 ( $\nu_{\text{C-CN}}$ ), 2224 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) y 3074  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ , aromático), al igual que el espectro de ftalonitrilo auténtico, <sup>[102, 103]</sup> aproximadamente con la misma intensidad y sin señales adicionales.



**FIGURA III-3.** Comparación de los espectros Raman del depósito de cristales blancos (experimento con la mezcla SWCNTs- $\text{H}_2\text{Pc}$ , figura III-8 b) y el ftalonitrilo.

Por otro lado, SWCNTs tratados con  $\text{H}_2\text{Pc}$  puede calificarse como el híbrido objetivo SWCNTs+ $\text{H}_2\text{Pc}$ , debido a que todas las características espectrales de infrarrojo principales de funcionalizar con ftalocianina (figura III-2), están presentes en la región de baja frecuencia entre 700 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ ; como las bandas en 727 ( $\gamma_{\text{CH}}$ ), 870 (flexión fuera del plano), 999 (N-H flexión en el plano), 1092 ( $\beta_{\text{CH}}$ , deformación en el plano), 1187 ( $\nu_{\text{CN}}$ , flexión en el plano),

1318 ( $\delta_{\text{NH}}$ ), 1437 ( $\nu_{\text{CC}}$  en isoindol), 1500 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), y 1608  $\text{cm}^{-1}$  (C=C deformación del anillo macrociclo). <sup>[104, 105]</sup> Mientras que características de frecuencia más alta correspondiente al modo vibracional  $\nu_{\text{CH}}$  en 3013 y 3045  $\text{cm}^{-1}$ , así como  $\nu_{\text{NH}}$  a 3290  $\text{cm}^{-1}$  de intensidades bajas no se manifiestan. Adicionalmente, los SWCNTs tratados con H<sub>2</sub>Pc, no presentan la señales asociada con el modo vibracional de C=C, evidente en el espectro de SWCNTs prístinos en 1522 y 1699  $\text{cm}^{-1}$  a baja intensidad (figura III-2 y tabla III-2), lo que sugiere que se produjo una deslocalización electrónica ocasionada por las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . <sup>[106-109]</sup> Como resultado, se infiere que se logró la adsorción de la H<sub>2</sub>Pc en los SWCNTs, a través del apilamiento  $\pi$ - $\pi$ .

Es importante observar que no se aparecieron señales diferentes a las propias de la ftalocianina de base libre en el espectro de SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc, indicando que no se formaron nuevos enlaces covalentes durante los experimentos de sublimación, y a la vez no se puede detectar la presencia de ftalonitrilo (por ejemplo, la banda  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  a 2232  $\text{cm}^{-1}$ ) u otros productos de descomposición de Pcs (figura III-2 y tabla III-2). Asimismo, se aprecia en la figura III-2 que las señales de la H<sub>2</sub>Pc pura tienen mayor intensidad que las bandas de la H<sub>2</sub>Pc del híbrido SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc, a causa de la baja concentración del macrociclo en el material carbonáceo y principalmente la capacidad de los nanotubos de carbono de absorber en su mayoría la radiación electromagnética. Por ende, es difícil percibir algunas de las bandas características de los SWCNTs prístinos y tratados con el complejo.

Los modos vibracionales presentes en el espectro FTIR de los SWCNTs, H<sub>2</sub>Pc y SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc se resumen en la tabla III-2.

**TABLA III-2.** Asignación de modos vibracionales observados en el espectro FTIR de SWCNTs prístinos, H<sub>2</sub>Pc y SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc.

SWCNTs ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )	H <sub>2</sub> Pc ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )	SWCNTs+H <sub>2</sub> Pc ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
892	727	727	$\gamma_{\text{CH}}$ : deformación fuera del plano
	870	871	$\gamma_{\text{CH}}$ : flexión fuera del plano
	999	998	$\nu_{\text{C=CC}}$ : tensión
	1092	1091	NH flexión en el plano
	1187	1181	$\beta_{\text{CH}}$ : deformación en el plano
1145			$\nu_{\text{CN}}$ : flexión en el plano
			Deformación anillo
1339	1318	1320	$\delta_{\text{NH}}$ : deformación
			$\nu_{\text{C=C}}$ : tensión
1522	1437	1436	$\nu_{\text{CC}}$ : tensión en isoindol
	1500	1495	$\nu_{\text{C=N}}$ : tensión
			$\nu_{\text{C=C}}$ : tensión
	1608	1605	$\nu_{\text{C=C}}$ : deformación del anillo macrociclo
1699	3013		$\nu_{\text{CC}}$ : tensión simétrica en el anillo
	3045		$\nu_{\text{CC}}$ : tensión simétrica en el anillo
	3290		$\nu_{\text{NH}}$ : tensión
			$\nu_{\text{C=O}}$ : tensión; $\nu_{\text{C=C}}$ : tensión

En la figura III-4a se muestran los espectros Raman de los SWCNTs prístinos y del híbrido SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc, que proporcionan evidencia adicional de la interacción física. En los espectros se puede visualizar las cuatro vibraciones características de SWCNTs: el modo de respiración radial (RBM-*radial breathing mode* - siglas en inglés), la banda D (*Disorder induced*), la banda tangencial G que corresponden al primer orden de la dispersión Raman y G' de segundo orden. Los espectros se normalizaron en relación con la banda G. Ambos espectros de los materiales carbonáceos presentan la banda D en 1340 cm<sup>-1</sup> aproximadamente y revela la presencia de defectos en las paredes de los nanotubos (es decir, impurezas

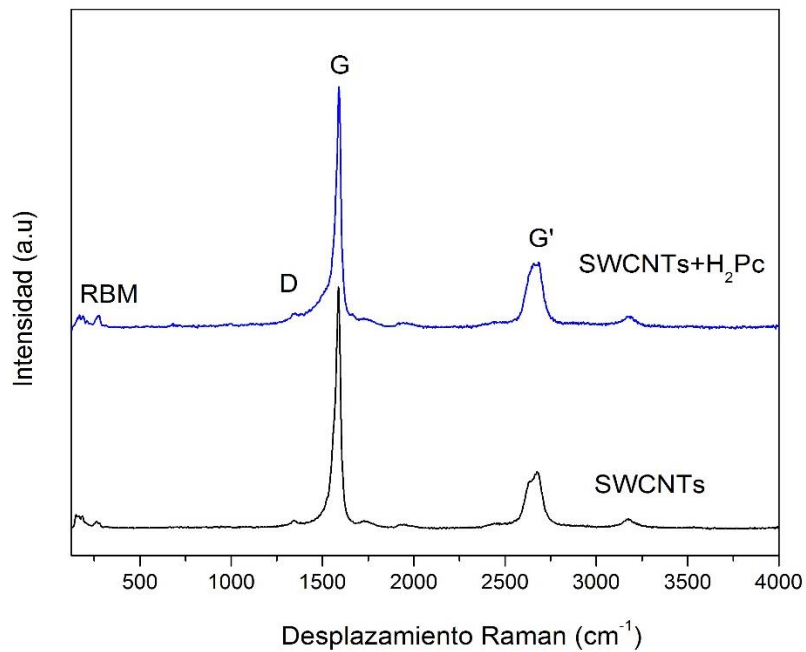
carbonosas con unión  $sp^3$ , vacancias, pérdida de simetría, etc), sin embargo, la intensidad es baja tanto en los nanotubos prístinos como para el híbrido, lo que puede indicar el posible no aumento de defectos en la estructura de los nanotubos después de la adsorción de  $H_2Pc$  en la pared lateral. La banda G de naturaleza gráfica corresponde a estiramientos tangenciales ( $E_{2g}$ ) de los átomos de carbono en una red hexagonal como una lámina de grafito, y se relaciona con las vibraciones  $sp^2$  (vibración de primer orden) y se localiza en los nanotubos prístinos cerca de  $1584\text{ cm}^{-1}$  y se desplaza  $3\text{ cm}^{-1}$  a frecuencias ( $\omega$ ) mayores en el híbrido SWCNTs+ $H_2Pc$ . La banda G', es visible para carbonos  $sp^2$  libres de defectos, y aparece en  $2664\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de SWCNTs prístinos y a frecuencias menores aproximadamente en  $2658\text{ cm}^{-1}$  para el complejo de adsorción. <sup>[110, 111]</sup> Las tres bandas descritas se exhiben en una proporción similar de intensidad. Por último, en el espectro de los nanotubos prístinos y del híbrido aparece bandas en el intervalo de  $154\text{ a }245\text{ cm}^{-1}$  y  $161\text{ a }270\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, asignada al RBM, característica principal de los SWCNTs, que corresponde a movimientos de los átomos de carbono en dirección radial y su posición es inversamente proporcional al diámetro del SWCNTs, por lo tanto, se puede aplicar la ecuación III-1 para obtener el diámetro de los nanotubos. Los diferentes señales u hombros que se presentan en esta región del espectro, se deben a la distribución de diámetros de los nanotubos en la muestra, que van desde  $1.0\text{ a }1.6\text{ nm}$  para SWCNTs prístinos. <sup>[112-114]</sup> Zhang *et al.* (2005) <sup>[115]</sup> y Gotovac *et al.* (2006) <sup>[116]</sup> informaron que SWCNTs sobre sustratos de silicio y la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (tetraceno y fenantreno) en la pared lateral de SWCNTs están influenciados por el "efecto de endurecimiento de modo", lo que resulta en un mayor desplazamiento de frecuencia en las bandas de RBM. El cambio que se visualizó en las bandas de RBM después del tratamiento de adsorción de  $H_2Pc$  en SWCNTs indujo un mayor cambio de frecuencia. Por lo tanto, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre SWCNTs y el macrocilo aromático probablemente den lugar a un tipo de "efecto de endurecimiento de modo", posibilidad de que cada molécula altere la flexibilidad radial de un número significativo de anillos aromáticos en la estructura del nanotubo. En particular, el cambio de frecuencia más alto indica que los SWCNTs se vuelven más rígidos después del recubrimiento con moléculas aromáticas. <sup>[112]</sup>

### Ecuación III-1

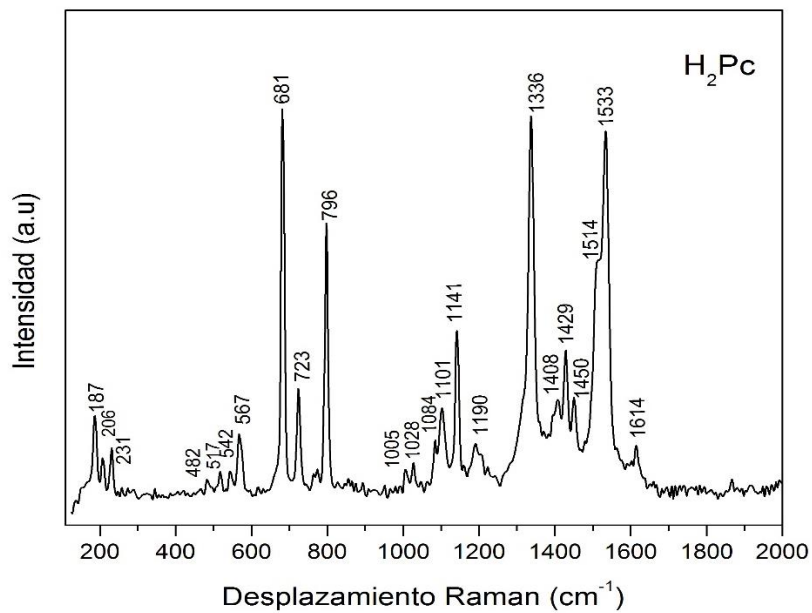
$$\omega_{RBM}(cm^{-1}) = \frac{248}{dt(nm)}$$

La comparación de los espectros SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc con el de la H<sub>2</sub>Pc pura (figura III-4b) muestra que las vibraciones características del macrociclo no están presentes en el espectro Raman del híbrido, absorción que se origina principalmente entre 100 y 2000 cm<sup>-1</sup>. [110, 111] Lo que indica que el espectro Raman del híbrido está dominado por las bandas de los nanotubos, debido a la baja concentración del macrociclo en el material carbonáceo e intensidad de la luz dispersada que evidencia la H<sub>2</sub>Pc en el espectro (0 a 500 a.u) en contraste con la intensidad de los SWCNTs (0 a 4000 a.u). Es decir, que existe solapamiento de las bandas características de H<sub>2</sub>Pc por los nanotubos. Esto se evidencia en los espectros Raman antes de realizar el ajuste de la normalización.

a)



b)



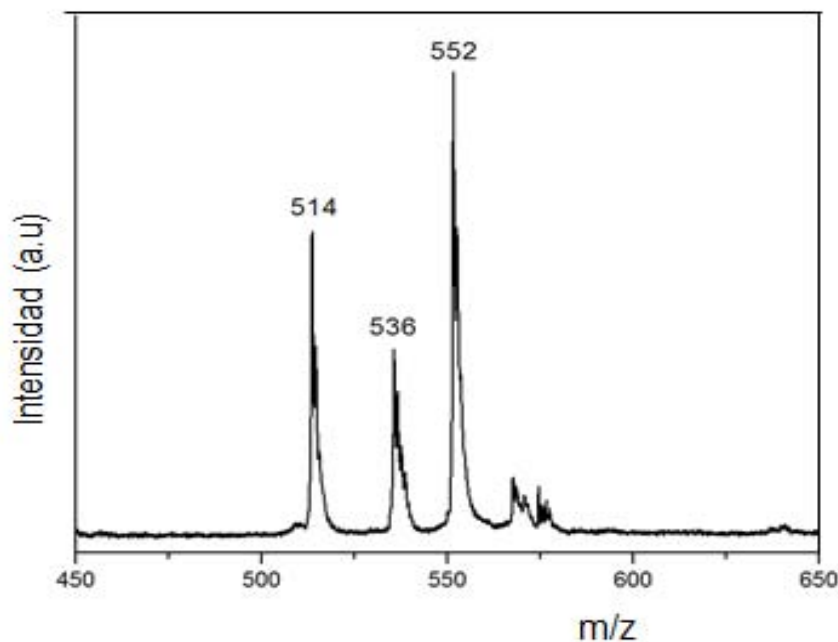
**FIGURA III-4.** Espectros Raman de (a) SWCNTs antes y después de la sublimación de H<sub>2</sub>Pc (híbrido SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc) y (b) H<sub>2</sub>Pc pura.

La relación de áreas de la banda D y G ( $A_D/A_G$ ), es decir, intensidad de frecuencia integrada, es una medida de la cantidad de trastorno inducido por defectos en los CNTs, en otras palabras, señalan el grado de grafitización y es útil en la funcionalización covalente de los CNTs. Además, para pequeños trastornos o perturbaciones, se debe considerar la relación de área, ya que el área bajo de cada banda representa la probabilidad de todo el proceso, teniendo en cuenta la incertidumbre. Cuanto mayor es la proporción, más carbono desordenado está presente en una muestra ( $A_D/A_G > 1$ ).<sup>[117]</sup> De la Figura III-4a, se observa que casi no hay variación en la relación  $A_D/A_G$  de SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc en comparación con SWCNTs prístinos.<sup>[110, 111]</sup> El área de las bandas D y G se obtuvieron mediante la aproximación de curva Lorentziana, empleando el software Origin 2016. La relación  $A_D/A_G$  para SWCNTs prístinos tiene un valor aproximado de  $0.054 \pm 0.016$  mientras que SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc genera un cociente de  $0.090 \pm 0.011$ . Esta variación de la relación  $A_D/A_G$  apunta a una interacción no covalente de Pcs con SWCNTs (no se produjo conversión de C  $sp^2$  a  $sp^3$ ) y probablemente a impurezas adsorbidas del ambiente.<sup>[112, 118]</sup> Además, se debe tener en cuenta que el promedio de la relación de áreas de las bandas mencionadas en el presente trabajo, se adquirieron de una serie de cuatro espectros de diferentes zonas del material prístino y de los SWCNTs tratados con H<sub>2</sub>Pc. Se han reportado valores de la relación  $A_D/A_G$  de 0.053, 0.059, 0.060 y 0.072 para SWCNTs prístinos y funcionalizados no covalentemente con Pc sustituidas con pireno (H<sub>2</sub>Pcpy, CoPcpy, CuPcpy, respectivamente),<sup>[118]</sup> comportamiento similar de CuPc,<sup>[112]</sup> CuPcTIP (tetra- $\alpha$ -pentiloxifalocianina cobre)<sup>[107]</sup> y CuPcTTMP (tetra- $\alpha$ - 2,2,4-trimetil-3-pentiloxifalocianina de cobre (II)),<sup>[107]</sup> siendo así, valores semejantes a los obtenidos.

El espectro de masas MALDI-TOF de SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc se muestra en la figura III-5, revela tres picos intensos m/z 514, 536 y 552 Da. El primer pico corresponde al ion molecular H<sub>2</sub>Pc<sup>+</sup> [M]<sup>+</sup>, que indica la presencia de H<sub>2</sub>Pc intacta en la superficie de los SWCNTs (el fenómeno que ocurre en el análisis por MALDI-TOF es la desorción de los iones de la ftalocianina de fase sólida a fase gaseosa, generando de tal forma un indicio de la funcionalización no covalente-rompimiento de las interacciones débiles o intermoleculares). Los dos picos restantes se pueden atribuir a productos de sustitución de un átomo de hidrógeno con cationes Na<sup>+</sup> (NaHPc<sup>+</sup>) [M+22]<sup>+</sup> o K<sup>+</sup> (KHPc<sup>+</sup>) [M+38]<sup>+</sup>, respectivamente. La presencia de estos

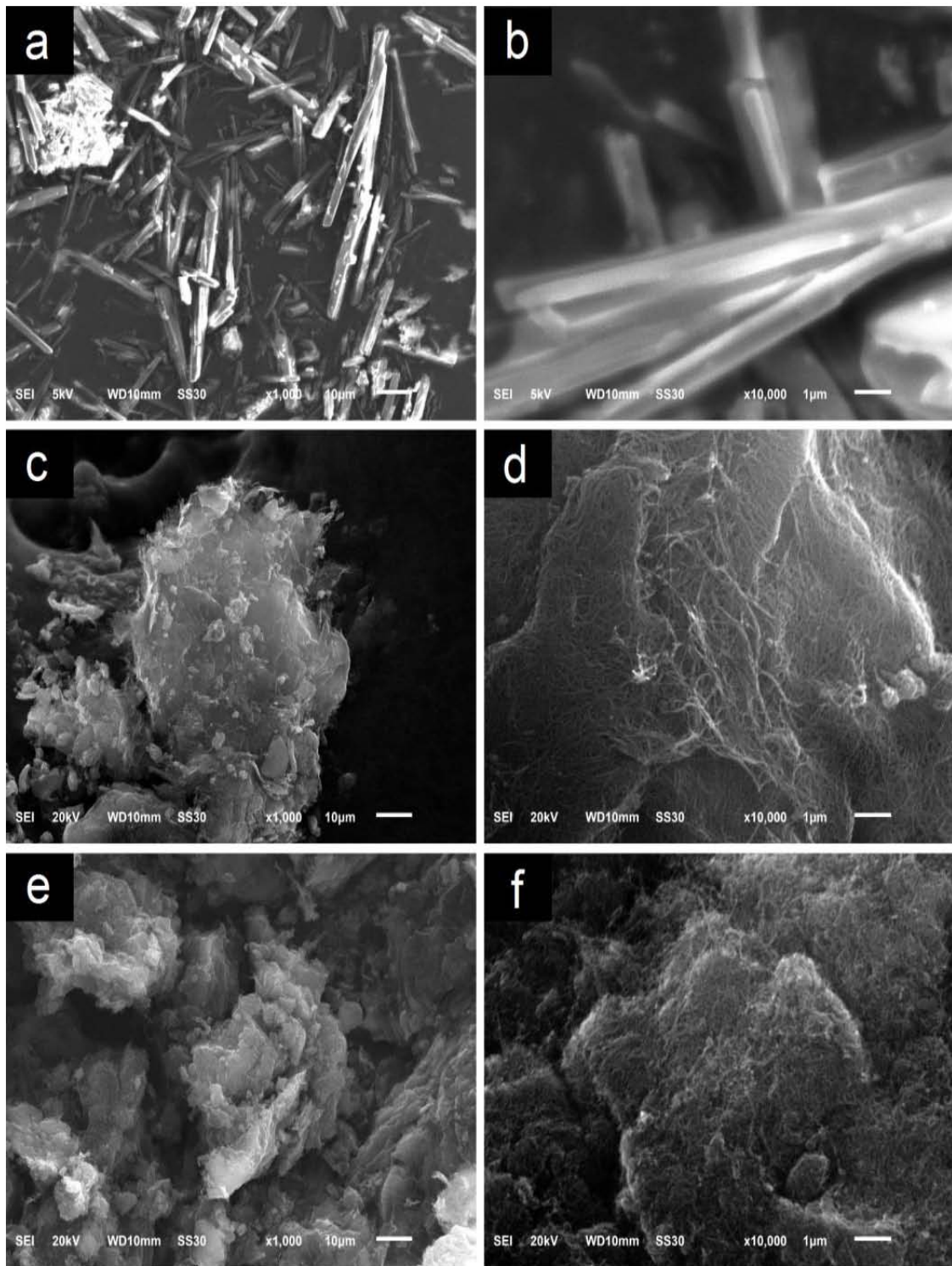


últimos iones no es sorprendente, dado que el sodio y el potasio están presentes como impurezas en cristalería, disolventes, reactivos, etc. Los iones de este tipo se logran observar en los espectros de masas MALDI, incluso cuando no son intencionalmente adicionados. [119-122]



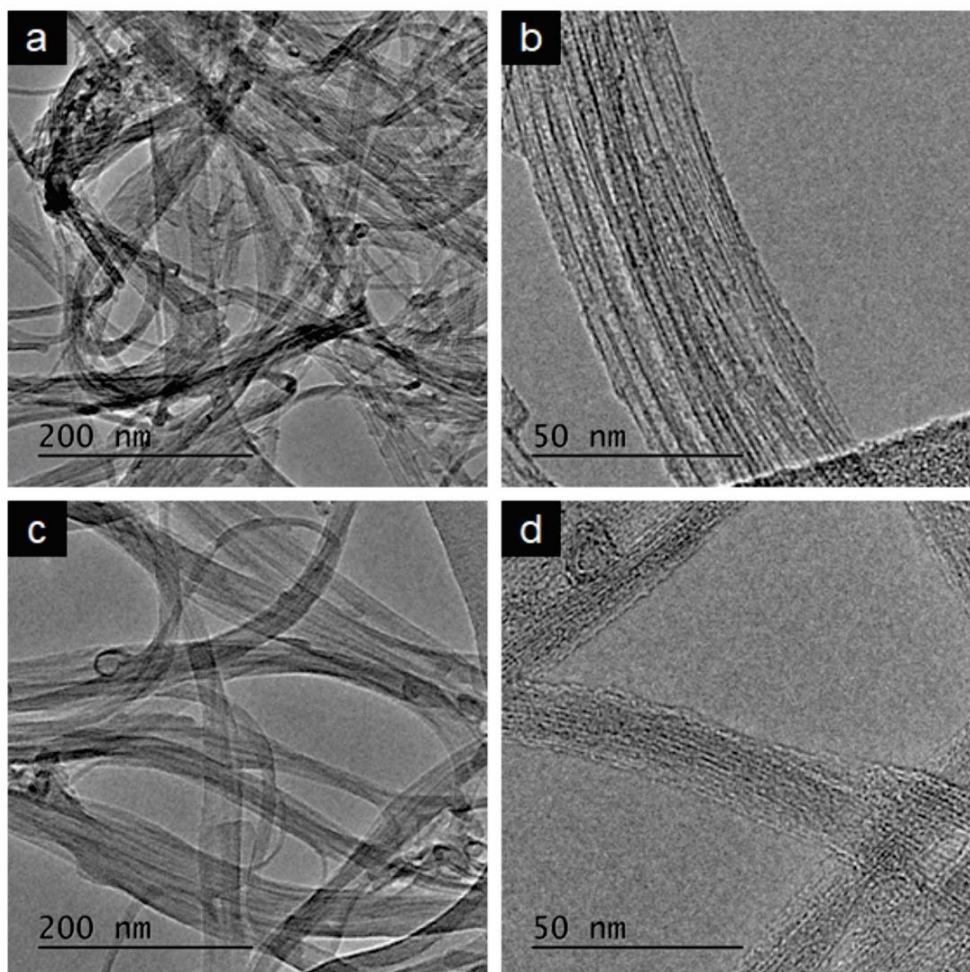
**FIGURA III-5.** Espectro de masas MALDI-TOF de SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc.

La caracterización por SEM de los cristales de H<sub>2</sub>Pc (figura III-6a, b), SWCNTs prístinos (figura III-6c, d) y del material funcionalizado SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc (figura III-6e, f), muestra que no hay cambios visibles en la morfología de los nanotubos y la ausencia de cristales de H<sub>2</sub>Pc de partida en el híbrido. Tanto en la micrografía de SWCNTs prístinos y funcionalizados, se observa que los nanotubos se encuentran en paquetes característicos de SWCNTs individuales, lo que implica que las moléculas de ftalocianina base libre se distribuyen de manera relativamente homogénea sobre las paredes laterales de los nanotubos (como se desea), de la misma forma que se observó con MPc. [1]



**FIGURA III-6.** Micrografías representativas de cristales de H<sub>2</sub>Pc (a, b), SWCNTs prístinos (c, d), SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc (e, f). Magnificación (a, c, e) x 1000 y (b, d, f) x10000.

Los resultados de imágenes de HR-TEM para SWCNT prístinos e híbridos SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc se presentan en la figura III-7. Los SWCNTs prístinos (figura III-7a, b) se encuentran en paquetes, (de igual forma se observa en las imágenes de SEM, figura III-6c, d), en su superficie se puede apreciar gran cantidad de defectos (imperfecciones en las paredes), sin embargo, las paredes laterales se distinguen perfectamente (figura III-7b) en comparación con SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc (figura III-7d). En el híbrido SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc (figura III-7c, d), los nanotubos parecen estar cubiertos de adsorbatos (ftalocianina de base libre), lo que dificulta una visualización clara de sus paredes laterales, es decir, hay pérdida en la definición de los bordes de los SWCNTs (figura III-7d). Adicionalmente, los SWCNTs tratados con H<sub>2</sub>Pc permanecen en paquetes (figura III-7c), lo que puede indicar que posiblemente la ftalocianina de base libre se adsorbe en la superficie de los paquetes en lugar de SWCNTs individuales, probablemente a causa de las interacciones de apilamientos entre las H<sub>2</sub>Pc adsorbidas en los paquetes vecinos (cómo se puede ver también en las imágenes de SEM, figura III-6e, f). Este comportamiento es análogo al reportado por Basiuk *et al.* (2018),<sup>[1]</sup> (SWCNTs con MPc, M=Ni, Co, Cu, Zn), Bassiouk *et al.* (2013),<sup>[45]</sup> (SWCNTs funcionalizados de forma no covalente con porfirinas tales como H<sub>2</sub>TPP, NiTPP, CoTPP y hemina), Wang *et al.* (2014)<sup>[107]</sup> (SWCNTs tratados con Pc sustituidas= CuPcTIP y CuPcTTMP) y Kaya *et al.* (2015)<sup>[118]</sup> (híbridos= SWCNTs/H<sub>2</sub>Pc-py SWCNTs/CuPc-py SWCNT/CoPc-py). Tanto en las micrografías de SEM y HR-TEM del híbrido SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc no se detectó presencia de micro y/o nanocristales de H<sub>2</sub>Pc de partida. Por otro lado, en las imágenes de TEM de SWCNTs prístinos y tratados se observa la morfología propia de partículas metálicas encapsuladas dentro de los nanotubos como consecuencia del método de síntesis (los SWCNTs prístinos empleados en la presente investigación, fueron caracterizados en trabajos previos<sup>[1, 123]</sup>). Los diámetros de los SWCNTs son de aproximadamente 1.4 nm, que coinciden con los resultados de Raman y los datos del proveedor NanoLab. El diámetro de los SWCNTs se determinó midiendo directamente la distancia entre dos líneas oscuras asociadas con los nanotubos en las imágenes de TEM.



**FIGURA III-7.** Imágenes TEM representativas de (a, b) SWCNTs prístinos, (c, d) SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc.

Las características de relevancia directa para la funcionalización de nanomateriales de carbono (y otros) es el contenido de las especies funcionalizadoras. En este sentido, dado que los SWCNTs prístinos se desgasificaron completamente a la temperatura posterior de deposición de H<sub>2</sub>Pc por sublimación (450°C), es posible estimar el contenido de ftalocianina comparando la masa del material carbonáceo antes y después del experimento, para ello se realizaron dos pruebas obteniendo aproximadamente un 17-18% de especies de H<sub>2</sub>Pc. Al adicionar la masa de H<sub>2</sub>Pc condensada en la parte más fría del reactor de cuarzo (figura III-1b) que fue alrededor del 60-61%, se puede estimar cuánta ftalocianina permaneció sin descomponerse, es decir un 77-79%. En otras palabras, el grado total de pirólisis fue cerca

del 21-23%. En los experimentos con aproximadamente 500 mg de H<sub>2</sub>Pc, la cantidad de depósito café y cristales blancos que se logró extraer sin mezclarlos, fue alrededor de 5 mg cada uno, que corresponde a 1% de masa de ftalonitrilo identificado por FTIR (figura III-2) y Raman (figura III-3). A su vez, esto implica que una fracción (del orden del 20%) de H<sub>2</sub>Pc pirolizada se convierte en especies químicas más volátiles y de bajo peso molecular, que aparentemente se condensa en la trampa de N<sub>2</sub> y/o en el camino entre el reactor y la trampa. En la tabla III-4 se muestra de forma explícita lo anteriormente mencionado.

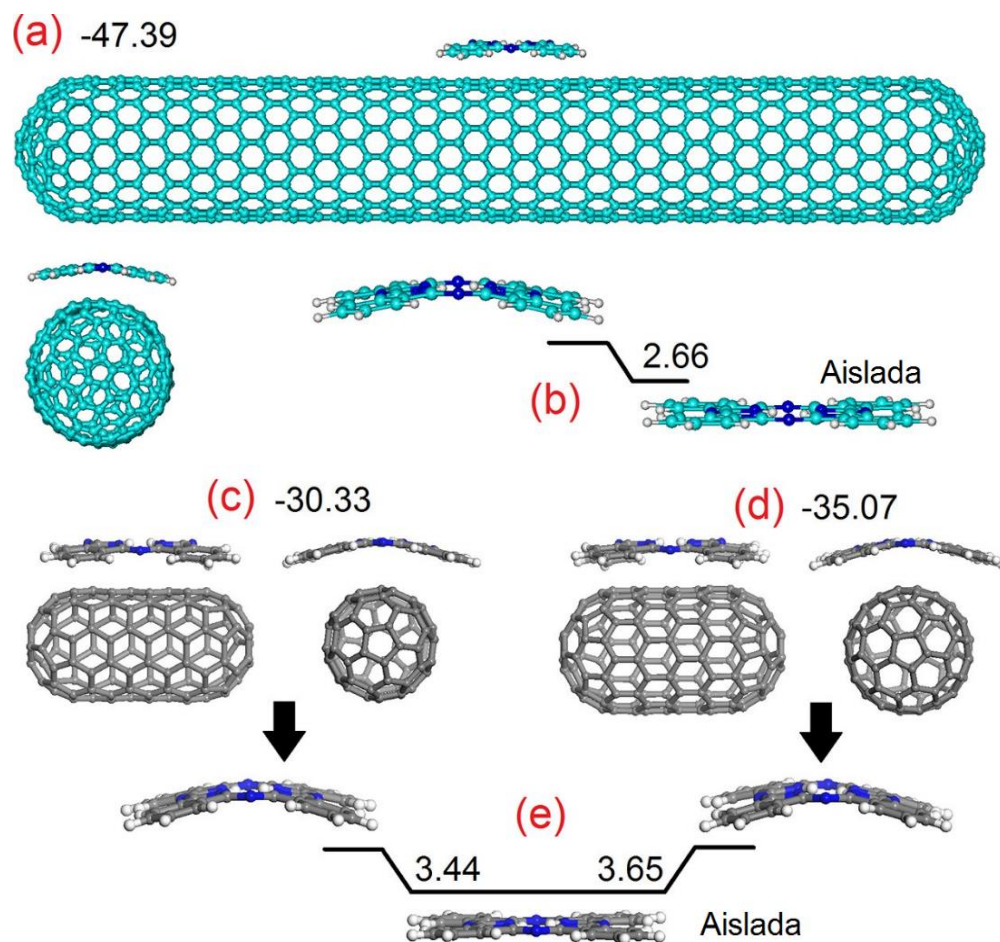
## **2. EXPLICACIÓN TEÓRICA BASADA EN LA CURVATURA DE NANOTUBOS DE CARBONO**

En un intento de explicar el por qué los SWCNTs promueven la pirólisis de H<sub>2</sub>Pc, la primera hipótesis propuesta fue que este fenómeno se relacionaba de alguna manera con la curvatura del nanotubo. Tal explicación parecía razonable, ya que el macrociclo generalmente plano experimenta una fuerte distorsión de flexión para aumentar el área de contacto con la superficie del nanotubo, teniendo en cuenta cálculos DFT. [1, 90, 124, 125] Lógicamente, la distorsión debe aumentar la energía de la molécula de ftalocianina. El interrogante que surgió en este punto fue, si ese aumento de energía era significativo en comparación con la energía minimizada de la molécula de H<sub>2</sub>Pc aislada. Para dar una estimación de ello, se usó dos enfoques computacionales diferentes. Es necesario recordar, que los híbridos CNT-Pc, incluso en el caso de los SWCNTs son sistemas extremadamente exigentes desde el punto de vista informático para un nivel teórico suficientemente alto. En el primer enfoque se empleó una metodología de cálculo “ligero”: mecánica molecular (campo de fuerza MM+) y un modelo de un SWCNT tipo zigzag (15,0) (figura III-8a) de 8.21 nm de longitud y 1.16 nm de diámetro después de la optimización de la geometría. Este diámetro es comparable al diámetro especificado por el proveedor de aproximadamente 1.5 nm para SWCNTs prístinos (capítulo II), por lo tanto, la curvatura de los nanotubos es comparable. La energía calculada de adsorción de H<sub>2</sub>Pc en este modelo de SWCNT es de -47.39 kcal/mol, valor muy negativo, es decir, el proceso es altamente favorable termodinámicamente (exotérmico). Al mismo

tiempo la diferencia entre la energía minimizada de una molécula de H<sub>2</sub>Pc aislada (31.76 kcal/mol) y la energía de una molécula de H<sub>2</sub>Pc doblada (energía absoluta de 34.42 kcal/mol) en el complejo SWCNT+H<sub>2</sub>Pc en un sólo punto es de 2.66 kcal/mol, en otros términos, es bastante pequeña (figura III-8b), por lo tanto, no se puede esperar que logre provocar la descomposición del macrociclo de ftalocianina.

El segundo enfoque que se intentó, contempló el uso de un nivel teórico mucho más alto, DFT, pero con dos modelos de SWCNTs muy cortos y de diámetro pequeño: SWCNT tipo silla (5,5) (figura III-8c) y de quiralidad zigzag (10,0) (figura III-8d), cuyos extremos fueron cubiertos con fulerenos C<sub>60</sub> y C<sub>80</sub> (esféricos con simetría I<sub>h</sub>), respectivamente. [1, 90] La longitud de ambos modelos fue suficiente para acomodar el macrociclo de H<sub>2</sub>Pc completamente en la parte tubular de los nanotubos. Los cálculos de DFT se desarrollaron con GGA y el funcional PBE puro y con corrección de dispersión Grimme y TS con el fin de evaluar el modelo SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc por interacción no covalente, comparando energías de formación, geometrías optimizadas y distancias más cortas con cada uno de los funcionales anteriormente mencionados. En la tabla III-3 se muestran los resultados obtenidos con cada uno de los funcionales probados. En todos los casos las energías totales o absolutas y de formación son menores cuando se utiliza las correcciones de dispersión, lo que puede indicar mayor estabilidad termodinámicamente, sin embargo, se presenta una diferencia mayor en las energías de formación  $\Delta E$ , ya que esta se reduce drásticamente. La dimensión de este cambio depende de la dispersión aplicada. Se tiene que al emplear el funcional PBD con Grimme, aumenta la energía de unión no covalente para los híbridos ANT+H<sub>2</sub>Pc y ZNT+H<sub>2</sub>Pc por 28.343 y 31.19 kcal/mol, no obstante, el aumento es mayor 83.56 y 53.66 kcal/mol con la corrección TS. Aunque exista dicha disparidad y que se supone que las energías de adsorción calculadas por DFT son más precisas que las obtenidas por el campo de fuerza MM+, de todos modos los valores adquiridos de  $\Delta E$  implican un proceso altamente exotérmico (ver tabla III-3; la figura III-8c, d representa el funcional PBD-D). En cuanto a la posibilidad de que la flexión de especies de H<sub>2</sub>Pc adsorbidas pueda conducir a su ruptura, la diferencia entre la energía minimizada de una molécula de H<sub>2</sub>Pc aislada y la energía de una molécula de H<sub>2</sub>Pc doblada en el complejo SWCNT+H<sub>2</sub>Pc en un sólo punto, vuelve a ser

bastante pequeña, de sólo 3.44 y 3.65 kcal/mol para los modelos ANT y ZNT, respectivamente con la corrección de dispersión Grimme (figura III-8e) y de igual forma con TS de 2.76 y 1.83 kcal/mol, correspondientemente (tabla III-3).



**FIGURA III-8.** (a, c, d) Geometrías optimizada (proyecciones diferentes) por adsorción de complejos de H<sub>2</sub>Pc con tres tipos de modelo de SWCNT, calculados (a) con campo de fuerza MM+ (c, d) en la teoría funcional de densidad de nivel PBE-D/DNP, junto con las correspondientes energías de formación. Modelos SWCNT: (a, d) zigzag y (c) quiralidad de sillón. (b) Diferencia entre la energía minimizada de la molécula de H<sub>2</sub>Pc aislada y la energía de punto único de la molécula de ftalocianina doblada en el complejo SWCNT+H<sub>2</sub>Pc (a), calculado con MM+ mecánica molecular (e) Diferencias entre la energía minimizada de la molécula de H<sub>2</sub>Pc aislada y la energía de un solo punto de la molécula de ftalocianina doblada en los complejos SWCNT+H<sub>2</sub>Pc (c) y (d), según se calcula en el nivel PBE-D/DNP de DFT. La energía es calculada en kcal/mol.

**TABLA III-3.** Resultados de energía absoluta en Hartree (Ha) de cada especie aislada y del híbrido SWCNT+H<sub>2</sub>Pc, energía de formación  $\Delta E$  (en kcal/mol) del híbrido por interacción no covalente y diferencia de energía  $\Delta E$  (en kcal/mol) entre H<sub>2</sub>Pc doblada por la adsorción en la superficie de un SWCNT (ANT y ZNT) y aislada. Calculados obtenido por DFT usando diferentes funcionales (GGA/PBD/ puro y funcionales con dispersión de corrección GGA/PBD-G/ y GGA/PBD-TS).

Funcional/ Especies individuales/ Complejos	Energía absoluta (Ha) <i>E</i>	Energía relativa (kcal/mol) $\Delta E$	
		$E_{comp} - (E_{NT} + E_{H_2Pc})^a$	$H_2Pc_{dobl} - H_2Pc_{aisl}^b$
PBE			
H <sub>2</sub> Pc	-1666.9228792		
ANT	-4568.9391977		
ZNT	-5330.5590954		
ANT+H <sub>2</sub> Pc	-6235.8652538	-1.99	
ZNT+H <sub>2</sub> Pc	-6997.4881467	-3.87	
H <sub>2</sub> Pc doblada en ANT	-1666.9170660		3.65
H <sub>2</sub> Pc doblada en ZNT	-1666.9167250		3.86
PBE-D			
H <sub>2</sub> Pc	-1666.9777373		
ANT	-4569.1834930		
ZNT	-5330.8434252		
ANT+H <sub>2</sub> Pc	-6236.2095702	-30.33	
ZNT+H <sub>2</sub> Pc	-6997.8770431	-35.07	
H <sub>2</sub> Pc doblada en ANT	-1666.9722480		3.44
H <sub>2</sub> Pc doblada en ZNT	-1666.9719270		3.65
PBE-TS			
H <sub>2</sub> Pc	-1666.9543105		
ANT	-4569.1145735		
ZNT	-5330.8882981		
ANT+H <sub>2</sub> Pc	-6236.2052294	-85.56	
ZNT+H <sub>2</sub> Pc	-6997.9342921	-57.53	
H <sub>2</sub> Pc doblada en ANT	-1666.9499130		2.76
H <sub>2</sub> Pc doblada ZNT	-1666.9513950		1.83

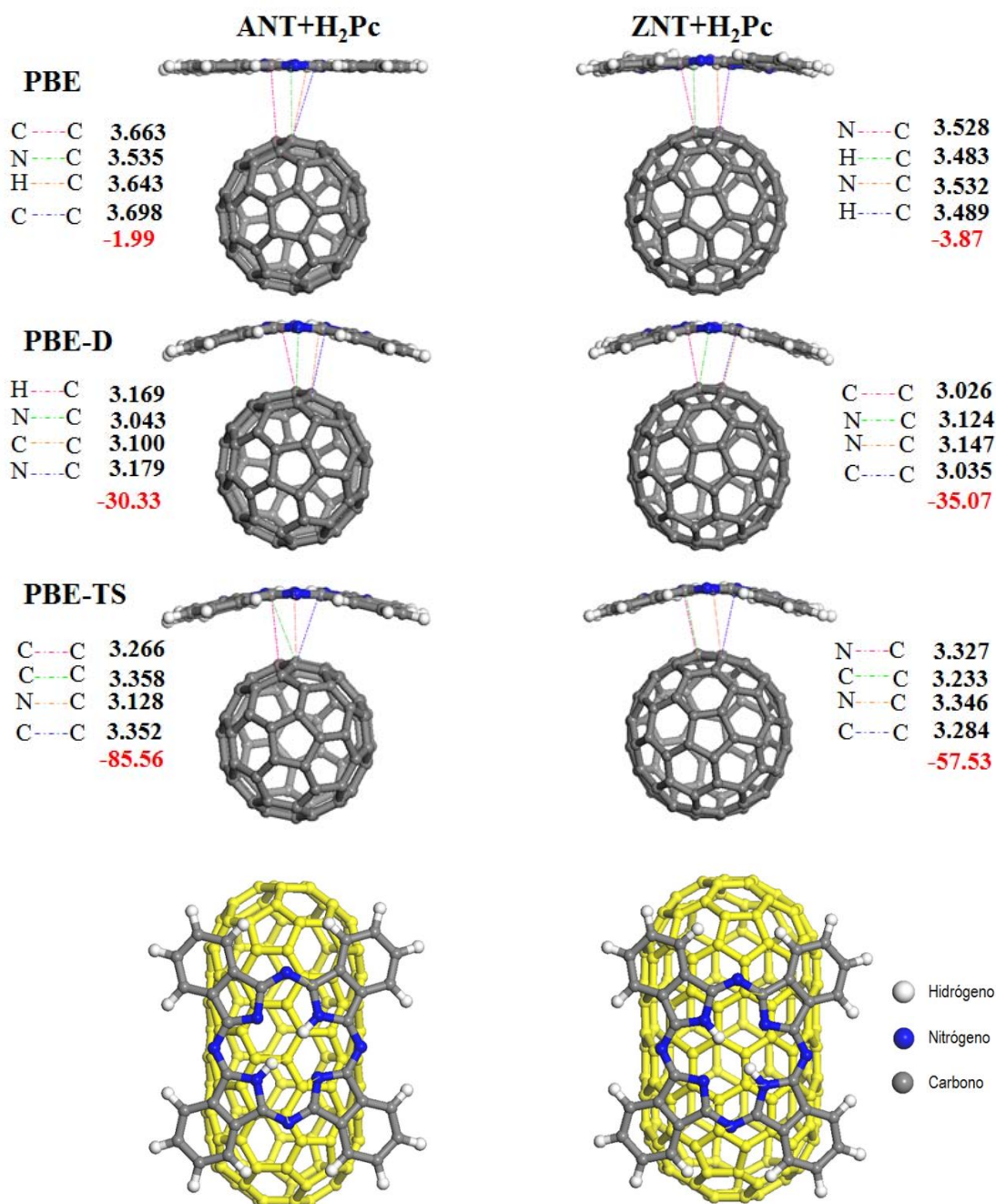
<sup>a</sup>  $\Delta E = E_{comp} - (E_{NT} + E_{H_2Pc})$ , Energía de formación del híbrido, donde  $E_{NT}$  es la energía absoluta de un nanotubo ANT o ZNT y  $E_{comp}$  energía total del híbrido SWCNT+H<sub>2</sub>Pc

<sup>b</sup>  $\Delta E = E_{H_2Pc_{dobl}} - E_{H_2Pc_{aisl}}$ , diferencia entre la energía de la ftalocianina doblada ( $E_{H_2Pc_{dobl}}$ ) en la superficie de un nanotubo (ANT y ZNT) y energía de la ftalocianina aislada ( $E_{H_2Pc_{aisl}}$ ).

En otro orden de ideas, de acuerdo a numerosas observaciones previas,<sup>[90, 126, 127]</sup> los contactos cercanos entre las unidades estructurales H<sub>2</sub>Pc y SWCNT, es el parámetro geométrico que se



ve más afectado por la elección de la técnica de cálculo. En la figura III-9, se observa las geometrías optimizadas de los complejos de H<sub>2</sub>Pc adsorbidos en modelos de SWCNTs (ANT y ZNT), las energías de formación de los híbridos no covalentes y las distancias más cortas entre la H<sub>2</sub>Pc y el SWCNT. En las geometrías optimizadas por tres técnicas diferentes se determinó cuatro contactos más cercanos de los complejos no covalentes ANT+H<sub>2</sub>Pc y ZNT+H<sub>2</sub>Pc, encontrando siempre N(H<sub>2</sub>Pc) · · C<sub>(SWCNT)</sub>, contacto formado entre los átomos donadores de nitrógeno de la ftalocianina y los átomos de C que pertenecen al enlace C-C [6, 6] de la pared lateral del nanotubo. Las distancias de N(H<sub>2</sub>Pc) · · C<sub>(SWCNT)</sub>, abarcan valores de 3.043 a 3.535 Å para ANT+H<sub>2</sub>Pc y de 3.124 a 3.528 Å para ZNT+H<sub>2</sub>Pc (figura III-9). En todas las geometrías optimizadas, los enlaces N-H de la ftalocianina están orientados en posición diagonal con respecto al eje del nanotubo, similar a la geometría más estable encontrada por Correa *et al.* (2012) <sup>[125]</sup> para un SWCNT tipo zigzag (14,0) y Chávez *et al* (2017) <sup>[90]</sup> para los mismos modelos de ANT y ZNT. Se puede visualizar en la figura III-8 que las distancias de separación más cortas son menores empleando el funcional PBE-D, lo que puede indicar una mayor interacción entre el macrociclo y el nanotubo, asimismo la mejor coincidencia del valor experimental de N(H<sub>2</sub>Pc) · · C<sub>(SWCNT)</sub> (3.0-3.1 Å distancia corta entre porfirina y fullereno; valor que se toma como referencia al tener algunas similitudes en estructura ambos componentes <sup>[126]</sup> y no estar reportado) con simulaciones teóricas se logró usando este funcional, que produce resultados esencialmente idénticos con valores de separación cortas de 3.043 a 3.179 Å y de 3.124 a 3.147 Å para ANT+H<sub>2</sub>Pc y ZNT+H<sub>2</sub>Pc, respectivamente. Los valores de las separaciones cercanas adquiridas por la corrección de Grimme para ambos modelos de SWCNTs son similares a los cálculos anteriormente desarrollados por Correa *et al.* (2012).<sup>[125]</sup> En comparación, el funcional PBE puro proporciona distancias de aproximadamente de 3.535 Å para el híbrido ANT+H<sub>2</sub>Pc y de 3.489 a 3.528 Å para ZNT+H<sub>2</sub>Pc, que se pueden considerar como distancias grandes y adicionalmente presenta una geometría inestable termodinámicamente y el último funcional PBD-TS otorga contactos ligeramente cortos alrededor de 3.128 Å y de 3.327 a 3.346 Å para ANT+H<sub>2</sub>Pc y ZNT+H<sub>2</sub>Pc, correspondientemente. El funcional PBE-D generó el resultado más apto.



**FIGURA III-9.** Geometrías de los híbridos no covalentes: ANT+H<sub>2</sub>Pc y ZNT+H<sub>2</sub>Pc, y cuatro contactos más cercanos calculados con el funcional GGA: PBE puro y con dispersión de corrección de Grimme y TS. Las separaciones entre unidades H<sub>2</sub>Pc y SWCNT (ANT y ZNT) se especifican como distancias N(H<sub>2</sub>Pc) ···C<sub>SWCNT</sub> en Angstroms (valores negros). Las energías de formación DFT en kcal/mol se muestra en color rojo. Los átomos de carbono de nanotubos se muestran en amarillo, en las geometrías inferiores para la interpretación del lector. La distancia se calcula en Å.

### 3. EXPERIMENTOS DE SUBLIMACIÓN DE H<sub>2</sub>Pc EN PRESENCIA DE MWCNTs Y GRAFENO

La explicación de por qué los SWCNTs promueven la pirólisis de H<sub>2</sub>Pc, en función de la curvatura de nanotubos, no parece ser factible, al menos dentro del marco teórico. Al mismo tiempo, se pudo inferir una forma experimental para verificar la hipótesis y consistió en reproducir el protocolo de sublimación con otros tipos de nanomateriales de carbono, que no se identifican por tener tal curvatura cilíndrica expresada como lo hacen los SWCNTs. Los dos tipos de nanomateriales que se emplearon fueron el grafeno (láminas individuales generalmente planas) y MWCNTs, que adquieren diámetros usualmente de decenas de nanómetros y cuya superficie tubular externa adquiere por lo tanto una curvatura mucho menor en comparación con la de SWCNTs.

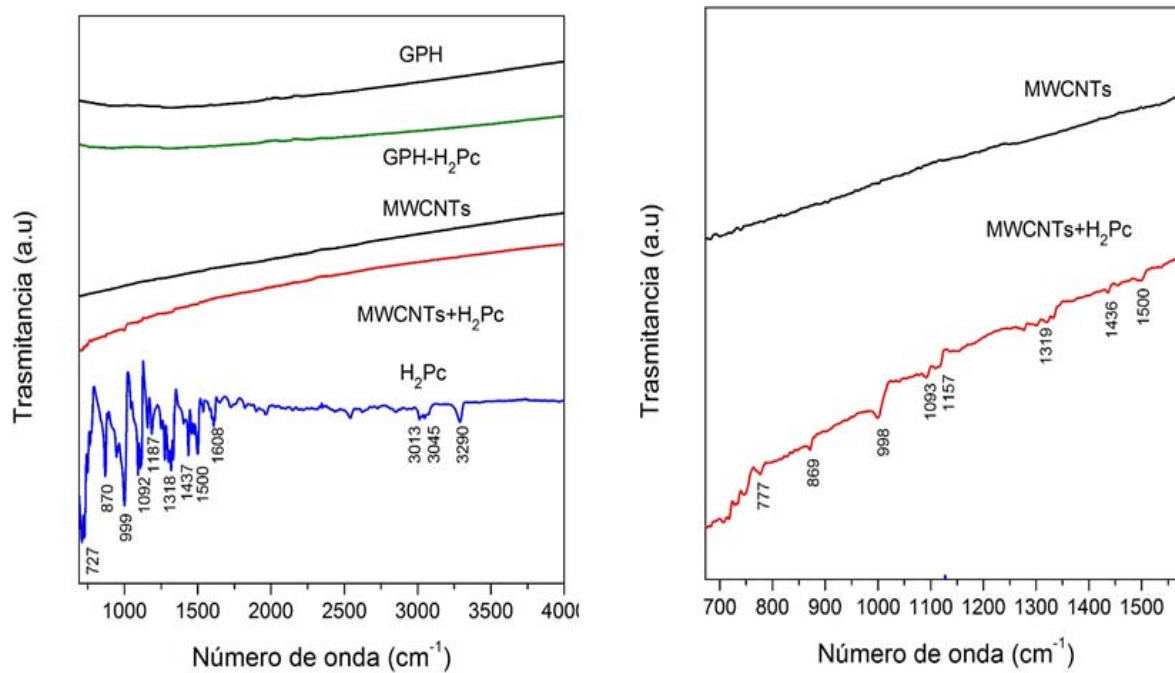
En términos de apariencia general de los depósitos obtenidos, en la reproducción de protocolo de sublimación, los resultados fueron cualitativamente similares a los descritos para los experimentos con mezclas de SWCNT-H<sub>2</sub>Pc (Figura III-1b). En el caso de MWCNTs-H<sub>2</sub>Pc (figura III-1d) y mezcla de G-H<sub>2</sub>Pc (figura III-10f), los mismos tres depósitos se formaron en la parte fría del reactor de cuarzo: un exceso inalterado de H<sub>2</sub>Pc (izquierda), depósito café (centro) y cristales blancos (derecha; imágenes de primer plano en la figura III-1e, g). Según lo confirmado por espectroscopia FTIR (figura III-2) y Raman (figura III-3), estos últimos son cristales de ftalonitrilo. Sin embargo, las estimaciones cuantitativas de las fracciones de H<sub>2</sub>Pc inalterado total, H<sub>2</sub>Pc adsorbido y de los rendimientos de sus productos de pirólisis fueron notablemente diferentes. En el caso de MWCNTs-H<sub>2</sub>Pc, el rendimiento de ftalonitrilo fue próximo al 5%, mientras que el 64% aproximadamente de ftalocianina permaneció sin descomponerse y para la mezcla de G-H<sub>2</sub>Pc, los valores correspondientes fueron alrededor de 1% y 76%, que casi coinciden con los porcentajes obtenidos en los experimentos con SWCNTs (tabla III-4). Por otro lado, el contenido de H<sub>2</sub>Pc adsorbida, estimado al comparar el peso del nanomaterial de carbono antes y después del experimento, fue cercano a 12% en el caso de MWCNTs y esencialmente nulo (dentro del error experimental) en el caso de grafeno (tabla III-4).

Los porcentajes de masa asignados a cada una de las especies químicas obtenidas en cada uno de los experimentos de sublimación de H<sub>2</sub>Pc, son valores próximos, debido a que la extracción mecánica de los cristales blancos, el depósito café y la ftalocianina condensada no es totalmente completa, pero si en su mayoría, ya que se adhieren al tubo de cuarzo.

**TABLA III-4.** Porcentajes de la masa de cada uno de los productos principales y colaterales obtenidos en los experimentos de sublimación de la H<sub>2</sub>Pc en presencia de nanomateriales de carbono.

<b>Mezcla</b>	<b>Ftalonitrilo (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>Pc recuperada (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>Pc en el material carbonáceo (%)</b>	<b>Otros productos de la pirólisis (%)</b>
SWCNTs-H <sub>2</sub> Pc	1	60-61	17-18	20-22
MWCNTs-H <sub>2</sub> Pc	5	52	12	31
G-H <sub>2</sub> Pc	1	76	0	23

Para la muestra de MWCNTs tratada con H<sub>2</sub>Pc, se observa la presencia de algunas señales propias de la ftalocianina de base libre a baja intensidad en el espectro FTIR, principalmente en el intervalo de 700 a 1600 cm<sup>-1</sup> (figura III-10), así que se puede considerar como el híbrido MWCNTs+H<sub>2</sub>Pc, de la misma forma que SWCNTs con H<sub>2</sub>Pc, mientras que en el espectro de la mezcla de grafeno con H<sub>2</sub>Pc no se detectaron cambios evidentes (figura III-10).



**FIGURA III-10.** Comparación de los espectros FTIR de grafeno y MWCNTs antes y después de la sublimación de H<sub>2</sub>Pc y H<sub>2</sub>Pc auténtica. Ampliación del espectro del híbrido MWCNTs+H<sub>2</sub>Pc.

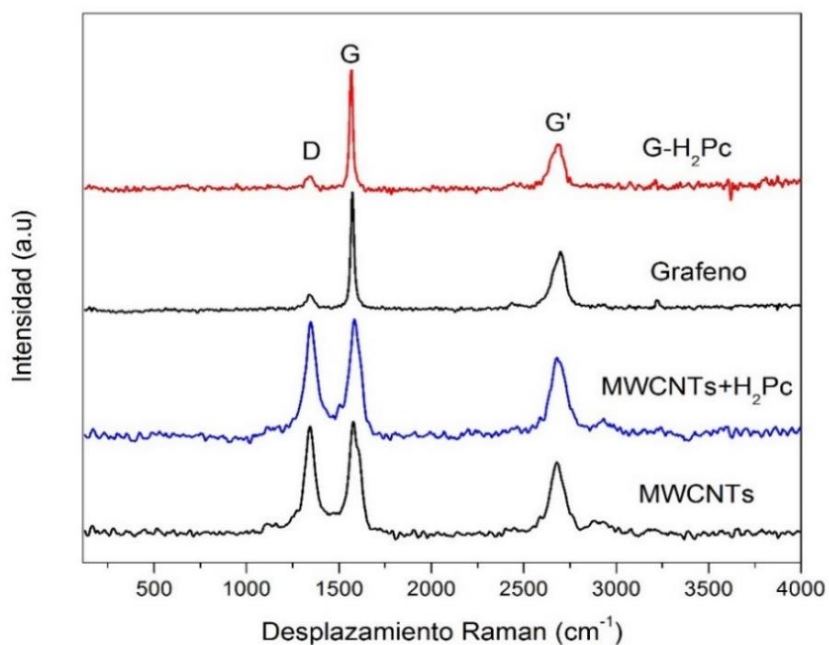
Los modos vibracionales presentes en el espectro FTIR de la H<sub>2</sub>Pc y del híbrido MWCNTs+H<sub>2</sub>Pc se resumen en la tabla III-5.

**TABLA III-5.** Asignación de modos vibracionales observados en el espectro FTIR de H<sub>2</sub>Pc y MWCNTs+H<sub>2</sub>Pc.

H <sub>2</sub> Pc ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )	MWCNTs+H <sub>2</sub> Pc ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
727	777	$\gamma_{\text{CH}}$ : deformación fuera del plano
870	869	$\gamma_{\text{CH}}$ : flexión fuera del plano
		$\nu_{\text{C=CC}}$ : tensión
999	998	NH flexión en el plano
1092	1093	$\beta_{\text{CH}}$ : deformación en el plano
1187		$\nu_{\text{CN}}$ : flexión en el plano
	1157	Deformación anillo
1318	1319	$\delta_{\text{NH}}$ : deformación
		$\nu_{\text{C=C}}$ : tensión
1437	1436	$\nu_{\text{CC}}$ : tensión en isoindol
1500	1495	$\nu_{\text{C=N}}$ : tensión
	1500	$\nu_{\text{C=C}}$ : tensión
1608	1605	$\nu_{\text{C=C}}$ : deformación del anillo macrociclo
3013		$\nu_{\text{CC}}$ : tensión simétrica en el anillo
3045		$\nu_{\text{CC}}$ : tensión simétrica en el anillo
3290		$\nu_{\text{NH}}$ : tensión

Los espectros Raman de MWCNTs prístinos y tratados con H<sub>2</sub>Pc exhiben las tres bandas principales de los nanotubos de pared múltiple (figura III-11). La banda de desorden (D) en ambos materiales se encuentra aproximadamente en 1341 cm<sup>-1</sup> con una intensidad similar a la banda G que está localizada en 1578 cm<sup>-1</sup> y la banda G' en 2678 cm<sup>-1</sup> para MWCNTs prístinos y se desplaza en 9 cm<sup>-1</sup> a frecuencia mayores en MWCNTs-H<sub>2</sub>Pc. La relación de A<sub>D</sub>/A<sub>G</sub> adquirió un valor de 0.89 ± 0.08 y 1.04 ± 0.05 respectivamente. Los resultados obtenidos por espectroscopia Raman no generan información de algún indicio de formación del híbrido MWCNTs+H<sub>2</sub>Pc, se puede deducir que existe conservación de la estructura de los nanotubos (ver figura III-12). En cuanto, a las características más destacadas en los espectros Raman del grafeno (figura III-11) se puede observar la banda G que aparece en

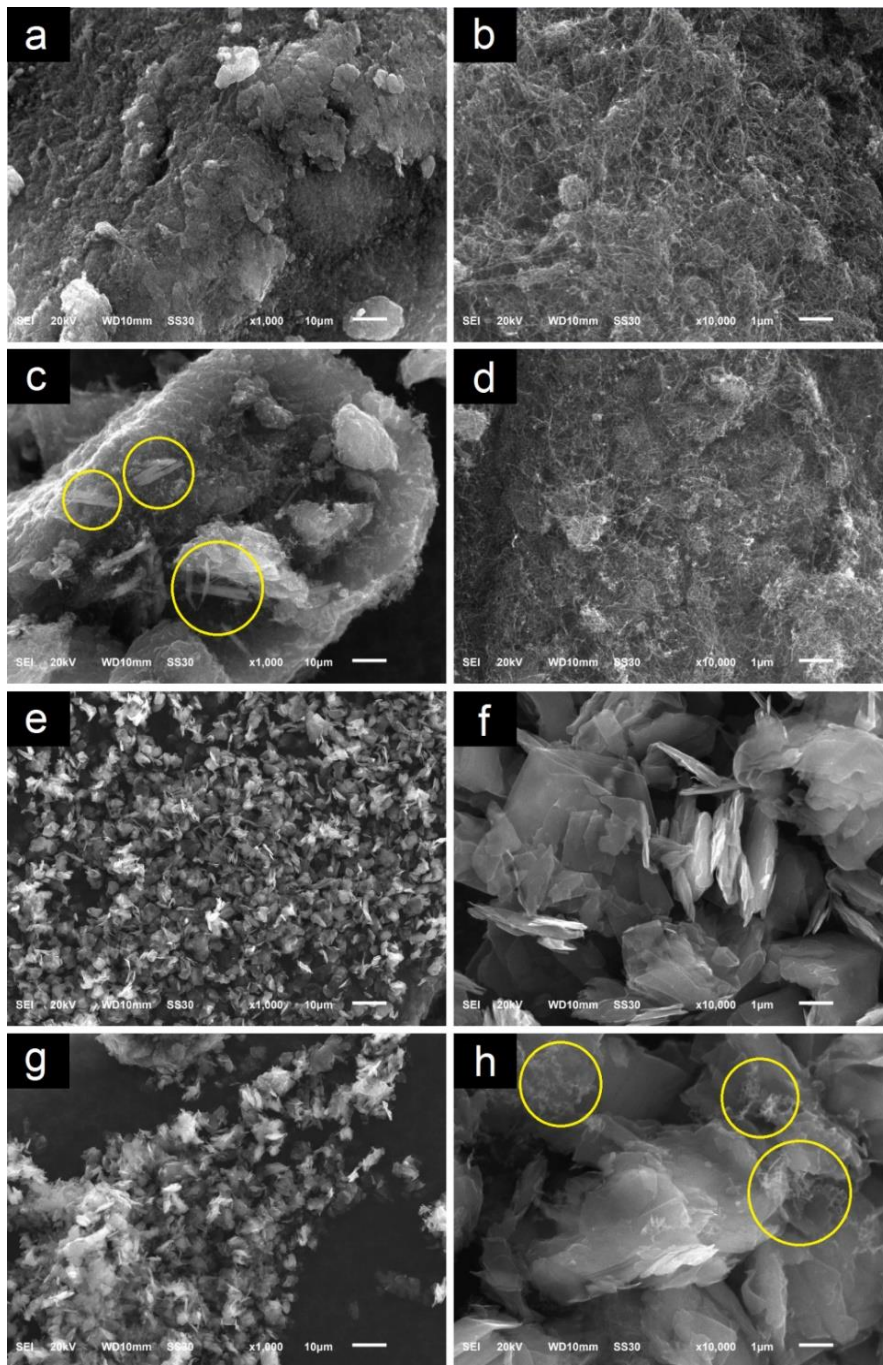
1572  $\text{cm}^{-1}$  para la lámina de grafeno prístino y a 1568  $\text{cm}^{-1}$  para G-H<sub>2</sub>Pc, siendo la señal más intensa y la banda G' aproximadamente en 2692 y 2695  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientemente. También aparece la banda que es generada por el trastorno de la red hexagonal (banda D) en baja intensidad cerca de 1339  $\text{cm}^{-1}$  para grafeno prístino y en 1334  $\text{cm}^{-1}$  para la mezcla de grafeno con H<sub>2</sub>Pc. En una lámina de grafeno altamente ordenada la banda D no aparece en el espectro <sup>[128]</sup> pero es más prominente en MWCNTs, debido a la configuración de capas múltiples (figura III-11). La relación de área del grafeno no tuvo modificación significativa ( $0.53 \pm 0.10$  y  $0.55 \pm 0.18$ ). En común, los espectros Raman de la inmovilización de moléculas H<sub>2</sub>Pc en MWCNTs y grafeno permanecen sin cambios trascendentales después del proceso de sublimación, sin evidencia de funcionalización. Las intensidades de las muestras están normalizadas ya se con la banda G o la banda con mayor señal del material carbonáceo. El valor de  $A_D/A_G$  se obtuvo como promedio de cuatro a nueve espectros tanto de grafeno como de MWCNTs antes y después de los experimentos de sublimación, utilizando la misma metodología que con los SWCNTs prístinos y tratados.



**FIGURA III-11.** Comparación de los espectros Raman de MWCNTs y grafeno antes y después de la sublimación de H<sub>2</sub>Pc.

En general, no se observaron cambios drásticos en la morfología de los nanomateriales por SEM (figura III-12), aunque se encontraron algunos detalles nuevos e interesantes en las micrografías. En particular, tanto los MWCNTs prístinos (figura III-12a, b) como los tratados con H<sub>2</sub>Pc (figura III-12c, d) comparten la misma forma esponjosa enmarañada de los aglomerados. Se puede sugerir que, como en el caso de los SWCNTs, las especies de ftalocianina adsorbidas se distribuyen relativamente de manera homogénea sobre las paredes laterales de los nanotubos. Por lo tanto, el material obtenido satisface los criterios formales para ser considerado como híbrido objetivo MWCNTs+H<sub>2</sub>Pc. Sin embargo, en algunas imágenes, se puede distinguir formaciones planas (marcadas con círculos amarillos en la figura III-12c), cuyo tamaño en principio coincide con el tamaño de cristales de H<sub>2</sub>Pc más pequeños (figura III-6a), pero debido a su semi-transparencia, estos objetos se parecen más a láminas de grafeno individuales. Por el contrario, las nuevas formaciones reveladas como impurezas menores entre las plaquetas de grafeno después de la sublimación de H<sub>2</sub>Pc tienen forma fibrosa (marcadas con círculos amarillos en la figura III-12h), que hacen recordar a los MWCNTs (o simplemente son), similares a los sintetizados mediante pirólisis de ftalocianinas metálicas [14, 15, 18, 129, 130]

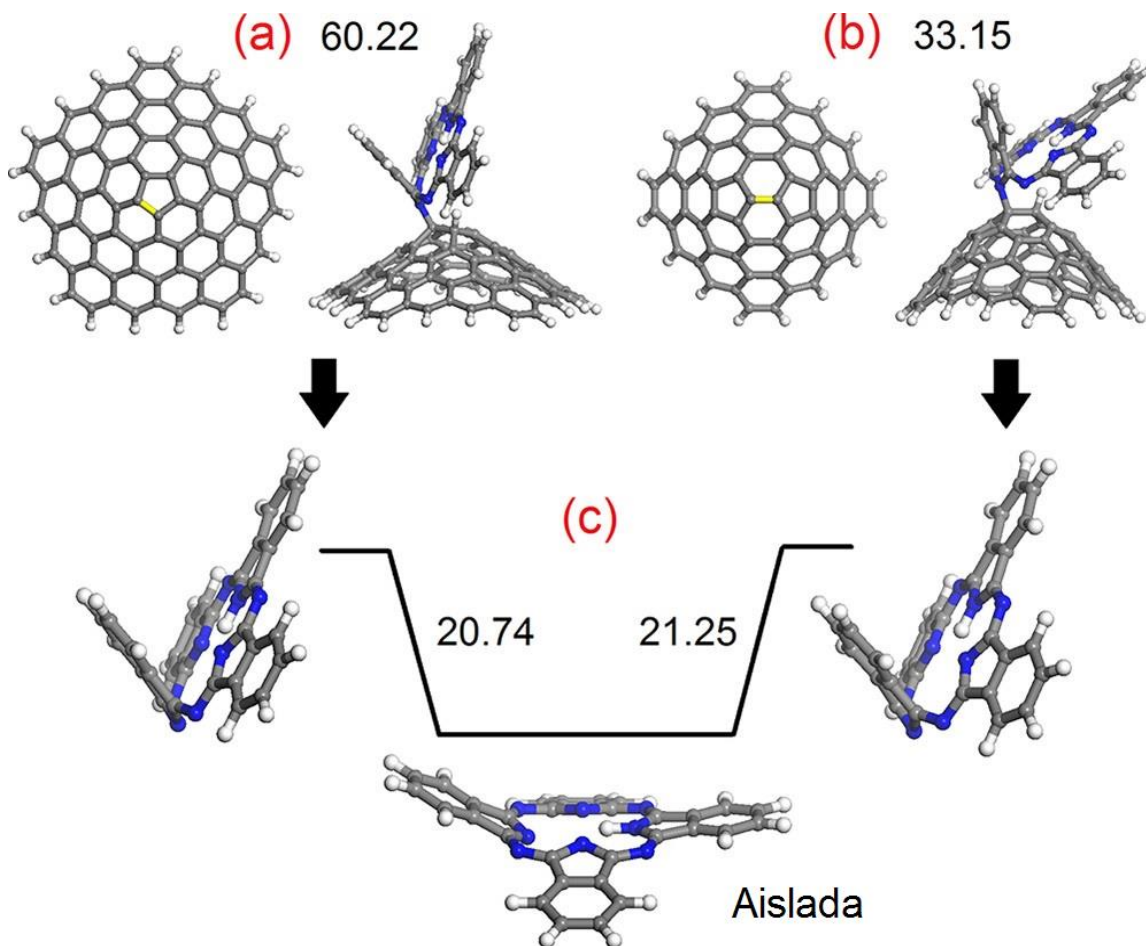




**FIGURA III-12.** Micrografías SEM de (a, b) MWCNTs prístinos; (c, d) MWCNTs-H<sub>2</sub>Pc; (e, f) grafeno prístino (g, h) H<sub>2</sub>Pc tratadas con grafeno. Magnificación (a, c, e, g)x1000 y (b, d, f, h)x10000. Círculos amarillos apuntan a inclusiones menores con una morfología diferente detectada en (c) MWCNTs+H<sub>2</sub>Pc y (h) grafeno tratado con H<sub>2</sub>Pc.

#### 4. EXPLICACIÓN TEÓRICA BASADA EN LA PRESENCIA DE DEFECTOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO

Teniendo en cuenta los resultados experimentales anteriores, se deduce que existe mayor grado de descomposición de  $H_2Pc$  en el caso de sublimación en presencia de MWCNTs (tabla III-4), por lo cual surge el interrogante: ¿Cuáles son las características que distinguen a este nanomaterial de carbono del grafeno y en especial de los SWCNTs? Una de las características distintivas de los MWCNTs se puede apreciar directamente de las imágenes de SEM. Mientras los SWCNTs (figura III-6c-f) suelen existir en forma de paquetes constituidos de unas pocas decenas de nanotubos individuales y las plaquetas de grafeno (figura III-12e-h) se componen de unas pocas decenas de hojas o láminas individuales, en las micrografías de MWCNTs (figura III-12a-d) se puede observar que se enredan los nanotubos individuales. A su vez, supone que su superficie está más expuesta al contacto con moléculas de  $H_2Pc$  sublimadas que la de SWCNTs individuales y láminas de grafeno. La forma irregular de los MWCNTs, se debe a la presencia de un gran número de defectos estructurales: en particular, la torsión de los nanotubos se debe a la presencia de anillos pentagonales dentro de la estructura hexagonal de panal de abejas. La presencia de pentágonos en la estructura puede variar. Por ejemplo, un pentágono puede rodearse con anillos hexagonales (figura III-13a, también presente en nanotubos como el que se muestra en la figura III-8d) o formar un par de 5-7 con un heptágono o también dos pentágonos se pueden combinar con dos hexágonos y formar 5-6-6-5 unidad de piracileno (figura III-13b, también presente en nanotubos como el que se presenta en la figura III-8c) o formar 5-7-7-5 defecto de *Stone-Wales* con dos heptágonos. Los mismos defectos estructurales se pueden encontrar en el grafeno; es por eso, que las láminas idealmente planas se logran observar rara vez, igualmente que CNTs idealmente rectos. Y, lo que es especialmente importante, tales defectos demostraron ser químicamente reactivos hacia las aminas, <sup>[51]</sup> lo que puede ser particularmente útil para la funcionalización covalente de los CNTs prístinos mediante la reacción de adición nucleofílica de amina. <sup>[50-52, 131, 132]</sup> La molécula de ftalocianina de base libre contiene dos grupos N-H, por lo que se puede considerar formalmente como una amina secundaria.



**FIGURA III-13.** Geometrías optimizadas para los productos covalentes de la adición nucleofílica de H<sub>2</sub>Pc en modelos de grafeno con curvatura positiva inducida por la incorporación de (a) un anillo pentagonal y (b) una unidad de piracileno en sus centros, junto con las correspondientes energías de formación, calculadas en el PBE- D/DNP nivel de teoría funcional de densidad. El sitio de adición, marcado en amarillo, es (a) 5,6-uni6n y (b) 6,6-uni6n. (c) Diferencias entre la energa minimizada del radical HPc aislado y la energa puntual 6nica del residuo HPc fuertemente distorsionado en los productos de adici6n de grafeno+H<sub>2</sub>Pc (a) y (b). La energa es calculada en kcal/mol.

Dada la existencia obvia de defectos estructurales en nanomateriales de carbono derivados de grafeno y, por otro parte, de grupos N-H potencialmente reactivos en el ligando de ftalocianina, se intent6 sugerir otra explicaci6n para el mecanismo de pir6lisis de H<sub>2</sub>Pc promovido por CNTs y grafeno, utilizando c6lculos por DFT, aplicando la misma

metodología que con la interacción no covalente. Los dos modelos de nanocluster de carbono empleados para este fin se muestran en la figura III-13a, b y consisten en láminas pequeñas de grafeno que contienen un pentágono rodeado por anillos hexagonales (figura III-13a) o una unidad de piracileno 5-6-6-5 (figura III-13b) en el centro, donde los enlaces colgantes en los bordes de cada hoja están unidos a átomos de hidrógeno. Los sitios de adición nucleofílica están marcados en amarillo en los modelos.

De acuerdo con cálculos teóricos anteriores, <sup>[51]</sup> en el caso del pentágono aislado, termodinámicamente el proceso más favorable es la reacción con uno de sus enlaces C-C (5,6 uniones), mientras que en el caso de la unidad de piracileno 5-6-6-5, la adición de la amina tiene lugar en la unión 6,6. <sup>[50, 51]</sup> Las geometrías optimizadas para los productos covalentes correspondientes de la adición de H<sub>2</sub>Pc se muestran junto a los modelos de clúster de carbono. Contrariamente al caso de la adsorción física (figura III-8), se obtiene con todos los funcionales (tabla III-6) que ambos procesos de adición nucleofílica son endotérmicos con energías de formación altas: 76.52 (para el pentágono aislado) y 50.87 kcal/mol (para la unidad de piracileno) con el funcional puro, 60.22 y 33.15 kcal/mol para el funcional PBD-D y 57.44 y 24.42 kcal/mol con PBE-TS; ninguno de los valores parece demasiado alto, dada la temperatura muy alta implementada en los experimentos de sublimación (450 °C). La ftalocianina en ambos productos de adición no puede permanecer plana y sufre una distorsión de flexión muy fuerte (es mucho más fuerte que el de moléculas de H<sub>2</sub>Pc unidas no covalentemente). Incluso a partir de consideraciones comunes, resulta claro que tal distorsión debe dar como resultado un aumento drástico en la energía del macrociclo de la ftalocianina. Se estima este aumento de forma similar a como se hizo para el caso de la adsorción física de H<sub>2</sub>Pc (figura III-8b, e), es decir, calculando la diferencia entre la energía minimizada de una molécula de H<sub>2</sub>Pc aislada y las energías puntuales de ftalocianina doblada en los dos productos de adición, como se puede ver en la figura III-13c, esta diferencia en ambos casos resultó ser de un orden de magnitud mayor que en el caso de la adsorción física (tabla III-6): 23.92 y 23.98 kcal/mol con PBE, 20.74 y 21.25 kcal/mol para PBE-D y 17.50 y 25.86 kcal/mol obtenidos con PBE-TS para los modelos con un pentágono (figura III-13a) y una unidad de piracileno (figura III-13b), respectivamente. En otras palabras, la energía adquirida

por el macrociclo de ftalocianina como resultado de la adición nucleofílica de H<sub>2</sub>Pc en defectos estructurales relacionados con pentágonos en nanomateriales de carbono, parece ser suficiente para provocar su descomposición. Además, el hecho de que el fragmento de isoindol unido directamente al nanocluster de carbono se desvíe fuertemente del plano distorsionado en el que permanecen otras tres unidades isoindol, puede explicar la formación de ftalonitrilo como producto de pirólisis principal (las cuatro unidades isoindol de una Pc no sustituida están formadas por tetramerización de ftalonitrilo-ver capítulo I).

En la tabla III-6 se puede observar que las energías absolutas y de formación de las especies que participan en el proceso de funcionalización covalente, se reducen aplicando el funcional PBE con correcciones de dispersión, comportamiento similar exhibido por la funcionalización no covalente (tabla III-3). La diferencia de energía en relación con el funcional puro es de 16.30 (G\_5+H<sub>2</sub>Pc) y 17.72 (G\_5665+H<sub>2</sub>Pc) kcal/mol con PBE-D y con el funcional PBE-TS de 19.08 y 26.45 kcal/mol respectivamente, presentando mayor discrepancia con este último. Para definir qué funcional coincide mejor con los datos experimentales (~1.485 Å para aminas)<sup>[133]</sup> se obtuvieron los valores de la longitud de enlace entre C(sp<sup>3</sup>) de la lámina de grafeno y N(sp<sup>2</sup>) de la ftalocianina (tabla III-6), siendo los funcionales con corrección de dispersión los más próximos.

Teniendo en cuenta los resultados adquiridos por DFT en relación con la geometría y energías optimizadas y datos reportados, el funcional apto que se propone para el análisis computacional de híbridos conformados de alótropos de carbono y moléculas orgánicas es PBE-D.

**TABLA III-6.** Resultados de energía absoluta en Hartree (Ha) de cada especie aislada y del híbrido G+H<sub>2</sub>Pc, energía de formación  $\Delta E$  (en kcal/mol) del híbrido por interacción covalente, diferencia de energía  $\Delta E$  (en kcal/mol) entre la distorsión de H<sub>2</sub>Pc y aislada y distancia de enlace entre carbono y nitrógeno ( $d_{C-N}$ ). Calculados obtenido por DFT usando diferentes funcionales (GGA/PBD/ puro y funcionales con dispersión de corrección GGA/PBD-G/ y GGA/PBD-TS).

Funcional/ Especies individuales/ Complejos	Energía absoluta (Ha) $E$	Energía relativa (kcal/mol) $\Delta E$		$d_{C-N}$ (Å)
		$E_{comp} - (E_{NT} + E_{H_2Pc})$	$H_2Pc_{dobl} - H_2Pc_{aist}$	
<b>PBE</b>				
H <sub>2</sub> Pc	-1666.9228792			
G_5	-3058.2516870			
G_5665	-2370.2844107			
G_5+H <sub>2</sub> Pc <sup>a</sup>	-4725.0526231	76.52		1.505
G_5665+H <sub>2</sub> Pc <sup>b</sup>	-4037.1262313	50.87		1.501
H <sub>2</sub> Pc-H* <sup>c</sup>	-1666.2647175			
H <sub>2</sub> Pc-H_5 <sup>d</sup>	-1666.2265970		23.92	
H <sub>2</sub> Pc-H_5665 <sup>e</sup>	-1666.2265020		23.98	
<b>PBE-D</b>				
H <sub>2</sub> Pc	-1666.9777373			
G_5	-3058.3935551			
G_5665	-2370.3942905			
G_5+H <sub>2</sub> Pc	-4725.2753183	60.22		1.507
G_5665+H <sub>2</sub> Pc	-4037.3192041	33.15		1.493
H <sub>2</sub> Pc-H*	-1666.3169088			
H <sub>2</sub> Pc-H_5	-1666.2838510		20.74	
H <sub>2</sub> Pc-H_5665	-1666.2830510		21.25	
<b>PBE-TS</b>				
H <sub>2</sub> Pc	-1666.9543105			
G_5	-3058.4220637			
G_5665	-2370.3763042			
G_5+H <sub>2</sub> Pc	-4725.2848348	57.44		1.505
G_5665+H <sub>2</sub> Pc	-4037.2917010	24.42		1.495
H <sub>2</sub> Pc-H*	-1666.2947618			
H <sub>2</sub> Pc-H_5	-1666.2668660		17.50	
H <sub>2</sub> Pc-H_5665	-1666.2535550		25.86	

<sup>a</sup> G\_5+H<sub>2</sub>Pc híbrido covalente, lámina con defecto pentagonal.  
<sup>b</sup> G\_5665+H<sub>2</sub>Pc híbrido covalente, lámina con defecto unidad de piracileno  
<sup>c</sup> H<sub>2</sub>Pc-H\* radical de la ftalocianina  
<sup>d</sup> H<sub>2</sub>Pc-H\_5 distorsión de la ftalocianina en lámina con defecto pentagonal  
<sup>e</sup> H<sub>2</sub>Pc-H\_5665 distorsión de la ftalocianina en lámina con defecto unidad de piracileno

## CAPÍTULO IV

# CONCLUSIONES

---

*La ciencia no nos dice cómo es el mundo, sino qué podemos conocer.  
Niels Bohr*

- La funcionalización no covalente de SWCNTs con H<sub>2</sub>Pc mediante la técnica de funcionalización en fase gas libre de disolventes, es decir a través de la sublimación de H<sub>2</sub>Pc efectuada a 450°C con tiempos cortos de formación (2 horas) fue posible y se confirma con los resultados obtenidos con diferentes técnicas de caracterización. Además, la técnica implementada exhibe ventajas en comparación con técnicas convencionales por su simplicidad (un solo paso) para la formación de híbridos por modificación no covalente de nanotubos de carbono.
- Durante el proceso de obtención del híbrido SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc se detectó la formación de cristales blancos y un depósito café que fueron identificados como ftalonitrilo, precursor para la síntesis de ftalocianinas. Para dar una explicación a dicho fenómeno, se planteó como primera hipótesis la influencia de la curvatura del nanotubo de carbono y la distorsión de flexión que sufre la molécula de H<sub>2</sub>Pc tras la adsorción física en las paredes laterales del SWCNT. Esta distorsión provoca un aumento en la energía del macrociclo de la ftalocianina en aproximadamente 3-4 kcal/mol solamente (MM y DFT), que difícilmente puede ser suficiente para provocar su descomposición térmica. Además, el efecto de la curvatura de los nanotubos no puede explicar la pirólisis de H<sub>2</sub>Pc en presencia de MWCNTs y especialmente grafeno, cuya superficie es esencialmente plana.

- El fenómeno que sirve como una explicación más factible para el comportamiento térmico de H<sub>2</sub>Pc se basa en su unión covalente a los defectos topológicos, que contienen anillos pentagonales y son muy comunes en todos los nanomateriales de carbono derivados de grafeno y son capaces de reaccionar con aminas mediante el proceso de adición nucleófila (funcionalización covalente). Dado que la molécula de ftalocianina de base libre contiene dos grupos N-H, este compuesto se puede considerar formalmente como una amina secundaria, capaz de agregarse a los defectos estructurales que contienen el pentágono. Los cálculos DFT en modelos de clúster de carbono que incorporan dos tipos de tales defectos mostraron que el sistema de anillo de ftalocianina experimenta una distorsión muy fuerte como resultado de la reacción de adición, que se acompaña de un aumento de energía de aproximadamente 20 kcal/mol, es decir, orden de magnitud más alto que en el caso de la adsorción física. Esta energía puede ser suficiente para provocar la descomposición pirolítica del macrociclo. Además, el hecho de que el fragmento de isoindol unido covalentemente al sitio del defecto se desvía fuertemente del plano distorsionado en el que permanecen otras tres unidades de isoindol, puede explicar la formación de ftalonitrilo como producto de pirólisis principal.
- La realización de los cálculos DFT en DMol3, variando el tipo de corrección de dispersión en el funcional PBE, proporcionaron resultados idóneos para las estructuras supramoleculares G+H<sub>2</sub>Pc y SWCNTs+H<sub>2</sub>Pc, principalmente la corrección de Grimme, el cual generó datos similares a los experimentales en relación con distancias cortas y longitudes de enlaces, como punto de referencia. La implementación de las correcciones (D y TS) para estudiar sistemas unidos por fuerzas débiles, demuestra ser una mejor metodología de cálculo para analizar las interacciones entre nanocluster de carbono y ftalocianinas.



- La funcionalización de MWCNTs con H<sub>2</sub>Pc mediante experimentos de sublimación de la ftalocianina fue evidente por imágenes de microscopía electrónica de barrido, sin embargo, con las plaquetas de grafeno no se logró la formación del híbrido G+H<sub>2</sub>Pc.

# CAPÍTULO V

## REFERENCIAS

---

*Copiar a uno: plagio; copiar a muchos: investigación.  
Anónimo*

1. Basiuk, V., Flores, L., Meza, V., Ocotlán, J., Bucio, L., Puente-Lee, I. & Basiuk, E. Noncovalent Functionalization of Pristine CVD Single-Walled Carbon Nanotubes with 3d Metal(II) Phthalocyanines by Adsorption from the Gas Phase. *Appl. Surf. Sci.* **436**, 1123–1133 (2018).
2. Eastwood, D., Edwards, L., Gouterman, M. & Steinfeld, J. Spectra of Porphyrins. Past VII. Vapor Absorption and Emission of Phthalocyanines. *J. Mol. Spectrosc.* **20**, 381–390 (1966).
3. Edwards, L. & Gouterman, M. Porphyrins: XV. Vapor Absorption Spectra and Statability: Phthalocyanines. *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 292–310 (1970).
4. MacKay, A. Heats of Sublimation of Phthalocyanines. *Aust. J. Chem.* **26**, 2425–2433 (1973).
5. Wagner, H. J., Loutfy, R. O. & Hsiao, C. Purification and characterization of Phthalocyanines. *J. Mater. Sci.* **17**, 2781–2791 (1982).
6. Williams, G., Dafydd, L., Watts, A. & McMurray, N. Latent Fingerprint Visualisation Using Reduced-Pressure Sublimation of Copper Phthalocyanine. *Forensic Sci. Int.* **204**, e28–e31 (2011).
7. Barrett, P. A., Dent, C. E. & Linstead, R. P. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives. *J. Chem. Soc.* **0**, 1719–1736 (1936).
8. Bottari, G., Torre, G. De, Guldi, D. M. & Torres, T. Covalent and Noncovalent Phthalocyanine - Carbon Nanostructure Systems : Synthesis , Photoinduced Electron Transfer , and Application to Molecular Photovoltaics. *Chem. Rev.* **110**, 6768–6816 (2010).
9. Kumar, A. & Srivastava, K. Electronic Absorption Spectra of Copper Phthalocyanine Dye. *Asian J. Chem.* **3**, 723–731 (2000).

10. Ghani, F., Kristen, J. & Riegler, H. Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents. *J. Chem. Eng. data* **57**, 439–449 (2012)
11. Lozzi, L., Santucci, S., Bussolotti, F. & Rosa, S. La. Investigation on Copper Phthalocyanine/Multiwalled Carbon Nanotube Interface. *J. Appl. Phys.* **104**, 033701-1 (2008).
12. Schulte, K., Swarbrick, J., Smith, N., Bondino, F., Magnano, E. & Khlobystov, A. Assembly of Cobalt Phthalocyanine Stacks inside Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **19**, 3312–3316 (2007).
13. Schulte, K., Yan, C., Ahola-Tuomi, M., Strózecka, A., Moriarty, P. & Khlobystov, N. Encapsulation of Cobalt Phthalocyanine Molecules in Carbon Nanotubes. *J. Phys. Conf. Ser.* **100**, 012017 (2008).
14. Yudasaka, M., Kikuchi, R. & Ohki, Y. Nitrogen-Containing Carbon Nanotube Growth from Ni Phthalocyanine by Chemical Vapor Deposition. *Carbon N. Y.* **35**, 195–201 (1997).
15. Wang, X., Hu, W., Liu, Y., Long, C. & Xu, Y. Bamboo-like Carbon Nanotubes Produced by Pyrolysis of Iron ( II ) Phthalocyanine. *Carbon N. Y.* **39**, 1533–1536 (2001).
16. Zhi, L., Gorelik, T., Friedlein, R., Wu, J., Kolb, U., Salaneck, W. & Müller, K. Solid-State Pyrolyses of Metal Phthalocyanines: A Simple Approach towards Nitrogen-Doped CNTs and Metal/Carbon Nanocables. *Samll* **1**, 798–801 (2005).
17. Huang, S. & Dai, L. Microscopic and Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes Produced by Pyrolysis of Iron Phthalocyanine. *J. Nanoparticle Res.* **4**, 145–155 (2002).
18. Wang, X. B., Liu, Y. Q. & Zhu, D. B. Honeycomb-like Alignments of Carbon Nanotubes Synthesized by Pyrolysis of a Metal Phthalocyanine. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **71**, 347–348 (2000).
19. Ma, P.-C. & Kim, J.-K. Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement. Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement. *Taylor & Francis Group*. Estados Unidos (2011).
20. Pierson, H. O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. *Noyes Publications*. New Jersey (1993).
21. Ehrenfreund, P. & Foing, B. H. Fullerenes and Cosmic Carbon. *Science (80- )*. **329**, 1159–1160 (2010).
22. Krueger, A. Carbon—Element of Many Faces. Carbon Materials and Nanotechnology. *Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. Weinheim (2010).

23. Sattler, K. D (ed). Handbook of Nanophysics Nanotubes and Nanowires. *Taylor & Francis Group*. New York (2011).
24. Grobert, N. Carbon nanotubes – Importance of Clean CNT Material for the Success of Future Applications . *Rev. Lit. Arts Am.* **10**, 28–35 (2007).
25. Oberlin, A., Endo, M. & Koyama, T. Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition. *J. Cryst. Growth* **32**, 335–349 (1976).
26. Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
27. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
28. Radushkevich, L. V. & Lukyanovich, V. M. The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst. *Sov. J. Phys. Chem.* **26**, 88–95 (1952) (in Russian).
29. Basiuk, V. & Basiuk, E (eds). Chemistry of Carbon Nanotubes. *America Scientific Publishers*. California (2008).
30. Balasubramanian, K. & Burghard, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small* **1**, 180–92 (2005).
31. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, P (eds). Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Application. *Springer*. New York (2001).
32. O’Connell, M. J (ed). Carbon Nanotubes Properties and Applications. *Taylor & Francis Group*. Estados Unidos (2006).
33. Sattler, K. D (ed). Carbon Nanomaterials Sourcebook. Graphene, Fullerenes, Nanotubes and Nanodiamonds. *Taylor & Francis Group*. Estados Unidos (2016)
34. Meyyappan, M (ed). Carbon Nanotubes Science and Applications. *Taylor & Francis Group*. New York (2005).
35. Charlier, J. C. Defects in Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **35**, 1063–1069 (2002).
36. Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E. & Meunier, V. Evaluating the Characteristics of Multiwall Carbon Nanotubes. *Carbon N. Y.* **49**, 2581–2602 (2011).
37. Gore, J. P. & Sane, A. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. Carbon Nanotubes Siva Yellampalli, IntechOpen (2000).
38. Thostenson, E. T., Ren, Z. & Chou, T. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites : A Review. **61**, 1899–1912 (2001).
39. Kumar, M. Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, Carbon Nanotubes Siva Yellampalli, IntechOpen

(1999).

40. Hirsch, A. & Vostrowsky, O. Functionalization of carbon nanotubes. *Top. Curr. Chem.* **245**, 193–237 (2005).
41. Niyogi, S., Hamon, M., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M., & Haddon, R. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. 1105–1113 (2002).
42. Basiuk, E. & Basiuk, V. Green Chemistry of Carbon Nanomaterials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 644–672 (2014).
43. Qu, L., Lee, K. M. & Dai, L. Functionalization and Applications of Carbon Nanotubes. Carbon Nanotechnology. *ELSEVIER*. 191–234 (2006).
44. Meng, L., Fu, C. & Lu, Q. Advanced Technology for Functionalization of Carbon Nanotubes. *Prog. Nat. Sci.* **19**, 801–810 (2009)
45. Bassiouk, M., Basiuk, V., Basiuk, E., Álvarez, E., Martínez, M., Rojas, A. & Puente-Lee, I. Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Porphyrins. *Appl. Surf. Sci.* **275**, 168–177 (2013).
46. Bottari, G., Suanzes, J. A., Trukhina, O., Torres, T. & Aut, U. Phthalocyanine - Carbon Nanostructure Materials Assembled through Supramolecular Interactions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 905–913 (2011).
47. Jeon, I. & Chang, D. Functionalization of Carbon Nanotubes. Carbon Nanotub. Nanocomposites. 91–110 (2011).
48. Cheng, P., Zhong, B. & Kim, J. Conversion of Semiconducting Behavior of Carbon Nanotubes Using Ball Milling. **458**, 166–169 (2008).
49. Basiuk, E., Basiuk, V., Bañuelos, J., Saniger, J., Pokrovskly, V., Gromovoy, T. & Misechanchuk, B. Interaction of Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes with Vaporous Aliphatic Amines. *J. Phys. Chem. B* 1588–1597 (2002).
50. Ramirez, I., Meza, V., Gromovoy, T., Chávez, I., Basiuk, V. & Basiuk, E. Solvent-Free Functionalization of Fullerene C<sub>60</sub> and Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Aromatic Amines. *Appl. Surf. Sci.* **328**, 45–62 (2015).
51. Basiuk, E., Monroy, M., Puente-Lee, I. & Basiuk, V. Direct Solvent-Free Amination of Closed-Cap Carbon Nanotubes: A Link to Fullerene Chemistry. *Nano Lett.* **4**, 863–866 (2004)..
52. Basiuk, E., Ochoa, O., Contreras, F., Meza, V., Alvarez, E., Puente-Lee. & Basiuk. V. “Green” Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 5546–5554 (2011).
53. Basiuk, E., Santamaria, A, Meza, V., Gromovoy, T., Alvarez, E., Contreras, F., Rizo, J., Zavala, G. & Basiuk, V. Solvent-free covalent functionalization of nanodiamond

- with amines. *Appl. Surf. Sci.* **275**, 324–334 (2013).
54. Majumber, B. K. & M. K. Carbon Nanotube : Properties and Applications. *Appl. Sci. Technol.* 17–37 (2015).
  55. Tanaka, K. & Iijima, S (eds). Carbon Nanotubes and Graphene. *ELSEVIER*. Estados Unidos (2014).
  56. Isago, H. Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds. *Springer*. (2015).
  57. Armağani, A. & Arslan, S. Phthalocyanines: Structure, Synthesis, Purification and Applications. *J. Life Sci.* **6**, 188–197 (2016).
  58. Ángel, L., Rodríguez, G. & Kharisov, B. I. Pigmentos Tipo Ftalocianinas no Sustituidas: Obtención y Propiedades. *Ingenierías.* **XI**, 43–51 (2008).
  59. Nostrum, C. & Nolte, R. Fuctional Supramolecular Materials: Self-Assembly of Phtalocyanines and Porphyrazines. 2385–2392 (1996).
  60. Kuzmann, E., Nath, A., Chechersky, V., Li, S., Wei, Y., Chen. X., Li, Z. & Vertes, A. Industrial applications of the Mössbauer effect-Mossbauer Study of Oxygenated Iron-Phthalocyanines, a Precursor of Magnetic Storage Material. *Kluwer Academic Publishers*. (2002)
  61. Lebedeva, N., Mal'kova, E. & V'yugin, A. I. Polymorphism and Molecular Metal Phthalocyanine Complexes. **2**, 20-50 (2012).
  62. Guillaud, G., Simon, J. & Germain, J. Metallophthalocyanines. *Coord. Chem. Rev.* **178–180**, 1433–1484 (1998)
  63. Heutz, S., Bayliss, S., Middleton, R., Rumbles, G. & Jones, T. Polymorphism in Phthalocyanine Thin Films : Mechanism of the  $\alpha \rightarrow \beta$  . *J. Phys. Chem.B.* **44**, 7124–7129 (2000).
  64. Burcu, B., Gündüz, G., Mavis, B. & Çolak, Ü. Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments. *Dye. Pigment.* **96**, 31–37 (2013).
  65. Gottfried, J. M. Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 259–379 (2015).
  66. Chauhan, S., Agarwal, S. & Kumari, P. Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines in Functionalized Ammonium Ionic Liquids. *Synth. Commun.* **37**, 2917–2925 (2007).
  67. Shaabani, A., Hooshmand, S., Afshari, R., Shaaba, S., Atharnezhad, M. & Akbari M. Direct construction of Diverse Metallophthalocyanines by Manifold Substrates in a Deep Eutectic Solvent. *J. Solid State Chem.* **258**, 536–542 (2018).
  68. Coates, M., Antunes, E. & Nyokong, T. Electrochemical , Spectroscopic and

- Mmicroscopic Studies of New Manganese Phthalocyanine Complexes in Solution and as Self-Assembled Monolayers on Gold. *J. Porphyrins Phthalocyanine*. **14**, 568–581 (2010).
69. CID, J. Materiales Moleculares y Polímeros Basados en Ftalocianinas para Aplicaciones en Células Solares Orgánicas. (Universidad Autónoma de Madrid, 2008). Tesis Doctoral
  70. Li, D. Suxiang, G., Sun, G., He, Q., Huang, B., Tian, G., Lu, W., Li, Guobao., Chen, Y. & Zhen, Z. Dyes and Pigments Short Communication A Novel and Green Route for Solvothermal Synthesis of Manganese Phthalocyanine Crystals. *Dye. Pigment*. **113**, 200–204 (2015).
  71. Adebayo, A. & Nyokong, T. Synthesis , Spectroscopic and Electrochemical Properties of Manganese , Nickel and Iron Octakis- ( 2-diethylaminoethanethiol ) - Phthalocyanine. *Polyhedron* **28**, 2831–2838 (2009).
  72. Sakamoto, K. & Ohno-Okumura, E. Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines. *Materials (Basel)*. **2**, 1127–1179 (2009)
  73. Jianzhuang, J (ed). Functional Phthalocyanine Molecular Materials. *Springer*. New York. (2010).
  74. Kim, E. Phthalocyanine Nanostructures. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. *American Scientific Publishers* (2004).
  75. Dini, D. & Hanack, M. Phthalocyanines as Materials for Advanced Technologies : some Examples. *J. Porphyrins Phthalocyanine*. **8**, 915–933 (2004).
  76. Dini, D. & Hanack, M. Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials. The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials. *ELSEVIER*. Estados Unidos (2012).
  77. Errol, L. Computational Chemistry. Introduction to the theory and applications of Molecular and Quantum Mechanics. *Kluwer Acad. Publ.* (2004).
  78. Hehre, W. J. A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. *Wavefuctions. Inc.* Estado Unidos (2003).
  79. Atkins, P & Friedman, R. Molecular Quantum Mechanics. *Oxford University Press*. Estados Unidos (2005).
  80. Young, D. C. Computational Chemistry - A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems. *John Wiley & Sons, Inc.* (2001)
  81. Obot, I. B., Macdonald, D. D. & Gasem, Z. M. Density Functional Theory ( DFT ) as a Powerful Tool for Designing. *Corros. Sci.* **9**, 1-30 (2015).
  82. Contreras, F., Basiuk, E., Basiuk, V., Meza, V. & Gromovoy, T. Nanostructured

- Diamine – Fullerene Derivatives : Computational Density Functional Theory Study and Experimental Evidence for their Formation via Gas-Phase Functionalization. *J. Phys. Chem. A* **116**, 1663–1676 (2012).
83. Perdew, J. P. ; S. K. A Primer in Density Functional Theory. *Springer Verlag* **1**, 1–55 (2003).
  84. Tsuneda, T. Density Functional Theory in Quantum Chemistry. *Springer* . Japon (2014).
  85. Grimme, S., Chemie, T. O. & Münster, O. I. D. U. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006).
  86. Grimme, S. Density Functional Theory with London Dispersion Corrections. *Jhon Wiley Sons* **1**, 211–228 (2011).
  87. Wu, Q. & Yang, W. Empirical Correction to Density Functional Theory for van der Waals Interactions. *J. Chem. Phys.* **116**, 515–524 (2002).
  88. Grimme, S. Accurate Description of van der Waals Complexes. *J. Comput. Chem.* **25**, 1463–1473 (2004).
  89. Tkatchenko, A. & Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Physical Rev. Lett.* **102**, 073005-4 (2009).
  90. Chávez, E. & Basiuk, V. Noncovalent Interactions of Free-Base Phthalocyanine with Elongated Fullerenes as Carbon Nanotube Models. *Struct. Chem.* **28**, 1765–1773 (2017).
  91. Bassiuk, M., Álvarez., E. & Basiuk, V. Self-Assemblies of meso - Tetraphenylporphine Ligand on Surfaces of Highly Oriented Pyrolytic Graphite and Single-Walled Carbon Nanotubes : Insights from Scanning Tunneling Microscopy and Molecular Modeling. **11**, 5457–5468 (2011).
  92. Basiuk, V. & Bassiuk, M. Nanoassembly of meso-tetraphenylporphines on Surfaces of Carbon Materials: Initial Steps as Studied by Molecular Mechanics and Scanning Tunneling Microscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 259–267 (2008).
  93. Bassiuk, M., Álvarez, E. & Basiuk, V. Adsorption of meso-tetraphenylporphines on Thin Films of C<sub>60</sub> Fullerene. *Appl. Surf. Sci.* **275**, 374–383 (2013).
  94. Delley, B. An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules. **92**, 508–517 (1990).
  95. Delley, B. From Molecules to Solids with the From Molecules to Solids with the DMol 3 Approach. *J. Chem. Phys.* **113**, 7756–7764 (2000).



96. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
97. Henao, L. & Basiuk, V. Interaction of a Ni ( II ) tetraazaannulene Complex with Elongated Fullerenes as Simple Models for Carbon Nanotubes. *J Mol Model.* **21**, 146 (2015).
98. Basiuk, V. & Basiuk, E. Complexation of Free-Base and 3d Transition Metal (II) Phthalocyanines with Fullerene C<sub>60</sub> : A Dispersion-Corrected DFT Study. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures* **25**, 410–416 (2017).
99. Basiuk, V. & Basiuk, E. Noncovalent Complexes of I<sub>h</sub> – C<sub>80</sub> Fullerene with Phthalocyanines. *Fullerenes , Nanotub. Carbon Nanostructures.* **26**, 69–75 (2018)..
100. Basiuk, E., Martínez, M., Álvarez, E., Henao, V., Puen-Lee, I. & Basiuk, V. Noncovalent Functionalization of Graphene with a Ni(II) Tetraaza[14]annulene Complex. *DaltonTransactions* **43**, 7413–7428 (2014).
101. Basiuk, V., Rybak-akimova, E. & Basiuk, E. Graphene Oxide and Nanodiamond : Same Carboxylic Groups , Different Complexation. *RSC Adv.* **7**, 17442–17450 (2017).
102. Barraclough, C. G., Bissett, H., Pitman, P. & Thistlethwaite, P. J. The Infrared , Raman and Ultraviolet Spectra of Phthalonitrile, Terephthalonitrile. *Aust. J. Chem.* **30**, 553–765 (1977).
103. Navarrete, J., Quirante, J., Aranda, M., Hernandez, V. & Ramirez, F. J. Structure , Polarized Micro-Raman and FT-IR Spectra, and ab Initio Calculations of 1,2-dicyanobenzene. *J. Phys. Chem.* 10561–10569 (1993).
104. Verma, D., Dash, R., Katti, K., Schulz, D. & Caruso, A. Role of Coordinated Metal Ions on the Orientation of Phthalocyanine Based Coatings. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **70**, 1180–1186 (2008).
105. Seoudi, R., El-Bahy, G. & El Sayed, Z. FTIR, TGA and DC Electrical Conductivity Studies of Phthalocyanine and its Complexes. *J. Mol. Struct.* **753**, 119–126 (2005).
106. Wang, Y., Hu, N., Zhou, Z., Xu, D., Wang, Z., Yang, Z., Wei, H., Siu-Wai, E. & Zhang, y.. Single-Walled Carbon Nanotube/Cobalt Phthalocyanine Derivative Hybrid Material: Preparation, Characterization and its Gas Sensing Properties. *J. Mater. Chem.* **21**, 3779–3787 (2011).
107. Wang, B., Wu, Y., Wang, X., Chen, Z. & He, C. Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH<sub>3</sub> sensing performance. *Sensors Actuators, B Chem.* **190**, 157–164 (2014)
108. Wang, X., Liu, Y., Qiu, W. & Zhu, D. Immobilization of Tetra-tert-Butylphthalocyanines on Carbon Nanotubes : A First Step Towards the Development of New Nanomaterials. *J. Mater. Chem.* **12**, 1636–1639 (2002).

109. Ma, A., Lu, J., Yang, S. & Ng, K. M. Quantitative Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes. *J. Clust. Sci.* **17**, 599–608 (2006).
110. Domingo, C. & Santoro, G. Espectroscopía Raman de Nanotubos de Carbono. *Óptica pura y Apl.* **40**, 175–186 (2007).
111. Hodkiewicz, J. & Scientific, T. F. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. *Appl. Note 51901* 1–5 (210AD).
112. Jha, P., Sharma, M., Chouksey, A., PoChaturvedi, P., Kumar, D., Upadhyaya, G., Rawat, J. & Chaudhury, P. Functionalization of Carbon Nanotubes with Metal Phthalocyanine for Selective Gas Sensing Application. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **44**, 1551–1557 (2014).
113. Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., Saito, R. & Jorio, A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Phys. Rep.* **409**, 47–99 (2005).
114. Lobach, A., Gasanov, R., Obraztsova, E., Shchegolikhin, A. & Sokolov, V. Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Organometallic Chromium-Centered Free Radicals. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* **13**, 287–297 (2005).
115. Zhang, Y., Zhang, J., Son, H., Kong, J. & Liu, Z. Substrate-Induced Raman Frequency Variation for Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17156–17157 (2005).
116. Gotovac, S., Honda, H., Hattori, Y., Takahashi, K. Kanoh, H. & Kaneko, K. Effect of Nanoscale Curvature of Single-Walled Carbon Nanotubes on Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Nano Lett.* **7**, 583–587 (2007).
117. Cancado, L., Jorio, A., Mastins, E., Stavale, F., Achete, A., Capaz, R., Mountinho, M., Lombardo, A., Kulmala, T. & Ferrari, A. Quantifying Defects in Graphene Via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *NannoLetters* **11**, 3190–3196 (2011).
118. Kaya, E., Basova, T., Polyakov, M., Durmus, M., Kadem, B. & Hassan, A. Hybrid Materials of Pyrene Substituted Phthalocyanines with Single-Walled Carbon Nanotubes: Structure and Sensing Properties. *RSC Adv.* **5**, 91855–91862 (2015).
119. Lehman, E. ; & Renato, Z. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectra Reflect Solution-Phase Zinc Finger Peptide Complexation. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **10**, 27–34 (1999).
120. Nielen, M. Maldi Time-of-Flight Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. *Mass Spectrom. Rev.* **18**, 309–344 (1999).
121. Leite, J. F., Hajivandi, M. R., Diller, T. & Pope, R. M. Removal of Sodium and Potassium Adducts using a Matrix Additive during Matrix-Associated Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometric Analysis of Peptides. *Rapid Commun. mass Spectrom.* **18**, 2953–2959 (2004).

122. Choi, H., Choe, E., Yang, E., Jang, S. & Park, Ch. Characterization of Synthetic Polyamides by MALDI-TOF Mass Spectrometry. *Bull. Korean Chem. Soc.* **28**, 2354–2358 (2007).
123. Flores., L. Funcionalización en Fase Gas de Nanotubos de Carbono con Moléculas Ftalocianinas. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2016). Tesis Licenciatura.
124. Orellana, W. Metal-Phthalocyanine Functionalized Carbon Nanotubes as Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction : A Theoretical Study. *Chem. Phys. Lett.* **541**, 81–84 (2012).
125. Correa, J. D. & Orellana, W. Optical Response of Carbon Nanotubes Functionalized with ( Free-Base , Zn ) Porphyrins , and Phthalocyanines : A DFT Study. *Phys. Rev. B* **86**, 125417/1-6 (2012)
126. Basiuk, V. A., Kolokoltsev, Y. & Amelines-Sarria, O. Noncovalent Interaction of Meso -Tetraphenylporphine with C<sub>60</sub> Fullerene as Studied by Several DFT Methods. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 5519–5525 (2011).
127. Basiuk, V. Interaction of Porphine and Its Metal Complexes with C<sub>60</sub> Fullerene : A DFT Study. *J. physyc Chem. A* **109**, 3704–3710 (2005).
128. Dresselhaus, M., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. & Saito, R. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **10**, 751–758 (2010).
129. Liu, B., Lee, T., Lee, S., Park, C. & Lee, C. Large-Scale Synthesis of High-Purity Well-Aligned Carbon Nanotubes using Pyrolysis of Iron (II) Phthalocyanine and Acetylene. *Chem. Phys. Lett.* **377**, 55–59 (2003).
130. Huang, S., Dai, L. & Mau, A. Synthesis and Structures of Aligned Branched Carbon Nanotubes Produced by Pyrolysis of Iron (II) Phthalocyanine. *Phys. B* **323**, 336–338 (2002).
131. Basiuk, V., Salvador, C., Basiuk, E., Jacobs, R., Ward, M., Chu, B., Sim, R. & Green, M. ‘Green’ derivatization of carbon nanotubes with Nylon 6 and L -alanine. *J. Mater. Chem.* **16**, 4420–4426 (2006).
132. Basiuk, E., Basiuk, V., Meza, V., Contreras, F., Martínez, M., Rojas, A., Salerno, M., Zavala, G. & Falqui, A. Solvent-Free Covalent Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanodiamond with Diamines : Looking for Cross-Linking Effects. *Appl. Surf. Sci.* **259**, 465–476 (2012).
133. Ester, M. Single Bond Radius of Trigonal Nitrogen and the C(*sp*<sup>2</sup>)-N(*sp*<sup>2</sup>) Single Bond. *Can. J. ofChemistry* **48**, 179–181 (1970).

# Carbon Nanotubes and Graphene Promote Pyrolysis of Free-Base Phthalocyanine

Vladimir A. Basiuk,<sup>\*,§,¶</sup> Lina M. Bolivar-Pineda,<sup>§</sup> Victor Meza-Laguna,<sup>§</sup> Elena V. Rybak-Akimova,<sup>‡,†</sup> and Elena V. Basiuk<sup>¶</sup>

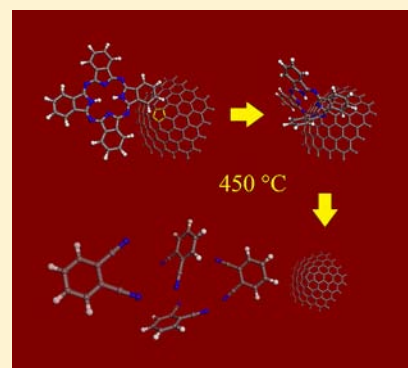
<sup>§</sup>Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 Cd. México, Mexico

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Tufts University, 62 Talbot Avenue, Medford, Massachusetts 02155, United States

<sup>¶</sup>Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 Cd. México, Mexico

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Unsubstituted phthalocyanines (including free-base H<sub>2</sub>Pc and many of its metal complexes) are among the most stable organic compounds. They can sublime without decomposition under reduced pressure and temperatures of up to 550 °C. This property was previously employed to design a novel approach to noncovalent functionalization of pristine single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with 3d metal(II) phthalocyanine complexes. However, when we attempted to use the same sublimation protocol to prepare a SWNTs–H<sub>2</sub>Pc hybrid, an unexpected side effect of partial H<sub>2</sub>Pc pyrolysis was detected, phthalonitrile being a main decomposition product, under the conditions when H<sub>2</sub>Pc is supposed to be totally stable. By using density functional theory calculations, we offer an explanation for the thermal behavior of H<sub>2</sub>Pc based on its covalent attachment to the pentagonal-ring topological defects, which are very common in all graphene-derived carbon nanomaterials and capable of reacting with amines via nucleophilic addition process.



When speaking about the most thermally stable organic molecules, one of the first classes of compounds that comes into one's mind is phthalocyanines (Pcs). Indeed, since a few decades ago, it has been well-known that unsubstituted Pcs are capable of subliming without decomposition under reduced pressure and temperatures as high as roughly 350–550 °C.<sup>1–7</sup> This outstanding property of Pcs is not only widely used for their purification but can be also employed to study their vapor-phase spectral characteristics.<sup>2–4</sup> For the transition metal(II) complexes (in particular, for CoPc, NiPc, CuPc, and ZnPc), the presence of a central metal atom is clearly an important factor contributing to their stability (see, for example<sup>4</sup>). Nevertheless, the free-base Pc (H<sub>2</sub>Pc) is not the least thermally stable and turns out to be superior in this regard to such complexes as MnPc,<sup>4</sup> CdPc, and SnPc,<sup>7</sup> thus illustrating the fact that it is the strong conjugation within the macrocyclic ligand itself that governs the stability of the entire class of compounds.

The combination of exceptional stability with other potentially useful properties makes Pcs very attractive for versatile applications, both as individual compounds and as components of complex systems. A bright example of the latter are the hybrids of Pcs with carbon nanotubes (CNTs). The reason is a broad spectrum of potential applications such nanohybrid materials can offer, which include high-resistance advanced nanocomposites, catalysts for the O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> reduction reactions, Li/SOCl<sub>2</sub> batteries, photovoltaics and photoelectronic devices, nonlinear optical materials, molecular

spin-valves, field-emission devices, as well as electrochemical sensors for a variety of gases and solutes (see references in refs 8–10).

One of the desirable characteristics of covalent and noncovalent CNT–Pc hybrids is a homogeneous distribution of Pc molecules over nanotube sidewalls. To afford it, ideally, Pcs must be soluble. However, despite of seemingly close structural similarity to porphyrines, most unsubstituted Pcs possess extremely low solubility in conventional solvents (approximately 10<sup>–4</sup>–10<sup>–7</sup> mol/kg<sup>11,12</sup>). This obstacle can be overridden in three ways (see references in refs 8 and 9). The first, most frequently used solution is to employ substituted Pcs, which exhibit much better solubility; its disadvantage is a much higher cost and correspondingly a more limited availability of substituted Pcs as compared to the parent unsubstituted compounds. The second option contemplates in situ synthesis of Pcs in the presence of CNTs; while it provides good contact between nanotube sidewalls and macrocyclic molecules, the formation of a separate phase of newly formed Pc can hardly be considered as a desirable result. Both of the general strategies mentioned above can involve rather large amounts of organic solvents, which is not particularly welcome from the environmental point of view.

Received: July 8, 2018

Accepted: July 19, 2018

Published: July 19, 2018



The existence of a third approach logically followed from the ability of unsubstituted Pcs to sublime without decomposition under reduced pressure.<sup>1–7</sup> The very first steps to its development were undertaken a decade ago, though without having this specific goal in mind. In particular, Lozzi et al.<sup>13</sup> studied the electronic and structural properties of thin and ultrathin CuPc films deposited from the gas phase onto multiwalled CNTs (MWNTs) grown on a silicon support; nevertheless, this research group dealt with two contacting separate phases of MWNTs and CuPc and not with a CNT–Pc hybrid *in sensu stricto*. On the other hand, Schulte et al.<sup>14,15</sup> performed the encapsulation of CoPc molecules in open-end double-walled CNTs (DWNTs) and MWNTs. This was achieved by sealing the components in a quartz tube under vacuum of  $10^{-6}$  Torr, followed by heating at 370–375 °C for up to 3 days, and then by removal of CoPc deposited on the external CNT sidewalls by repeated rinsing with a mixture of chloroform and 1% trifluoroacetic acid. Therefore, again, the material obtained was not the same as the usual target CNT–Pc hybrids.

A critical analysis of the facts summarized above stimulated us to explore the possibility of sublimation-assisted non-covalent functionalization of nanotube sidewalls with unsubstituted Pcs. We demonstrated that single-walled CNTs (SWNTs) can be functionalized with 3d metal(II) Pc complexes MePc (where Me = Co, Ni, Cu, and Zn) by means of adsorption from the gas phase under moderate vacuum at temperatures of 400–500 °C.<sup>9</sup> According to electron microscopy imaging, the deposited Pc layers were relatively uniform, with no presence of micro- and/or nanocrystals of starting MePc detected.

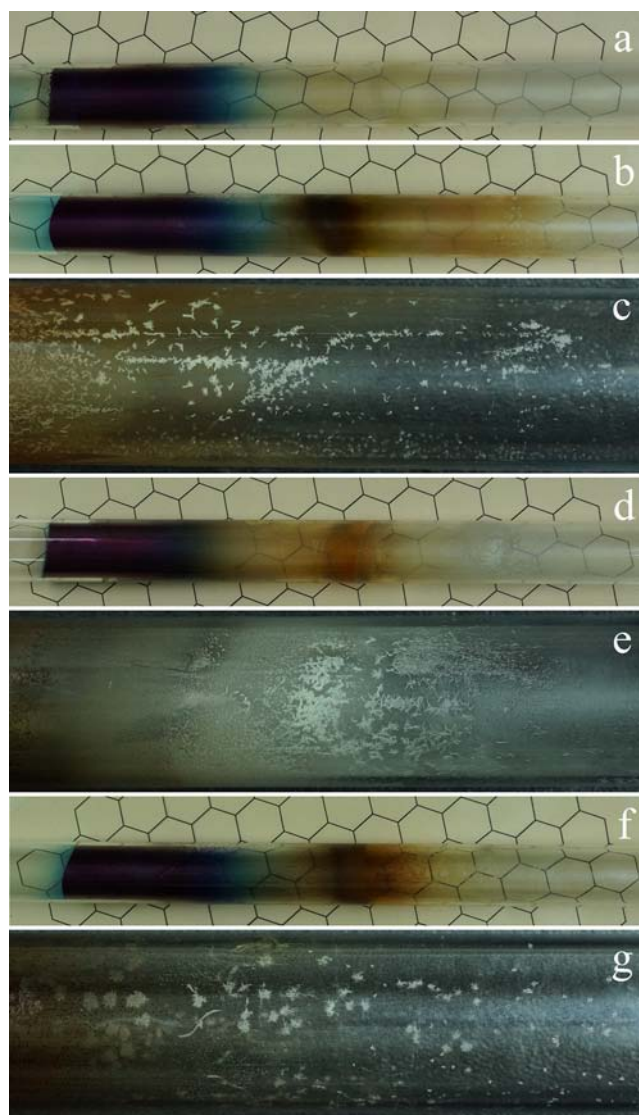
The next issue that we planned to explore was the feasibility of noncovalent functionalization of SWNTs with free-base Pc H<sub>2</sub>Pc by following a similar procedure, under similar conditions as those for its 3d metal(II) complexes. Given the same sublimation ability of H<sub>2</sub>Pc as that of metal Pcs, no complications were foreseen. Nevertheless, while the preparation of SWNTs+H<sub>2</sub>Pc hybrid turned to be generally affordable, we faced a highly undesirable side effect of partial pyrolysis of H<sub>2</sub>Pc under the conditions when it is supposed to be very stable. The main goal of the present work was to invoke some experimental and theoretical tools to explain this phenomenon.

Even though Pcs are extremely stable compounds, their pyrolysis is a well-known process. Moreover, it is closely connected with the chemistry of CNTs, namely, with their fabrication. Several research groups reported that MWNTs can be grown via pyrolysis (see, for example refs 16–24) or microwave treatment<sup>25</sup> of 3d transition metal(II) Pcs. The pyrolysis conditions can vary: the nanotubes can be grown under vacuum,<sup>16</sup> in vacuum-sealed vials,<sup>24</sup> under Ar/H<sub>2</sub>,<sup>17,19–23</sup> or in an acetylene atmosphere,<sup>18</sup> and the pyrolysis temperatures can span from 700<sup>16</sup> to 1100 °C<sup>21</sup> (typically 800–1000 °C). However, all reported cases are limited to the use of three complexes FePc,<sup>17–19,21–24</sup> CoPc,<sup>20,22,24</sup> and NiPc<sup>16,20,22</sup> and never include free-base H<sub>2</sub>Pc.

Our approach to noncovalent functionalization of CNTs with Pcs employs vacuum conditions (about  $10^{-2}$  Torr) and much lower temperatures of 400–500 °C (450 °C found to be optimal).<sup>9</sup> In the case of metal Pc complexes, no sign of thermal decomposition was ever observed. As an unambiguous criterion of Pc stability, one can use a general appearance of Pc deposits condensed in the unheated part of the sublimation vessel.<sup>5</sup> It was always uniform in our previous experiments,<sup>9</sup>

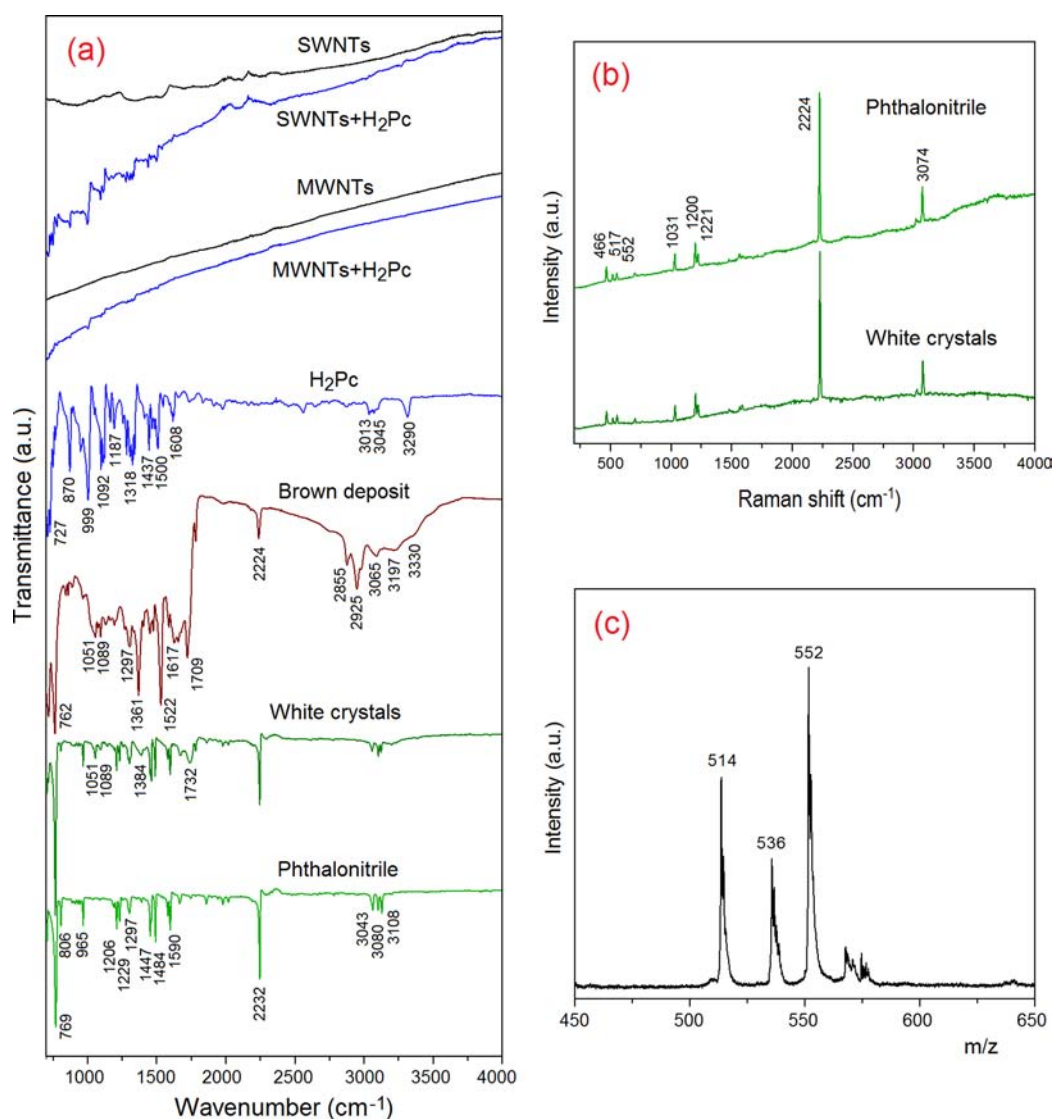
that is, with no additional substance/phase ever detected. However, in the functionalization experiments with the same pristine SWNTs, under the same condition but with free-base H<sub>2</sub>Pc, we found that this Pc does not remain totally intact.

The results of a blank sublimation experiment with the commercially available H<sub>2</sub>Pc in the absence of nanotubes can be appreciated from Figure 1a, where, apart from Pc



**Figure 1.** Typical appearance of deposits in the unheated part of the quartz reactor for different sublimation experiments: (a) pure H<sub>2</sub>Pc; (b) SWNTs–H<sub>2</sub>Pc mixture; (d) MWNTs–H<sub>2</sub>Pc mixture; (f) graphene–H<sub>2</sub>Pc mixture. Close-up photographs of the right-side zone containing white crystalline deposit for the experiments with (c) SWNTs–H<sub>2</sub>Pc, (e) MWNTs–H<sub>2</sub>Pc, and (g) graphene–H<sub>2</sub>Pc mixtures. The reactor temperature decreased from left to right.

condensed (left zone of the photograph), only a slight coloration appeared in a colder zone (center). The yield of H<sub>2</sub>Pc sublimed was almost quantitative (the sublimate sticks to the reactor walls and cannot be mechanically extracted completely), whereas the coloration does not represent a tangible amount of compound(s) that could be extracted with a spatula. When the experiment is carried out with a SWNTs–H<sub>2</sub>Pc mixture, dramatic changes can be observed (Figure 1b). In addition to the excess H<sub>2</sub>Pc condensed (left zone), a



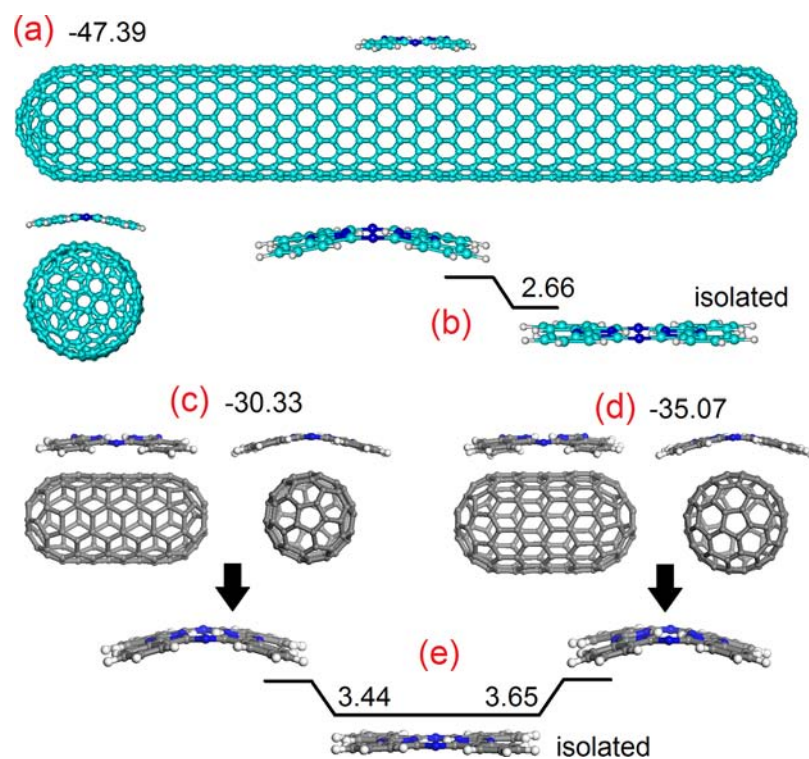
**Figure 2.** (a) Comparison of FTIR spectra of SWNTs and MWNTs before and after H<sub>2</sub>Pc sublimation (SWNTs+H<sub>2</sub>Pc and MWNTs+H<sub>2</sub>Pc, respectively), authentic H<sub>2</sub>Pc, brown deposit from the central zone shown in Figure 1b, white crystals from the right-side zone (Figure 1b), and authentic phthalonitrile. (b) Comparison of Raman spectra of the white crystalline deposit (experiment with SWNTs–H<sub>2</sub>Pc mixture; Figure 1b) and authentic phthalonitrile. (c) MALDI-TOF mass spectrum of SWNTs+H<sub>2</sub>Pc.

considerable amount of a tarry substance forms in the colder zone (center), followed by and partially overlapping with one more zone (right) where numerous white crystals can be found; their close-up image is presented in Figure 1c. Because the main structural unit of unsubstituted Pcs is derived from phthalonitrile, this compound was first to be checked whether its FTIR (Figure 2a) and Raman spectra (Figure 2b) match the ones of the white crystals. As one can see from Figure 2a, indeed, the FTIR spectra of the latter and of authentic phthalonitrile are very similar, including the most important infrared feature  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  at 2232 cm<sup>-1</sup>.<sup>26,27</sup> The weak-to-medium signals at 1051, 1089, 1384, and 1732 cm<sup>-1</sup> are found in the spectrum of white crystals only and are not typical for authentic phthalonitrile. The most important of them is the band at 1732 cm<sup>-1</sup>, which points to the presence of a carboxylic functionality in decomposition products. The FTIR spectrum of the brown deposit contains some of these features (at 1051 and 1089 cm<sup>-1</sup>), with some contribution from phthalonitrile (in particular, at 762, 1297, and 2224 cm<sup>-1</sup>). Additional bands at 1617 and 1709 cm<sup>-1</sup> can be assigned to

amino ( $\delta_{\text{NH}}$ ) and H-bonded COOH groups ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), respectively. Regarding the Raman spectrum of the white crystalline deposit (Figure 2b), it is almost identical to that of authentic phthalonitrile,<sup>26,27</sup> without any additional signals.

On the other hand, SWNTs treated with H<sub>2</sub>Pc can be qualified as the target SWNTs+H<sub>2</sub>Pc hybrid. It acquires all of the main infrared spectral features of functionalizing Pc in the lower-frequency region of 700–1700 cm<sup>-1</sup>,<sup>28</sup> whereas the higher-frequency features due to aromatic  $\nu_{\text{CH}}$  at 3013 and 3045 cm<sup>-1</sup> as well as  $\nu_{\text{NH}}$  at 3290 cm<sup>-1</sup> have too low intensities and do not manifest themselves. No evident presence of phthalonitrile (for example, its  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  band at 2232 cm<sup>-1</sup>) or other possible products of Pc decomposition can be detected.

The MALDI-TOF mass spectrum of SWNTs+H<sub>2</sub>Pc shown in Figure 2c reveals three intense peaks at  $m/z$  514, 536, and 552 Da. The first of them corresponds to the H<sub>2</sub>Pc<sup>+</sup> molecular ion, whereas the remaining two can be attributed to the products of substitution of one hydrogen atom with Na<sup>+</sup> (NaHPc<sup>+</sup>) or K<sup>+</sup> cation (KHPc<sup>+</sup>), respectively. The presence of the latter ions is not surprising given the fact that sodium



**Figure 3.** (a,c,d) Optimized geometries (different projections) for adsorption complexes of H<sub>2</sub>Pc with three types of SWNT models, calculated (a) with the MM+ force field and (c,d) at the PBE-D/DNP level of density functional theory, along with the corresponding formation energies. SWNT models: (a,d) zigzag and (c) armchair chirality. (b) Difference between the minimized energy of an isolated H<sub>2</sub>Pc molecule and the single-point energy of a bent Pc molecule in the SWNT+H<sub>2</sub>Pc complex (a), as calculated with MM+ molecular mechanics. (e) Differences between the minimized energy of an isolated H<sub>2</sub>Pc molecule and the single-point energy of a bent Pc molecule in SWNT+H<sub>2</sub>Pc complexes (c,d), as calculated at the PBE-D/DNP level of DFT.

and potassium are present as impurities in glassware, solvents, reagents, etc., and the adduct ions of this type might be observed in the MALDI mass spectra, even when they were not intentionally added.<sup>29–35</sup>

Comparison between the SEM images for H<sub>2</sub>Pc crystals (Figure S1a,b), pristine SWNTs (Figure S1c,d), and functionalized SWNTs+H<sub>2</sub>Pc shows that no visible changes can be detected in the nanotube morphology, and no crystals of starting H<sub>2</sub>Pc are present in the target material. In both cases, the nanotubes are observed as typical bundles of individual SWNTs. This fact implies that H<sub>2</sub>Pc molecules are relatively homogeneously distributed over nanotube sidewalls, as desired, equally as it was observed for the metal complexes.<sup>9</sup>

The characteristic of direct relevance to chemical functionalization of carbon (and other) nanomaterials is the content of functionalizing species. Pristine SWNTs were thoroughly outgassed at the temperature of posterior H<sub>2</sub>Pc sublimation deposition (450 °C), which made it possible to estimate Pc content by comparing the weight of the nanotube material before and after the experiment: it was about 17–18%. By adding the weight of H<sub>2</sub>Pc condensed in the colder part of the quartz reactor (left zone in Figure 1b), one can estimate how much Pc remained undecomposed, which gave 77–79%. In other words, the degree of pyrolysis totals approximately 21–23%. In the experiments with about 500 mg of H<sub>2</sub>Pc, the amounts of brown deposit and white crystals that we were able to extract without mixing them together was roughly 5 mg each. In turn, this implies that a major fraction (on the order of 20%) of H<sub>2</sub>Pc pyrolyzed is converted into more volatile lower-molecular-weight chemical species, which apparently condense

in the N<sub>2</sub> trap and/or on the way between the reactor and the trap.

In an attempt to explain why SWNTs promote H<sub>2</sub>Pc pyrolysis, our first hypothesis was that this phenomenon is somehow related to nanotube curvature. Such an explanation seemed reasonable, taking into account that, according DFT calculations, the usually planar macrocycle undergoes strong bending distortion to increase the area of its contact with the nanotube surface.<sup>9,36–38</sup> Logically, the distortion must increase the energy of the Pc molecule. The question was whether this increase is significant as compared with the minimized energy of the isolated H<sub>2</sub>Pc molecule. We tried to make such an estimate using two different computational approaches. Needless to say, CNT–Pc hybrids, even in the case of SWNTs, are extremely computationally demanding systems for a sufficiently high theoretical level. Our first approach employed a “light” calculation methodology, molecular mechanics (MM+ force field), on one hand, and on the other hand, a large closed-end zigzag (15,0) SWNT model (Figure 3a) of 8.21 nm in length and 1.16 nm in diameter after geometry optimization. The latter diameter is comparable to the supplier-specified diameter of about 1.5 nm for pristine SWNTs, and therefore, the nanotube curvatures are comparable as well. The calculated energy of H<sub>2</sub>Pc adsorption on this SWNT model is very negative at –47.39 kcal/mol, that is, the process is highly thermodynamically favorable (exothermic). At the same time, the difference between the minimized energy of the isolated H<sub>2</sub>Pc molecule and the single-point energy of the bent Pc molecule in the SWNT+H<sub>2</sub>Pc complex is

rather small, only 2.66 kcal/mol (Figure 3b); one can hardly expect that it can provoke decomposition of the Pc macrocycle.

The second approach tested contemplated the use of a much higher theoretical level (PBE-D/DNP DFT) but with very short small-diameter SWNT models of armchair (5,5) (Figure 3c) and zigzag chirality (10,0) (Figure 3d), whose ends were capped with  $C_{60}$  and  $C_{80}$  (spherical with  $I_h$  symmetry) fullerenes, respectively.<sup>9,36</sup> The length of both models was barely sufficient to accommodate the  $H_2Pc$  molecule, with its overwhelming part contacting the tubular part. The calculated adsorption energies are supposed to be more precise than that obtained with the MM+ force field; and again, the values of  $-30.33$  (Figure 3c) and  $-35.07$  kcal/mol (Figure 3d) imply a highly exothermic process. Regarding the possibility that the bending of adsorbed  $H_2Pc$  species can lead to its breaking, the difference between the minimized energy of the isolated  $H_2Pc$  and the single-point energy of the bent Pc molecule in the SWNT+ $H_2Pc$  complex turns to be rather small again, only 3.44 and 3.65 kcal/mol for armchair and zigzag SWNT models, respectively (Figure 3e).

Thus, the explanation of why SWNTs promote  $H_2Pc$  pyrolysis, based on the effect of nanotube curvature, does not seem to be feasible, at least within a theoretical frame. At the same time, one can infer an experimental way to verify it, namely, by reproducing similar sublimation protocols with other types of graphene-derived carbon nanomaterials, which do not have such expressed cylindrical curvature as SWNTs do. The two types of such nanomaterials are (naturally) graphene itself, composed of generally flat individual sheets, and MWNTs, which have typical diameters of tens of nanometers and whose external tubular surface, therefore, has a much lower curvature as compared to that of SWNTs.

In terms of the general appearance of the sublimation deposits obtained, the results are qualitatively very similar to those described for the experiments with SWNTs– $H_2Pc$  mixtures. In the case of both MWNTs– $H_2Pc$  (Figure 1d) and graphene– $H_2Pc$  mixtures (Figure 1f), the same three types of deposits form in the unheated part of the quartz reactor: unaltered excess  $H_2Pc$  (left), an amorphous brown deposit (center), and white crystals (right; close-up images in Figure 1e,g). As confirmed by FTIR and Raman spectroscopy, the latter are crystals of phthalonitrile. Nevertheless, quantitative estimates of the fractions of total unaltered  $H_2Pc$ , adsorbed  $H_2Pc$ , and the yields of its pyrolysis products were notably different. In the case of MWNTs– $H_2Pc$ , the yield of phthalonitrile exceeded 5%, whereas only about 64% Pc remained undecomposed. In the case of the graphene– $H_2Pc$  mixture, the corresponding values were roughly 1 and 76%, which almost coincide with the percentages obtained in the experiments with SWNTs. On the other hand, the content of  $H_2Pc$  adsorbed, estimated by comparing the weight of carbon nanomaterial before and after the experiment, turned out to be about 12% in the case of MWNTs and essentially null (within the experimental error) in the case of graphene. For both materials, no evident changes due to  $H_2Pc$  treatment were detected by FTIR spectroscopy (exemplified for MWNTs in Figure 2a).

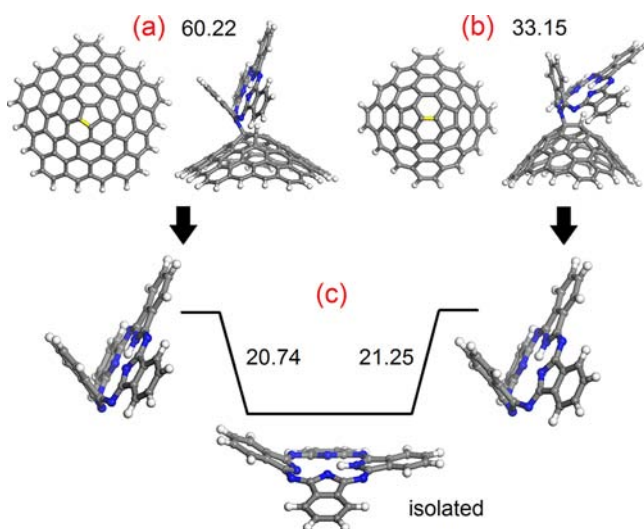
As a whole, no dramatic changes were observed in the nanomaterial morphology by SEM (Figure S2), although some new interesting details were found in the images. In particular, both pristine (Figure S2a,b) and  $H_2Pc$ -treated MWNTs (Figure S2c,d) share the same spongy entangled shape of nanotube agglomerates. One can suggest that, like in the case

of SWNTs, adsorbed Pc species are relatively homogeneously distributed over nanotube sidewalls. (Therefore, the material obtained satisfies the formal criteria to be considered as a target MWNTs+ $H_2Pc$  hybrid.) In some images, however, one can distinguish planar formations (marked with yellow circles in Figure S2c), whose size in principle matches the size of smaller  $H_2Pc$  crystals (Figure S1a), but due to their semitransparency, these objects seem more like individual graphene sheets. On the contrary, the new formations revealed as minor impurities among graphene platelets after  $H_2Pc$  sublimation have fibrous shape (marked with yellow circles in Figure S2h) and therefore closely remind one of (or simply are) MWNTs, similar to those grown by means of metal Pc pyrolysis.<sup>16–25</sup>

Thus, the above experimental results can be summarized as follows: the highest degree of  $H_2Pc$  decomposition is observed in the case of its sublimation in the presence of MWNTs. What are the characteristics that distinguish this carbon nanomaterial from graphene and, especially, from its close relative SWNTs? One of the distinctive features of MWNTs can be directly appreciated from SEM images. While SWNTs (Figure S1c–f) usually exist in the form of bundles composed of a few to a few tens of individual nanotubes and graphene platelets (Figure S2e–h) are composed of a few to a few tens of individual sheets, what is observed by SEM in MWNT samples (Figure S2a–d) is entangled *individual* nanotubes. In turn, it implies that their surface is more exposed to contact with sublimed  $H_2Pc$  molecules than that of individual SWNTs and graphene sheets. The irregular shape of MWNTs is due to the presence of a large number of structural defects; in particular, nanotube kinking results from the presence of pentagonal rings within the hexagonal honeycomb backbone. The way of incorporating pentagons into the main backbone structure can vary. For example, one pentagon can be surrounded with hexagonal rings (Figure 4a) or form a 5–7 pair with one heptagon; two pentagons can combine with two hexagons and form a 5–6–6–5 pyracylene unit (Figure 4b) or form a 5–7–7–5 Stone–Wales defect with two heptagons. The same structural defects can be found in graphene; that is why ideally flat sheets can be observed very seldom, equally as ideally straight CNTs. Also, what is especially important, such defects were shown to be chemically reactive toward amines,<sup>39</sup> which can be particularly useful for covalent functionalization of pristine CNTs via the reaction of nucleophilic amine addition.<sup>39–44</sup> The molecule of free-base Pc contains two N–H groups; therefore, it can be formally considered as a secondary amine.

Given the obvious existence of structural defects in graphene-derived carbon nanomaterials and, on the other hand, of potentially reactive N–H groups in a Pc ligand, we attempted to suggest another explanation, invoking DFT calculations, for the mechanism of  $H_2Pc$  pyrolysis promoted by CNTs and graphene. The two carbon nanocluster models employed for this purpose are shown in Figure 4a,b: they are based on small graphene sheets incorporating one pentagon surrounded by hexagonal rings (Figure 4a) or one 5–6–6–5 pyracylene unit (Figure 4b) at the center, where dangling bonds at the sheet edges are filled with hydrogen atoms. The nucleophilic addition sites are marked in yellow in the models; according to our earlier theoretical calculations,<sup>39</sup> in the case of the isolated pentagon, the most favorable thermodynamically is the reaction with one of its C–C bonds (5,6-junctions), whereas in the case of the 5–6–6–5 pyracylene unit, the amine addition takes place at the 6,6-junction.<sup>39,44,45</sup>





**Figure 4.** (a,b) Optimized geometries for the covalent products of nucleophilic addition of H<sub>2</sub>Pc onto graphene models with positive curvature induced by incorporating (a) one pentagonal ring and (b) one pyracylene unit in their centers, along with the corresponding formation energies, as calculated at the PBE-D/DNP level of density functional theory. The addition site, marked in yellow, is (a) 5,6-junction and (b) 6,6-junction. (c) Differences between the minimized energy of an isolated H<sub>2</sub>Pc radical and the single-point energy of a strongly distorted HPc residue in graphene+H<sub>2</sub>Pc addition products (a) and (b).

Optimized geometries for the corresponding covalent products of H<sub>2</sub>Pc addition are shown next to the carbon cluster models. Contrary to the case of physical adsorption (Figure 3), both processes are endothermic with rather high formation energies of 60.22 (for isolated pentagon) and 33.15 kcal/mol (for pyracylene unit); none of the values seems too high, given the very high temperature in sublimation experiments. The Pc moiety in both addition products is unable to remain flat and undergoes very strong bending distortion; it is much stronger than that for noncovalently bonded H<sub>2</sub>Pc molecules. Even from common considerations it becomes clear that such distortion must result in a dramatic increase in the energy of the Pc macrocycle. We estimated this increase in a similar way as was done for the case of physical adsorption of H<sub>2</sub>Pc (Figure 3b,e), that is, by calculating the difference between the minimized energy of the isolated HPc moiety and the single-point energies of bent Pc residues in the two addition products. As one can see from Figure 4c, this difference in both cases turned out to be 1 order of magnitude higher than that in the case of physical adsorption: by 20.74 and 21.25 kcal/mol for the models with one pentagon (Figure 4a) and the pyracylene unit (Figure 4b), respectively. In other words, the energy acquired by Pc macrocycle as a result of nucleophilic addition of H<sub>2</sub>Pc onto pentagon-based structural defects in carbon nanomaterials appears to be quite sufficient to provoke its pyrolytic decomposition. Moreover, the fact that the isoindole fragment attached directly to the carbon nanocluster strongly deviates from the distorted plane in which the other three isoindole units remain can explain the formation of phthalonitrile as a main pyrolysis product (the four isoindole units of an unsubstituted Pc are formed by tetramerization of phthalonitrile).

In conclusion, even though the H<sub>2</sub>Pc molecule undergoes bending distortion upon physical adsorption on SWNT

sidewalls, this distortion causes an insignificant increase in the energy of Pc, which can hardly be sufficient to provoke its thermal decomposition. Furthermore, this effect of nanotube curvature cannot explain H<sub>2</sub>Pc pyrolysis in the presence of MWNTs and especially graphene, whose surface is essentially flat. The phenomenon serving as a more feasible explanation for the thermal behavior of H<sub>2</sub>Pc is based on its covalent attachment to the topological defects, which contain pentagonal rings and are very common in all graphene-derived carbon nanomaterials.

## ■ SUBLIMATION EXPERIMENTS

A tubular reactor made of quartz was used for all of the experiments (including sublimation purification of H<sub>2</sub>Pc and outgassing of carbon nanomaterials); its dimensions were 25 mm in diameter and 60 cm in length. A Barnstead Thermolyne 21100 tube furnace capable of providing stable controllable temperatures of up to 1200 °C was employed as a heating device. The carbon nanomaterials purified by outgassing were immediately weighed (before they adsorbed again any impurities from the air) and thoroughly mixed with H<sub>2</sub>Pc at a weight ratio of 2:1. The mixtures obtained were slightly compressed again with a hydraulic press, for the same reason to avoid blowing away from the reactor, and placed into the quartz reactor. The sublimation experiments were carried out by heating carbon nanomaterial–H<sub>2</sub>Pc mixtures under constant evacuation at about 10<sup>-2</sup> Torr, at a selected temperature of 450 °C; this temperature was found optimal in our previous experiments on noncovalent functionalization of SWNTs with 3d metal(II) Pc complexes MePc (where Me = Co, Ni, Cu, and Zn).<sup>9</sup> The experiment duration was 2 h, counted after the moment when the temperature stabilized.

## ■ THEORETICAL CALCULATIONS

For molecular mechanics simulations, we employed a MM+ force field as implemented in the HyperChem V. 7.01 software (from Hypercube, Inc.); the calculation parameters were set to the Polak–Ribiere gradient algorithm and a root-mean-square (RMS) gradient of 0.001 kcal/Å mol. For DFT calculations, we used the Materials Studio 6.0 software package (from Accelrys Inc.), in particular, its numerical-based DFT module DMol3.<sup>46–49</sup> For both noncovalently and covalently bonded systems, the computational technique employed was a general gradient approximation (GGA) functional PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof correlation<sup>50</sup>) in combination with Grimme’s dispersion correction,<sup>51</sup> which is commonly referred to as PBE-D. The double-numerical basis set DNP,<sup>49</sup> which has a polarization d-function added on all non-H atoms and a polarization p-function added on all H atoms, was used in conjunction with PBE-D. The PBE-D/DNP level of theory in the frame of the DMol3 module was shown to be an efficient calculation methodology for description of different types of bonding between tetraazamacrocyclic (including Pcs) and many other compounds with carbon nanoclusters (fullerenes, fullerooids, graphene, graphene oxide, and nanodiamond models).<sup>9,36,52–58</sup> Other computation settings were all-electron core treatment, Fermi orbital occupancy (no thermal smearing), and a global orbital cutoff of 4.4 Å. Full geometry optimization and single-point energy calculations were performed by using “fine” quality and convergence criteria. The formation energies  $\Delta E_{\text{H}_2\text{Pc}+\text{CN}}$  for adsorption complexes and covalent adducts of H<sub>2</sub>Pc with different carbon nano-

clusters (CNs) were calculated according to the following general formula

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{Pc}+\text{CN}} = E_{\text{H}_2\text{Pc}+\text{CN}} - (E_{\text{H}_2\text{Pc}} + E_{\text{CN}})$$

where  $E_i$  is the corresponding absolute energy.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcl.8b02141.

Detailed information on the materials and analytical techniques employed and comparison of SEM images of crystalline H<sub>2</sub>Pc, SWNTs, MWNTs, and graphene before and after sublimation experiments (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [basiuk@nucleares.unam.mx](mailto:basiuk@nucleares.unam.mx).

### ORCID

Vladimir A. Basiuk: 0000-0001-7864-9203

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

†E.V.R.-A.: Deceased on March 11, 2018.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (Grant DGAPA-IN200516) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT, Grant 250655) is greatly appreciated. L.M.B.-P. is indebted to the Master's Degree Program in Chemical Sciences of UNAM and to CONACYT for a M.Sc. scholarship. The authors acknowledge the University Laboratory of Spectroscopic Characterization of UNAM (Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE\_ICAT\_UNAM) for the opportunity to measure Raman spectra.

## ■ REFERENCES

- (1) Dahlen, M. A. The Phthalocyanines: A new class of synthetic pigments and dyes. *Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31*, 839–847.
- (2) Eastwood, D.; Edwards, L.; Gouterman, M.; Steinfeld, J. Spectra of porphyrins. Part VII. Vapor absorption and emission of phthalocyanines. *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, *20*, 381–390.
- (3) Edwards, L.; Gouterman, M. Porphyrins: XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *33*, 292–310.
- (4) MacKay, A. G. Heats of sublimation of phthalocyanines. *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2425–2433.
- (5) Wagner, H. J.; Loutfy, R.; Hsiao, C.-K. Purification and characterization of Phthalocyanines. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 2781–2791.
- (6) Williams, G.; ap Llwyd Dafydd, H.; Watts, A.; McMurray, N. Latent fingerprint visualisation using reduced-pressure sublimation of copper phthalocyanine. *Forensic Sci. Int.* **2011**, *204*, e28–e31.
- (7) Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P. 382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *J. Chem. Soc.* **1936**, No. 0, 1719–1736.
- (8) Bottari, G.; de la Torre, G.; Guldi, D. M.; Torres, T. Covalent and noncovalent phthalocyanine-carbon nanostructure systems: Synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6768–6816.
- (9) Basiuk, V. A.; Flores-Sánchez, L. J.; Meza-Laguna, V.; Flores-Flores, J. O.; Bucio-Galindo, L.; Puente-Lee, I.; Basiuk, E. V.

Noncovalent functionalization of pristine CVD single-walled carbon nanotubes with 3d metal(II) phthalocyanines by adsorption from the gas phase. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *436*, 1123–1133.

- (10) Bottari, G.; Suanzes, J. A.; Trukhina, O.; Torres, T. Phthalocyanine-carbon nanostructure materials assembled through supramolecular interactions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 905–913.
- (11) Kumar, A.; Srivastava, A. P. Electronic absorption spectra of copper phthalocyanine dye. *Asian J. Chem.* **2000**, *12*, 723–731.
- (12) Ghani, F.; Kristen, J.; Riegler, H. Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 439–449.
- (13) Lozzi, L.; Santucci, S.; Bussolotti, F.; La Rosa, S. Investigation on copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube interface. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 033701.
- (14) Schulte, K.; Swarbrick, J. C.; Smith, N. A.; Bondino, F.; Magnano, E.; Khlobystov, A. N. Assembly of cobalt phthalocyanine stacks inside carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3312–3316.
- (15) Schulte, K.; Yan, C.; Ahola-Tuomi, M.; Stróżecka, A.; Moriarty, P. J.; Khlobystov, A. N. Encapsulation of cobalt phthalocyanine molecules in carbon nanotubes. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *100*, 012017.
- (16) Yudasaka, M.; Kikuchi, R.; Ohki, Y.; Yoshimura, S. Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition. *Carbon* **1997**, *35*, 195–201.
- (17) Wang, X.; Hu, W.; Liu, Y.; Long, C.; Xu, Y.; Zhou, S.; Zhu, D.; Dai, L. Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine. *Carbon* **2001**, *39*, 1533–1536.
- (18) Liu, B. C.; Lee, T. J.; Lee, S. H.; Park, C. Y.; Lee, C. J. Large-scale synthesis of high-purity well-aligned carbon nanotubes using pyrolysis of iron(II) phthalocyanine and acetylene. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 55–59.
- (19) Huang, S.; Dai, L.; Mau, A. Synthesis and structures of aligned branched carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine. *Phys. B* **2002**, *323*, 336–338.
- (20) Wang, X. B.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. Honeycomb-like alignments of carbon nanotubes synthesized by pyrolysis of a metal phthalocyanine. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2000**, *71*, 347–348.
- (21) Huang, S.; Dai, L. Microscopic and macroscopic structures of carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron phthalocyanine. *J. Nanopart. Res.* **2002**, *4*, 145–155.
- (22) Kim, N. S.; Lee, Y. T.; Park, J.; Han, J. B.; Choi, Y. S.; Choi, S. Y.; Choo, J.; Lee, G. H. Vertically aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of iron, cobalt, and nickel phthalocyanines. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9249–9255.
- (23) Song, J.; Sun, M.; Chen, Q.; Wang, J.; Zhang, G.; Xue, Z. Field emission from carbon nanotube arrays fabricated by pyrolysis of iron phthalocyanine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, *37*, 5–9.
- (24) Zhi, L.; Gorelik, T.; Friedlein, R.; Wu, J.; Kolb, U.; Salaneck, W. R.; Müllen, K. Solid-state pyrolyses of metal phthalocyanines: A simple approach towards nitrogen-doped CNTs and metal/carbon nanocables. *Small* **2005**, *1*, 798–801.
- (25) Xu, Z.; Li, Z.; Holt, C. M. B.; Tan, X.; Wang, H.; Amirkhiz, B. S.; Stephenson, T.; Mitlin, D. Electrochemical supercapacitor electrodes from sponge-like graphene nanoarchitectures with ultra-high power density. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2928–2933.
- (26) Barraclough, C. G.; Bissett, H.; Pitman, P.; Thistlethwaite, P. J. The infrared, Raman and ultraviolet spectra of phthalonitrile, terephthalonitrile and 2,6-dichlorobenzonitril. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 753–765.
- (27) Lopez-Navarrete, J. T.; Quirante, J. J.; Aranda, M. A. G.; Hernández, V.; Ramírez, F. J. Structure, polarized micro-Raman and FT-IR spectra, and ab initio calculations of 1,2-dicyanobenzene. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10561–10569.
- (28) Verma, D.; Dash, R.; Katti, K. S.; Schulz, D. L.; Caruso, A. N. Role of coordinated metal ions on the orientation of phthalocyanine based coatings. *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *70*, 1180–1186.
- (29) Lehmann, E.; Zenobi, R.; Vetter, S. Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectra reflect solution-phase zinc finger peptide complexation. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, *10*, 27–34.

- (30) Nielen, M. W. F. MALDI time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers. *Mass Spectrom. Rev.* **1999**, *18*, 309–344.
- (31) Leite, J. F.; Hajivandi, M. R.; Diller, T.; Pope, R. M. Removal of sodium and potassium adducts using a matrix additive during matrix-associated laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric analysis of peptides. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, *18*, 2953–2959.
- (32) Montaudo, G.; Lattimer, R. P. *Mass Spectrometry of Polymers*; CRC Press: New York, 2002.
- (33) Pasch, H.; Schrepp, W. *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*; Springer: New York, 2003.
- (34) Choi, H.; Choe, E. K.; Yang, E. K.; Jang, S.; Park, C. R. Characterization of synthetic polyamides by MALDI-TOF mass spectrometry. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2354–2358.
- (35) Griffiths, R. L.; Bunch, J. A survey of useful salt additives in matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry and tandem mass spectrometry of lipids: introducing nitrates for improved analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, *26*, 1557–1566.
- (36) Chávez-Colorado, E.; Basiuk, V. A. Noncovalent interactions of free-base phthalocyanine with elongated fullerenes as carbon nanotube models. *Struct. Chem.* **2017**, *28*, 1765–1773.
- (37) Orellana, W. Metal-phthalocyanine functionalized carbon nanotubes as catalyst for the oxygen reduction reaction: A theoretical study. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *541*, 81–84.
- (38) Correa, J. D.; Orellana, W. Optical response of carbon nanotubes functionalized with (free-base, Zn) porphyrins, and phthalocyanines: A DFT study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 125417.
- (39) Basiuk, E. V.; Monroy-Peláez, M.; Puente-Lee, I.; Basiuk, V. A. Direct solvent-free amination of closed-cap carbon nanotubes: A link to fullerene chemistry. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 863–866.
- (40) Basiuk, E. V.; Gromovoy, T. Yu.; Datsyuk, A.; Palyanytsya, B. B.; Pokrovskiy, V. A.; Basiuk, V. A. Solvent-free derivatization of pristine multi-walled carbon nanotubes with amines. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 984–990.
- (41) Basiuk, V. A.; Salvador-Morales, C.; Basiuk, E. V.; Jacobs, R. M. J.; Ward, M.; Chu, B. T.; Sim, R. B.; Green, M. L. H. Green” derivatization of carbon nanotubes with Nylon 6 and L-alanine. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4420–4426.
- (42) Basiuk Golovataya-Dzhymbeeva, E. V.; Ochoa-Olmos, O.; Contreras-Torres, F. F.; Meza-Laguna, V.; Alvarez-Zaucó, E.; Puente-Lee, I.; Basiuk, V. A. “Green” functionalization of pristine multi-walled carbon nanotubes with long-chain aliphatic amines. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5546–5554.
- (43) Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A.; Meza-Laguna, V.; Contreras-Torres, F. F.; Martínez, M.; Rojas-Aguilar, A.; Salerno, M.; Zavala, G.; Falqui, A.; Brescia, R. Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: Looking for cross-linking effects. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 465–476.
- (44) Ramírez-Calera, I. J.; Meza-Laguna, V.; Gromovoy, T. Yu.; Chávez-Urbe, M. I.; Basiuk, V. A.; Basiuk, E. V. Solvent-free functionalization of fullerene C<sub>60</sub> and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *328*, 45–62.
- (45) Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A.; Shabel'nikov, V. P.; Golovaty, V. G.; Flores, J. O.; Saniger, J. M. Reaction of silica-supported fullerene C<sub>60</sub> with nonylamine vapor. *Carbon* **2003**, *41*, 2339–2346.
- (46) Delley, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508–517.
- (47) Delley, B. Fast calculations of electrostatics in crystals and large molecules. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6107–6110.
- (48) Delley, B. From molecules to solids with the DMol3 approach. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756–7764.
- (49) Delley, B.; Ellis, D. E.; Freeman, A. J.; Baerends, E. J.; Post, D. Binding energy and electronic structure of small copper particles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1983**, *27*, 2132–2144.
- (50) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (51) Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (52) Henao-Holguín, L. V.; Basiuk, V. A. Interaction of a Ni(II) tetraazaannulene complex with elongated fullerenes as simple models for carbon nanotubes. *J. Mol. Model.* **2015**, *21*, 146.
- (53) Basiuk, V. A.; Henao-Holguín, L. V. Dispersion-corrected density functional theory calculations of meso-tetraphenylporphine-C<sub>60</sub> complex by using DMol3 module. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2014**, *11*, 1609–1615.
- (54) Luo, X.; Liu, L.-M.; Hu, Z.; Wang, W.-H.; Song, W.-X.; Li, F.; Zhao, S.-J.; Liu, H.; Wang, H.-T.; Tian, Y. Two-dimensional superlattice: Modulation of band gaps in graphene-based monolayer carbon superlattices. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3373–3378.
- (55) Basiuk, V. A.; Basiuk, E. V. Complexation of free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines with fullerene C<sub>60</sub>: A dispersion-corrected DFT study. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **2017**, *25*, 410–416.
- (56) Matsuda, Y.; Tahir-Kheli, J.; Goddard, W. A., III Definitive band gaps for single-wall carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2946–2950.
- (57) Basiuk, V. A.; Alzate-Carvajal, N.; Henao-Holguín, L. V.; Rybak-Akimova, E. V.; Basiuk, E. V. Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel(II): Generation of paramagnetic centers. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *371*, 16–27.
- (58) Basiuk, V. A.; Rybak-Akimova, E. V.; Basiuk, E. V. Graphene oxide and nanodiamond: Same carboxylic groups, different complexation properties. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 17442–17450.