



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIOS TEÓRICOS DE LA INTERACCIÓN DE
FTALOCIANINAS CON FULERENOS ENDOEDRALES**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. DIANA ELENA TAHUILAN ANGUIANO

TUTOR

**DR. VLADIMIR BASSIOUK EVDOKIMENKO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

Ciudad de México, septiembre, 2022.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Marcos Martínez García	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Patrizia Calaminici	CINVESTAV, IPN
Vocal	Dr. Fernando Cortés Guzmán	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dra. Angélica Estrella Ramos Peña	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM

El proyecto de investigación se desarrolló en el Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM, bajo la tutoría del Dr. Vladimir Bassiouk Evdokimenko.



Dr. Vladimir Bassiouk Evdokimenko

Los resultados obtenidos en el presente trabajo fueron aceptados para publicarse en:

D. E. Tahuilan-Anguiano, V. A. Basiuk, Interaction of free-base and 3*d* metal(II) phthalocyanines with open-shell endohedral fullerenes species N@C₆₀ and P@C₆₀, *Diam. Relat. Mater.* **2022**, 109075.

D. E. Tahuilan-Anguiano, V. A. Basiuk, Complexation of free-base and 3*d* transition metal(II) phthalocyanines with endohedral fullerenes H@C₆₀, H₂@C₆₀ and He@C₆₀: The effect of encapsulated species, *Diam. Relat. Mater.* **2021**, 108510.

V. A. Basiuk, D. E. Tahuilan-Anguiano, Complexation of free-base and 3*d* transition metal(II) phthalocyanines with endohedral fullerene Sc₃N@C₈₀, *Chem. Phys. Lett.* **2019**, 146-152.

Agradecimientos

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la oportunidad de realizar mis estudios profesionales.
- Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por la infraestructura, espacio y material provisto.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca a nivel doctorado otorgada para la realización de la presente tesis (CVU: 684007).
- A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico de la UNAM, por el apoyo mediante el proyecto de investigación DGAPA-IN103622.
- Al Dr. Vladimir Basiuk por brindarme su apoyo y permitirme trabajar en su equipo de investigación. Agradezco su confianza, disponibilidad, dedicación y consejos durante mi estancia en el posgrado.
- A la Dra. María del Pilar Carreón Castro y al Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy por su apoyo, confianza y por pertenecer a mi comité tutor.
- A los miembros del jurado: Dr. Marcos Martínez García, Dr. Francisco Miguel Castro Martínez, Dra. Patrizia Calaminici, Dr. Fernando Cortés Guzmán y Dra. Angélica Estrella Ramos Peña por sus valiosos comentarios en este documento.

Esta tesis está dedicada a mi amado esposo Hugo

*“Una palabra nos libra de todo el peso y el dolor de la vida.
Esa palabra es: amor”*

Sófocles

ÍNDICE

Capítulo	Página
Índice de figuras.....	x
Índice de tablas.....	xii
Abreviaturas.....	xiii
Abstract.....	xiv
1. Resumen.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1 Fullerenos endoedrales.....	3
2.1.1 H@C ₆₀ y H ₂ @C ₆₀	6
2.1.2 He@C ₆₀ y He ₂ @C ₆₀	8
2.1.3 N@C ₆₀ y N ₂ @C ₆₀	10
2.1.4 P@C ₆₀	12
2.1.5 CO@C ₆₀	13
2.1.6 H ₂ O@C ₆₀	14
2.1.7 Sc ₃ N@C ₈₀	17
2.2 Ftalocianinas.....	20
2.3 Materiales Pc-fullereno.....	23

2.4	Aplicación de nanohíbridos Pc-fulerenos endoedrales	27
2.5	Química computacional.....	29
3.	Hipótesis.....	33
4.	Objetivos.....	34
4.1	Objetivo general.....	34
4.2	Objetivos específicos.....	34
5.	Metodología.....	36
6.	Resultados y discusión.....	39
6.1	Geometría.....	39
6.1.1.	Patrones de coordinación.....	40
6.1.2	Especies endoedrales.....	42
6.1.3	Contactos cercanos y ángulos de distorsión.....	45
6.2	Energías de formación de los complejos.....	50
6.3	Potencial electrostático.....	54
6.4	Análisis de población de Mulliken.....	57
6.4.1	Transferencia de carga.....	57
6.4.2	Análisis de la transferencia de carga por átomos seleccionados	59
6.4.3	Momento dipolar.....	62
6.5	Orbitales HOMO-LUMO.....	63
6.5.1	Brecha HOMO-LUMO.....	64
6.5.2	Distribución de los orbitales HOMO-LUMO.....	66
6.6	Densidad de espín.....	71
6.6.1	Valores de espín.....	71
6.6.2	Distribución de la densidad de espín	73

7.	Conclusiones.....	77
8.	Perspectivas.....	81
9.	Anexo.....	83
9.1	Tablas de parámetros de todos los complejos.....	84
9.2	Gráficas de los orbitales HOMO-LUMO de todos los complejos.....	86
9.3	Gráficas de la densidad de espín de todos los complejos.....	88
9.4	Frecuencias vibracionales.....	90
9.5	Artículos publicados.....	94
10.	Referencias.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
2.1	Tabla periódica con los átomos detectados, calculados y calculados dentro del C_{60}4
2.2	Diferentes fulerenos endoedrales metálicos.....5
2.3	Estructura de $H@C_{60}$ y $H_2@C_{60}$6
2.4	Ruta de síntesis para obtener $H_2@C_{60}$ mediante la cirugía molecular.....7
2.5	Estructura de $He@C_{60}$ y $He_2@C_{60}$9
2.6	Estructura de $N@C_{60}$ y $N_2@C_{60}$11
2.7	Obtención de fulerenos endoedrales mediante una implantación de iones.....11
2.8	Estructura de $P@C_{60}$12
2.9	Estructura de $CO@C_{60}$13
2.10	Estructura de $H_2O@C_{60}$15
2.11	Estructura de Rayos X del complejo molecular $H_2O@C_{60} \cdot (NiOEP)$16
2.12	Fragmentos básicos del C_{60} , I_h-C_{80} y piracileno.....18
2.13	Estructura de $Sc_3N@C_{80}$19
2.14	Estructura de la ftalocianina metálica y de base libre.....20
2.15	Desdoblamiento de los orbitales $3d$ en un ligante tetragonal.....21
2.16	Estructura de un derivado de $FePc$ y C_{60} , unido por interacciones no covalentes.....24
2.17	Estructura química de los materiales usados en una celda solar y estructura esquemática del dispositivo de la celda solar.....25
2.18	Micrografías de C_{60} y $CuPc$26
2.19	Representación de los <i>qubits</i> en una computadora cuántica basada en fulerenos endoedrales.....27
2.20	Esquema del acoplamiento dipolar por la separación del espín y nanoestructuras agregadas por fuerzas de acoplamiento de espín.....28

2.21	Estructura de $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ -ZnTPP y orbitales HOMO-LUMO del complejo.....	29
6.1	Patrones de coordinación de los complejos Pc con fulerenos endoedrales no metálicos.....	39
6.2	Patrones de coordinación de los complejos Pc con fulerenos endoedrales metálicos.....	39
6.3	Distancia de enlace Sc-N en la especie endoedrales Sc_3N	43
6.4	Complejo con la menor distancia entre H de Pc y fullereno.....	44
6.5	Complejo con la menor distancia entre M de Pc y fullereno.....	44
6.6	Complejo con la menor distancia entre N de Pc y fullereno.....	46
6.7	Ángulos de MnPc aislada y del complejo $\text{MnPc}+\text{N}_2@C_{60}$	47
6.8	Gráfica comparativa de ΔE de formación para complejos no metálicos.....	49
6.9	Gráfica comparativa de ΔE de formación para complejos metálicos.....	50
6.10	Gráficas del potencial electrostático de todos los complejos.....	51
6.11	Gráfica del potencial electrostático de $\text{ZnPc}+\text{P}@C_{60}$	52
6.12	Gráfica del potencial electrostático de $\text{MPc}+\text{H}_2\text{O}@C_{60}$	53
6.13	Cargas atómicas de $\text{FePc}+\text{N}@C_{60}$	56
6.14	Distribución general de los orbitales HOMO-LUMO para $\text{MPc}+\text{EE}@C_{60}$	60
6.15	Distribución de los orbitales HOMO-LUMO de $\text{MnPc}+\text{EE}@C_{60}$	60
6.16	Distribución de los orbitales HOMO-LUMO de $\text{FePc}+\text{EE}@C_{60}$	61
6.17	Distribución de los orbitales HOMO-LUMO de $\text{MPc}+\text{N}@C_{60}$	61
6.18	Distribución de los orbitales HOMO-LUMO de $\text{MPc}+\text{P}@C_{60}$	62
6.19	Distribución de los orbitales HOMO-LUMO de $\text{N}@C_{60}$ y $\text{P}@C_{60}$ aislados.....	63
6.20	Distribución de la densidad de espín de CuPc, $\text{CuPc}+\text{N}_2@C_{60}$ y $\text{CuPc}+\text{H}_2\text{O}@C_{60}$	66
6.21	Distribución de la densidad de espín de MnPc y $\text{MnPc}+\text{CO}@C_{60}$	66
6.22	Distribución de la densidad de espín de CoPc y $\text{CoPc}+\text{He}@C_{60}$	67
6.23	Distribución de la densidad de espín de $\text{CuPc}+\text{H}@C_{60}$ y $\text{CoPc}+\text{P}@C_{60}$	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
6.1 Complejos que formaron enlaces de coordinación	42
6.2 Distancias de enlace de referencia y promedio de las especies endoedrales.....	43
6.3 Distancia más corta entre $M\cdots C_{C60}$	45
6.4 Distancia más corta entre $N\cdots C_{C60}$	47
6.5 Ángulos de los átomos N-M-N en las moléculas MPc aisladas y los complejos.....	49
6.6 Energías de formación ΔE de los complejos.....	50
6.7 Transferencia de carga.....	58
6.8 Cargas atómicas.....	60
6.9 Momento dipolar.....	63
6.10 Brecha HOMO-LUMO.....	65
6.11 Espín de los átomos paramagnéticos de MPc aisladas y complejadas.....	72
6.12 Espín de las especies endoedrales de capa abierta en los fullerenos aislados y complejados.....	72

Abreviaturas

Å	Ángstrom
B _g	Campo magnético
BSSE	Error de superposición de conjunto base
D	Debye
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
DNP	Conjunto doble numérico con polarización
<i>e</i>	Electrones
EE	Especie endoedral
eV	Electronvoltio
FE	Fulereo endoedral
FEM	Fulereo endoedral metálico
FEnM	Fulereo endoedral no metálico
GGA	Aproximación del gradiente generalizado
H ₂ Pc	Ftalocianina de base libre
Ha	Hartree
HF	Hartree-Fock
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IPR	Regla del pentágono aislado
K	Kelvin
kcal	Kilocaloría
LDA	Aproximación de densidad local
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
MPc	Ftalocianina metálica
Pc	Ftalocianina
RMN	Resonancia magnética Nuclear
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
SCF	Método del campo autoconsistente
TC	Transferencia de carga
u.a.	Unidad atómica

Abstract

Since the discovery of fullerene C_{60} arose a variety of questions regarding the structure and properties of these unique spherical carbon nanostructures. Among the most important are related to the ability of fullerenes to accommodate diverse atomic, molecular and ionic species in their interiors. It is possible to form supramolecular complexes of endohedral fullerenes with macrocyclic compounds, such as phthalocyanine molecule. These kinds of hybrids have been studied for the design and manufacture of organic solar cells and quantum computers. A theoretical study of interactions about phthalocyanines (MPc) with endohedral fullerenes, using MPc ($M = 2H, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) and $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$, $He@C_{60}$, $He_2@C_{60}$, $N@C_{60}$, $N_2@C_{60}$, $CO@C_{60}$, $P@C_{60}$, $H_2O@C_{60}$ y $Sc_3N@I_h-C_{80}$ was carried out with PBE-D functional and numerical basis set DNP.

MPcs can form stable noncovalent complexes with all endohedral fullerenes. The binding energies have values from -14.35 to -31.15 kcal/mol. Complexation pattern depends on the central atom of MPc: for H_2Pc , each central H atom approach to adjacent 5:6:6 junctions of carbon atoms in C_{60} ; for $MnPc$, manganese atom coordinates to two carbon atoms of 6,6 bond. The rest of MPcs have the central metal coordinates to 5:6:6 junction of fullerene.

The frontier molecular orbitals HOMO and LUMO are usually localized on phthalocyanine and fullerene respectively. In $MPc+N@C_{60}$ complexes, HOMO has essentially the same localization and shape, but LUMO distribution is variable. Spin states of open-shell endohedral fullerenes do not show tangible changes after complexation with MPcs. On the other hand, in MPc having open-shell metal atoms ($MnPc$, $CoPc$ and $CuPc$) behave differently: the complexation has almost no effect on Cu spin and causes only a moderate decrease in Co spin; for Mn atom transfers around two-thirds of its unpaired electrons to fullerene.

Keywords: Endohedral fullerenes, Phthalocyanines, Noncovalent complexes, Density functional theory, $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$, $He@C_{60}$, $He_2@C_{60}$, $N@C_{60}$, $N_2@C_{60}$, $CO@C_{60}$, $P@C_{60}$, $H_2O@C_{60}$, $Sc_3N@I_h-C_{80}$.



Capítulo

1

1. Resumen

Desde el descubrimiento del fullereno C_{60} surgieron diversas preguntas sobre la estructura y propiedades de estas nanoestructuras de carbono. Una de las más importantes es su habilidad de contener diversas especies atómicas, moleculares e iónicas en su interior. Es posible formar complejos supramoleculares de fullerenos endoedrales con compuestos macrocíclicos, tales como la molécula de ftalocianina. Este tipo de híbridos han sido estudiados para el diseño y fabricación de celdas solares orgánicas y computadoras cuánticas.

En la presente tesis se realizó un estudio teórico de la interacción de las ftalocianinas (MPc) con fullerenos endoedrales, utilizando MPc ($M = 2H, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) y $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$, $He@C_{60}$, $He_2@C_{60}$, $N@C_{60}$, $N_2@C_{60}$, $CO@C_{60}$, $P@C_{60}$, $H_2O@C_{60}$ y $Sc_3N@I_h-C_{80}$, llevado a cabo con el funcional PBE-D y el conjunto base numérico DNP.

Las moléculas de ftalocianina formaron complejos no covalentes estables con todos los fullerenos endoedrales, las energías de formación se presentan desde -14.35 a -31.15 kcal/mol. Los patrones de coordinación dependen del átomo central de MPc: para H_2Pc , cada átomo de hidrógeno central interactúa con la unión 5:6:6 de los átomos de carbono del C_{60} ; para



MnPc los átomos de manganeso se coordinan con dos átomos de carbono en la unión 6,6. El resto de las MPc tiene una interacción en la unión 5:6:6 del fullereno.

Los orbitales frontera son localizados generalmente de acuerdo con lo reportado en la literatura, HOMO se distribuye en la ftalocianina mientras que LUMO se encuentra en la esfera. En el caso de MPc+N@C₆₀, HOMO tiene esencialmente la misma localización mientras que LUMO tiene una distribución variable.

Los estados de espín de los fulerenos endoedrales de capa abierta no muestran cambios tangibles después de la complejación. Aunque las MPcs que contienen metales de capa abierta (MnPc, CoPc and CuPc) sí muestran un comportamiento diferente: la complejación casi no afecta el espín del cobre y causa una disminución moderada en el Co; aunque los átomos de manganeso transfieren alrededor de 2/3 partes de los electrones desapareados al fullereno.



Capítulo

2

2. Antecedentes

2.1 Fullerenos endoedrales

El descubrimiento del [60]fulereno por Kroto¹ introdujo el concepto de moléculas esféricas compuestas por átomos de carbono. Su geometría y estabilidad abrió un gran campo en las ciencias de los materiales para producir nuevas estructuras. El mismo grupo de investigadores planteó la posibilidad de introducir en su interior átomos e informaron sobre la inserción de un solo átomo de lantano dentro de la jaula de carbono, detectado por espectrometría de masas durante la ablación láser de grafito impregnado con La.²

Los fullerenos endoedrales (FEs) son aquellos que encapsulan en su interior átomos, iones o moléculas, el nombre fue acuñado hasta 1991 por Cioslowski³ e independientemente por Schwarz y Krätschmer.⁴ La palabra endoedral se originó de la combinación de las palabras griegas *endo*-dentro y *edral*- cara de una figura geométrica.



En la fórmula química, primero se escriben la especie encapsulada o especie endoedra (EE), seguida por el símbolo @ y después la jaula de carbono correspondiente. Desde que se sabe que es posible incorporar especies dentro del fullereno, un gran número de FE han sido estudiados a nivel experimental y teórico (Figura 2.1).⁵

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57-70 *	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-102 **	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	114 Uuq					

*Lanthanide series	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
**Actinide series	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

 Experimental and computed	 Computed	 Experimental
--	---	---

Fig. 2.1 Tabla periódica clasificando los átomos que han sido detectados (rojo), calculados (verde) y calculados (amarillo) dentro del C₆₀, tomado de [5].

Debido a la naturaleza de la especie endoedra, los fullerenos endoedrales se clasifican en dos tipos: fullerenos endoedrales metálicos o metalofullerenos (FEM) y fullerenos endoedrales no metálicos (FEnM).

La clase de los FEM incluye fullerenos que encapsulan de uno a tres átomos metálicos, así como clústers complejos (Figura 2.2), comprendidos hasta por cuatro átomos metálicos y hasta tres átomos no metálicos electronegativos (N, O, C, S).⁶

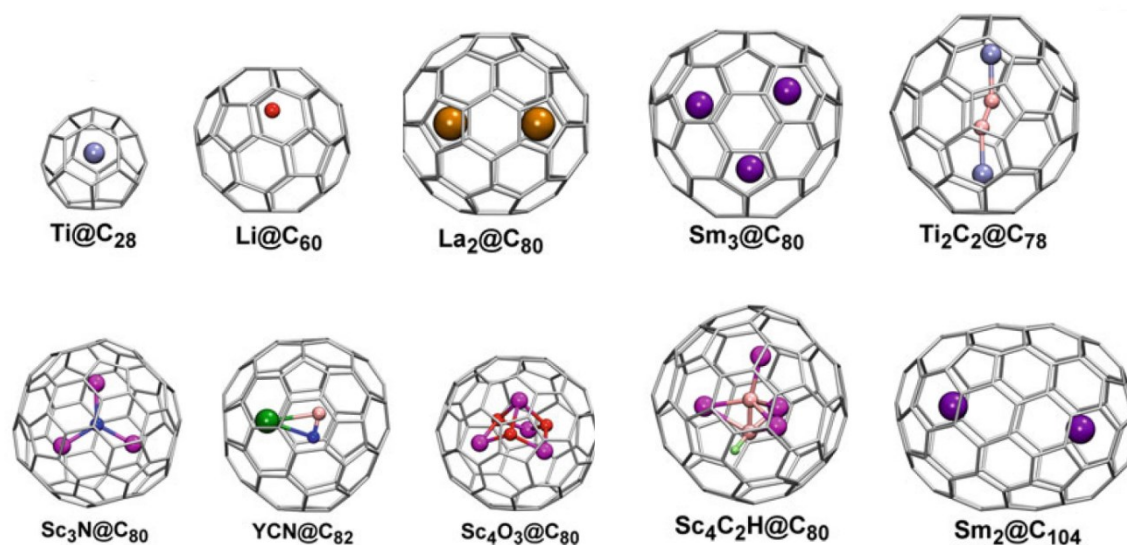


Fig. 2.2 Diferentes fulerenos endoedrales metálicos, tomado de [6].

Existen diferentes fulerenos dependiendo el número de átomos de carbono del que están constituidos, el más abundante y estable es el C_{60} . A pesar de su estabilidad, es capaz de contener en su interior especies no metálicas pequeñas para formar FEnM. Uno de los representantes del fulereno es el C_{80} , cuyo isómero de simetría más alta es I_h que tiene capa abierta con una estructura muy inestable, por lo que encapsular tierras raras resulta muy eficiente para formar FEM estables.

Los FEnM pueden contener átomos individuales (gases nobles, nitrógeno, fósforo, etc.), así como moléculas simples (H_2 , H_2O , F_2 , O_2 , etc.) que no presentan ningún tipo de unión con la jaula de carbono, por lo que se encuentran protegidas del ambiente externo.

Estas especies endoedrales están estrechamente confinadas en la estructura de carbono, pero en la mayoría de los casos con rotación libre, permitiendo la cuantización de los niveles de energía traslacional y rotacional. Además, muchas moléculas confinadas presentan isomerismo de espín.⁶



Algunas propiedades observadas son la ferroelectricidad dada por el acoplamiento del dipolo eléctrico entre los rotores cuánticos de las jaulas vecinas,⁷ también la hiperpolarización del espín nuclear debido al acoplamiento cercano entre el espacio de la cavidad de la jaula y los grados de libertad del espín que podría permitir el aumento de las señales en la resonancia magnética nuclear en estado sólido.⁸

A continuación, se describen los fulerenos endoedrales estudiados en la presente investigación.

2.1.1 $H@C_{60}$ y $H_2@C_{60}$

Uno de los fulerenos endoedrales no metálicos más simples es el que encapsula hidrógeno en su interior, el cual es capaz de comportarse como un rotor cuántico confinado y presenta niveles de energía óptimos los cuales pueden ser estudiados por dispersión de neutrones, espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear (RMN).⁹

En 1991, fue predicha teóricamente una molécula de hidrógeno dentro del fullereno,¹⁰ dicha molécula se encuentra orientada casi paralela al enlace C-C entre dos hexágonos (Figura 2.3) según cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés).¹¹

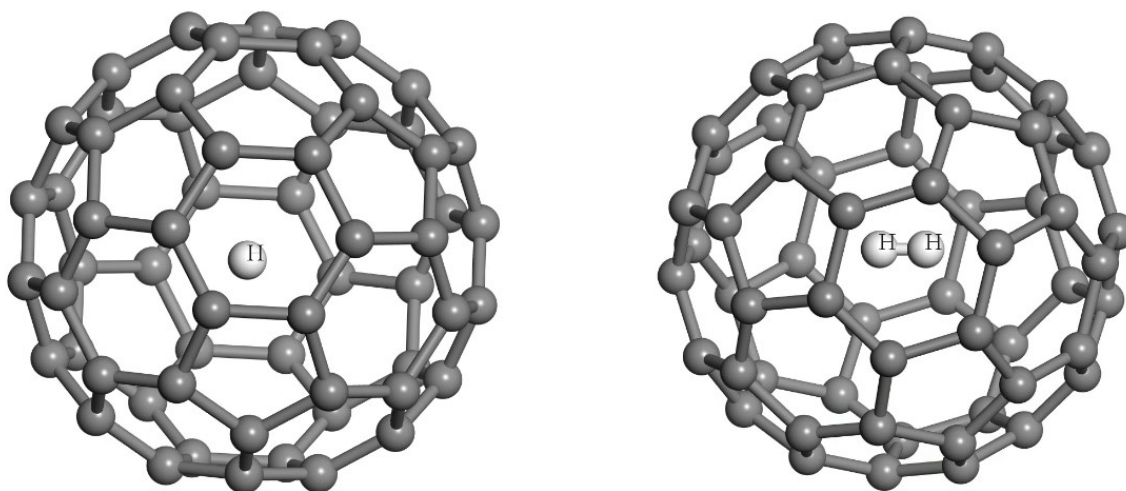


Fig 2.3 Estructura de los fulerenos endoedrales $H@C_{60}$ y $H_2@C_{60}$. Color de los átomos: gris, carbono; blanco, hidrógeno.



La estabilidad y homogeneidad de los fulerenos endoedrales como $H_2@C_{60}$, permiten un estudio preciso de importantes fenómenos físicos como la conversión de isómeros de spin nuclear.¹² Para la síntesis de este tipo de jaulas, una de principales técnicas es la llamada cirugía molecular (Figura 2.4),¹³ la cual consiste en la apertura de la jaula de carbono mediante reacciones exoedrales haciendo un hueco lo suficientemente grande para que sea posible la inserción de la especie requerida, posteriormente se introduce la pequeña molécula y por último se cierra la esfera. La síntesis requiere equipo especial de alta presión y temperatura.

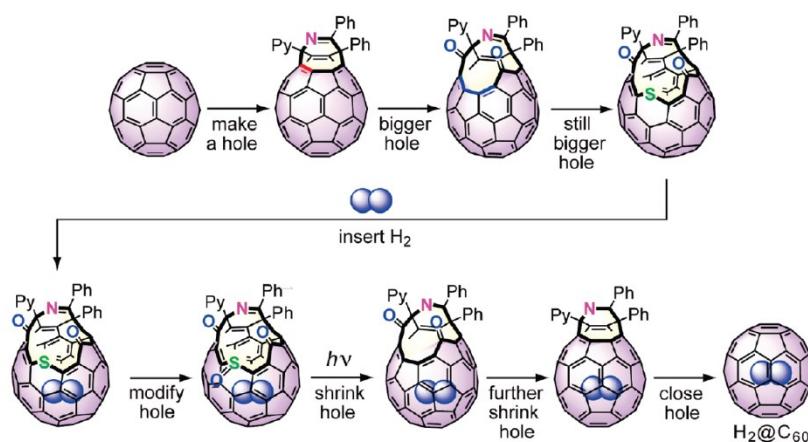


Fig 2.4. Ruta de síntesis para obtener $H_2@C_{60}$ mediante la cirugía molecular, tomado de [14].

Para $H_2@C_{60}$ los orbitales HOMO se encuentran localizados en el fullereno, debido a que no están compartiendo algún par electrónico con H_2 y se deduce que la fisisorción es el fenómeno que origina el atrapamiento de la molécula. Los valores de energía de adsorción muestran que el hidrógeno molecular es estable dentro de la jaula. En el mismo estudio basado en DFT, se llevó a cabo el análisis de población de Mulliken para evaluar la distribución y transferencia de carga. La adsorción de H_2 en el fullereno causa una redistribución de cargas menor, esta transferencia de carga despreciable confirma el comportamiento de fisisorción.¹⁵



La posibilidad de contener un solo átomo de hidrógeno con fullereno es viable teóricamente pero experimentalmente representó un reto para la comunidad científica. Los estudios estructurales de la geometría de estos fullerenos endoedrales muestran que el hidrógeno se encuentra centrado en la jaula de carbono,¹⁶ por lo que no tiene interacción química con C₆₀. El traslape de las densidades no afecta el tamaño de la jaula. Además, el movimiento del átomo no está acoplado al movimiento de los átomos de carbono del fullereno.

2.1.2 He@C₆₀ y He₂@C₆₀

Dentro de los FEnM los más estudiados son los que capturan gases nobles. Saunders *et al.* demostró que todos los átomos de gases nobles hasta Xe pueden existir en la cavidad de C₆₀.¹⁷

En 1991, Weiske *et al.* fue el primero en encontrar fragmentos de helio dentro del fullereno.¹⁸ Esta especie es altamente inerte, por lo que no participa en los enlaces químicos, aunque existen dos excepciones: interacciones van der Waals y el enlace con la cavidad del fullereno.

La encapsulación de helio dentro del fullereno revela un comportamiento cuántico interesante, donde todos los átomos que pertenecen a la superficie del fullereno dentro del espesor monoatómico ionizan parcialmente los átomos de He, lo que les permite que sean dimerizados en (He)₂.

En 1993 Saunders *et al.* logró la obtención de He₂@C₆₀ caracterizado por RMN.¹⁹ Estudios computacionales señalan que los átomos de helio tienen un movimiento restringido dentro de la jaula por la repulsión que los mantiene a una distancia de 1.979 Å apartados uno de otro, lo que los aleja del centro del fullereno y los acerca a su superficie (Figura 2.5).

Al formarse el He@C₆₀ no hay transferencia de carga, aunque para el caso de He₂@C₆₀ se propone que hay una cierta transferencia de carga del átomo de He al C₆₀ y está distribuida proporcionalmente entre una gran cantidad de los orbitales del fullereno.²⁰

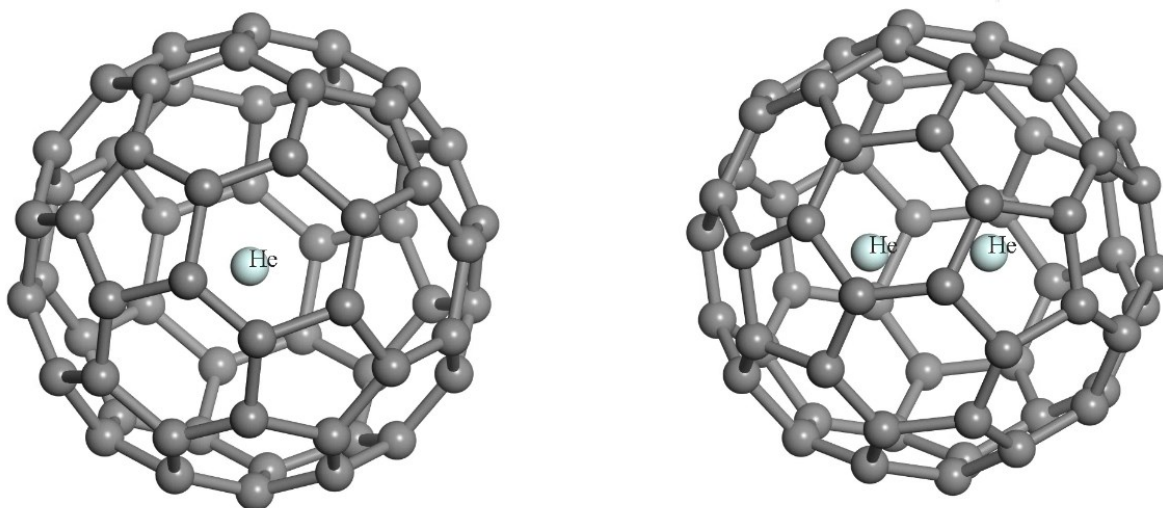


Fig 2.5 Estructura de los fulerenos endoedrales $\text{He}@C_{60}$ y $\text{He}_2@C_{60}$. Color de los átomos: gris, carbono; verde, helio.

El interés en este sistema fue creciendo debido a que no había claridad en el entendimiento de cómo los átomos de gases inertes dentro del fullereno interactuarían entre ellos y si es el confinamiento lo que causa el enlace entre el átomo y la jaula de carbono, y entre los átomos mismos en tales moléculas.

La incorporación de helio al fullereno puede ser descrito por el “mecanismo ventana” propuesto por Patchkovskii y Thiel,²¹ donde algunos enlaces de la jaula son instantáneamente abiertos y rápidamente cerrados, después de la incorporación endoedral. En la fase I un átomo de He se acerca a C_{60} y participa en la formación del complejo exoedral $\text{He}-C_{60}$, en la fase II el átomo de He supera la barrera ventana y penetra la jaula. La fase III completa la formación de $\text{He}@C_{60}$ que es altamente estable.

Dentro de los estudios computacionales de formación de $\text{He}@C_{60}$, se descubrió que era necesario superar una barrera energética mayor a 200 kcal/mol para insertar el átomo dentro de la jaula.²² Aunque una vez dentro, el helio le confiere una alta estabilidad al fullereno, la energía más pequeña para destruirlo es de 507 kcal/mol por la elongación en los bordes



opuestos que unen los átomos vecinos de un pentágono y un hexágono; y 693 kcal/mol por la compresión de átomos de carbono individuales.

Las propiedades electrónicas de fulerenos endoedrales con helio pueden permitir el desarrollo posterior de aplicaciones en dispositivos de un solo electrón o diseño de dispositivos cuánticos, ya que cuentan con tiempos de coherencia largos

2.1.3 $N@C_{60}$ y $N_2@C_{60}$

El $N@C_{60}$ fue reportado por Murphy *et al.* en 1996 al bombardear el [60]-fulereno con iones de nitrógeno, caracterizado mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE),²³ el cual es estable a temperatura ambiente y soporta reacciones de adición exoedrales. Es un detector sensible a distorsiones de la jaula causada por dichas adiciones por lo que puede ser usado como marcador en el estudio del transporte de C_{60} en sólidos.²⁴

Los cálculos teóricos de dicho FE sugieren que el átomo de nitrógeno se encuentra localizado en el centro de la jaula de carbono.²⁵ Debido a la alta simetría del fullereno, la especie endoédrica posee un ambiente anisotrópico que mantiene su simetría esférica como si fuera un átomo libre, sin formar enlaces covalentes entre N-C.²⁶ Este resultado sorprendió a la comunidad científica ya que el N es sumamente reactivo, pero al ser asegurado por el C_{60} se convierte en un complejo muy estable.

Algunas investigaciones revelan que no existe transferencia de carga entre el átomo de nitrógeno y la jaula de carbono y la densidad de espín se encuentra mayormente localizada en el átomo de nitrógeno.²⁷ El cual está electrónicamente desacoplado de su entorno, debido a la interacción repulsiva con los orbitales moleculares del C_{60} los cuales causan una contracción de los orbitales 2p del nitrógeno.²⁸

Estos hallazgos permitieron el estudio de diferentes fulerenos endoedrales con nitrógeno, evaluando la posibilidad de incorporar una molécula diatómica. El $N_2@C_{60}$ fue sintetizado por Peres *et al.* bajo tratamiento en altas presiones (Figura 2.6).²⁹

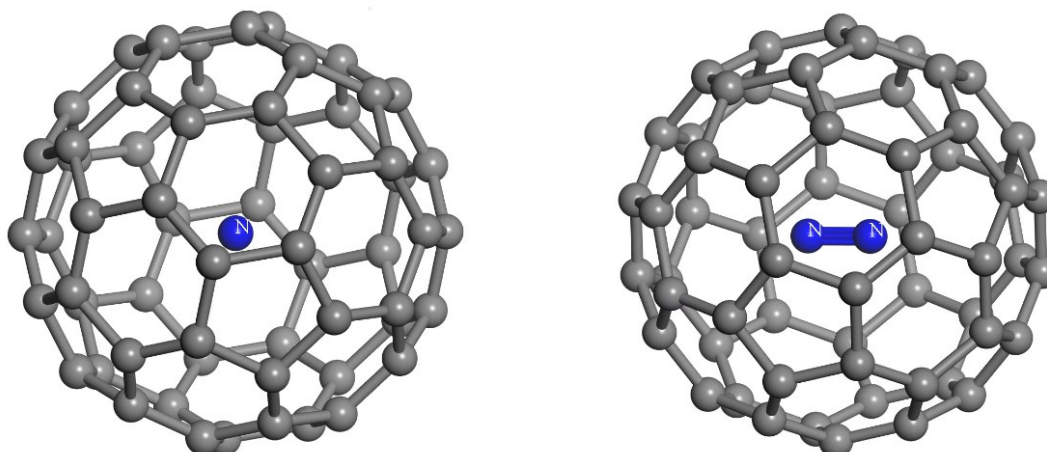


Fig 2.6 Estructura de los fulerenos endoedrales $N@C_{60}$ y $N_2@C_{60}$. Color de los átomos: gris, carbono; azul, nitrógeno.

Otro descubrimiento del mismo FE se reportó al realizar la separación cromatográfica de la implantación de iones de nitrógeno. La técnica de implantación de ion consiste en evaporar una porción de fullereno vacío en un sustrato que es bombardeado al mismo tiempo por un haz de ion intenso de una fuente iónica remota, en este caso nitrógeno (Figura 2.7).³⁰

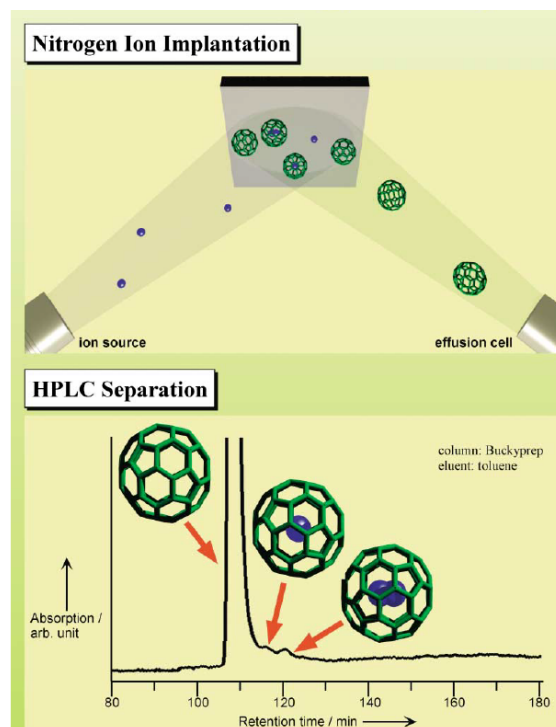


Fig 2.7 Obtención de fulerenos endoedrales con nitrógeno mediante una implantación de iones, seguida de una cromatografía HPLC para separar las jaulas producidas, tomado de [30].



Según estudios basados en la teoría de los funcionales de la densidad, la estructura de menor energía para $N_2@C_{60}$ posee la molécula de nitrógeno orientada paralelamente a un par de pentágonos del fullereno (unión 5:5). En la posición de equilibrio 5:5, la distancia más cercana entre N-C es de 3.046 Å. La molécula se mueve casi libremente por la jaula.³¹

2.1.4 $P@C_{60}$

El fullereno endoedral $P@C_{60}$ fue sintetizado por primera vez utilizando el mismo método de implantación de ion, utilizado gas fosfano para la producción de iones.³² El fósforo tiene un giro libre dentro de la jaula, aunque es posible que tenga interacción con el C_{60} a excepción de las otras especies, debido a que tiene un mayor radio atómico.³³ Además, es posible que se encuentre tanto en el centro como fuera del centro de la estructura de carbono, esto dependiendo a lo que se encuentre unido (Figura 2.8).³⁴ Su espín electrónico tiene tiempos de coherencia largos y acoplamiento dipolar magnético, los cuales pueden ser modificados.³⁵

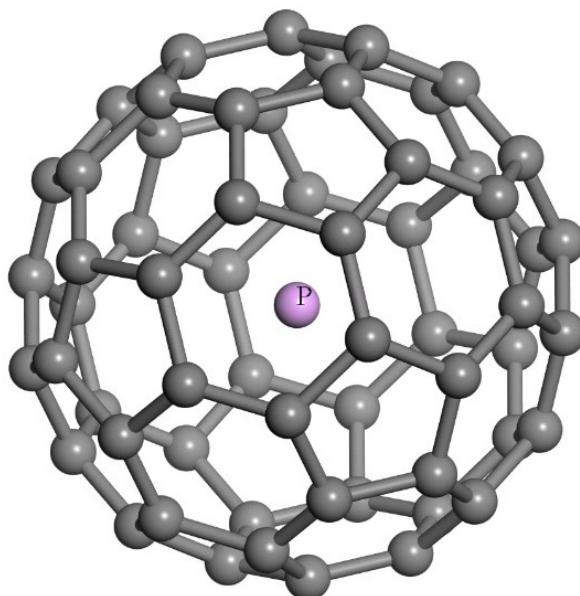


Fig 2.8 Estructura del fullereno endoedral $P@C_{60}$. Color de los átomos: gris, carbono; rosa, fósforo.



2.1.5 CO@C₆₀

El presente trabajo también se encuentra dedicado a los fullerenos endoedrales que contienen moléculas heteronucleares pequeñas tales como el monóxido de carbono.

Peres *et al.* sintetizaron por primera vez CO@C₆₀ bajo condiciones de alta presión y temperatura, caracterizándolo mediante espectrometría de masas.²⁹ Según algunos estudios DFT, la molécula endoedral está orientada apuntando hacia los centros de un par de pentágonos paralelos (Figura 2.9). Además, haciendo el análisis de población de Mulliken se encontró una cierta transferencia de carga de CO hacia el C₆₀.³⁶

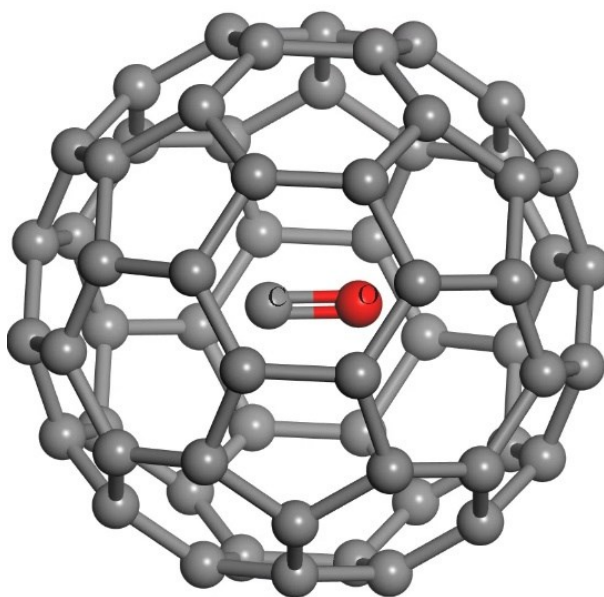


Fig 2.9 Estructura del fulereno endoedral CO@C₆₀. Color de los átomos: gris, carbono; rojo, oxígeno.

Para especies del mismo tamaño como N₂ y CO, existe una diferencia de alrededor de 1.2 kcal/mol en la energía total aparente. Además, el monóxido de carbono tiene una distribución simétrica de la densidad electrónica, lo que causa una fuerte interacción con la jaula de carbono. Por lo tanto, genera una redistribución de cargas en la jaula, incluso mayor a la causada por los complejos de N₂@C₆₀. Los términos de dispersión-intercambio contribuyen a este efecto, dando un incremento en la energía de estabilización neta.³⁷



Según la propuesta de Cioslowski y Nanayakkara, para las moléculas polares que puede contener el fullereno, su rotación libre (en cierta medida) depende de la interacción dipolo-dipolo inducido que puede existir.³⁸

2.1.5 $H_2O@C_{60}$

La molécula de agua es la especie química más estudiada en el mundo, tiene diversas propiedades como su alta constante dieléctrica y su habilidad de actuar como ácido y base que origina enlaces de hidrógeno. Se realizaron estudios de los cúmulos de agua dentro de nanoestructuras de carbono,³⁹ los cuales se encuentran confinados mediante un ambiente hidrofóbico en el interior del espacio⁴⁰ o en una jaula de coordinación autoensamblada.⁴¹ Tener una sola molécula de agua sin algún enlace de hidrógeno con otra molécula orgánica o coordinada con algún metal es un comportamiento inusitado.⁴²

El interior del C_{60} el cual tiene un diámetro de 3.7 Å, es ideal para atrapar una molécula de agua (Figura 2.10). El método de síntesis más efectivo para lograr la encapsulación es la antes mencionada cirugía molecular, en la cual se abre un C_{60} vacío y se inserta la pequeña molécula.⁴³ Para aplicar este método se necesita el desarrollo de síntesis para crear fulerenos de jaula abierta con una abertura lo suficientemente grande para que la molécula pueda ingresar en la cavidad.⁴⁴

Los fulerenos con grandes aberturas para insertar H_2O se encuentran reportados en la literatura, en donde la especie endoedral está en un equilibrio con moléculas de agua en su exterior existiendo en el sistema en grandes cantidades.^{45,46}

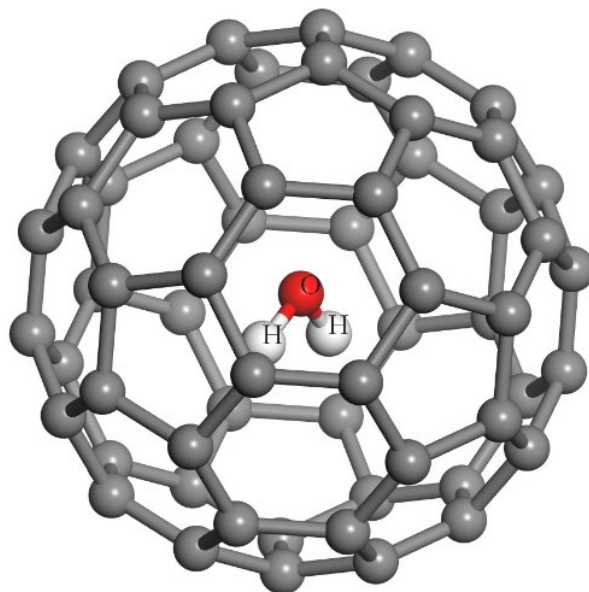


Fig 2.10 Estructura del fullereno endoedra $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Color de los átomos: gris, carbono; blanco, hidrógeno; rojo, oxígeno.

Kurotobi y Murata lograron encapsular una sola molécula de agua abriendo suficientemente la nanoestructura para lograr su objetivo y después cerrarla empleando una serie de reacciones orgánicas en altas presiones.⁴⁷ Posteriormente se caracterizó por medio de un análisis de difracción de rayos X de un solo cristal sin alguna molécula solvatada, en donde se encontró un desorden severo en la orientación de la jaula aun en bajas temperaturas.

Tal problema fue solucionando, utilizando complejos con derivados de porfirinas con níquel (II), en donde se observa que el átomo de oxígeno de H_2O está localizado en el centro de la jaula, tal como en $\text{H}_2@\text{C}_{60}$. La posición del átomo de hidrógeno fue refinada experimentalmente y los enlaces O-H fueron encontrados directamente hacía los átomos de Ni a través del C_{60} . La comparación de longitud y ángulos de enlace entre el complejo de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ con porfirina y su análogo con fullereno vacío revelan que la molécula de agua encapsulada no afecta la estructura en el exterior de la esfera de carbono (Figura 2.11). Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se probó que H_2O es electroquímicamente estable bajo condiciones hidrofóbicas al estar protegida por C_{60} . Una de las propiedades características de una molécula de agua es su alto momento dipolar, mientras que el C_{60} vacío con simetría I_h no tiene dipolo. Se realizaron cálculos DFT prediciendo que el momento



dipolar de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ es 2.03 Debye, con lo cual se demostró que la EE se encuentra en el centro de la jaula.

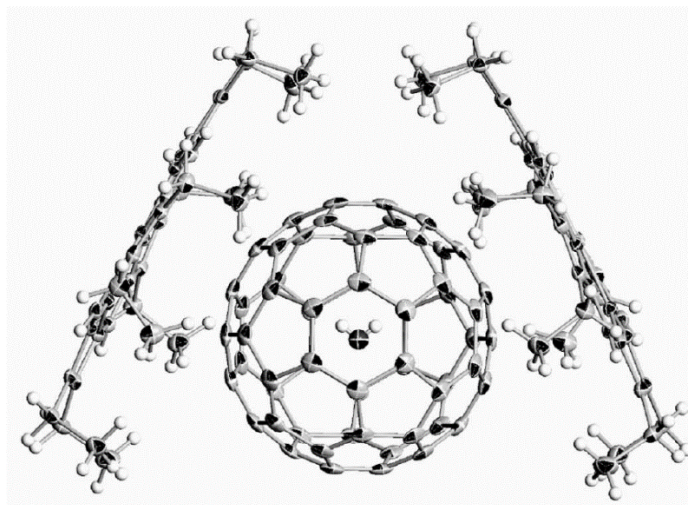


Fig 2.11 Estructura de Rayos X del complejo molecular $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60} \cdot (\text{NiOEP})_2$, tomado de [47].

Se contempla que el acoplamiento del dipolo eléctrico podría permitir el fenómeno de ferroelectricidad. La pérdida de simetría icosaédrica del C_{60} puede ser fundamental para entender propiedades físicas de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$, unas de las más notables son las potenciales propiedades dieléctricas relacionadas con el momento dipolo eléctrico del H_2O y las interacciones entre los dipolos de las jaulas vecinas debido a la pérdida de la simetría esférica.⁴⁸

Mediante RMN de carbono-13 se comprobó que la especie endoedral rota casi libremente dentro de la esfera de carbono, lo que indica que alguna interacción que pueda existir es débil.⁴⁹ El atrapamiento de agua permite mejorar las propiedades de solvatación del fullereno, lo que por sí mismo podría emplearse para nuevas aplicaciones biomédicas.⁵⁰ Su síntesis provee un ambiente de “nanolaboratorio” en el cual un rotor cuántico puede ser investigado empleando diferentes formas de espectroscopia, tales como la espectroscopia infrarroja lejana, la dispersión inelástica de neutrones y la espectroscopia de terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS).⁵¹ Este FE también es conocido como fullereno mojado o C_{60} polar.



Otro grupo de investigación llevó a cabo estudios computacionales de este FE mediante DFT, los cuales indican que hay cierta transferencia de carga de la especie endoedral a la jaula. Al optimizar la geometría, la distancia entre uno de los átomos de H del agua y el átomo de carbono más cercano se encuentra entre 2.65 y 2.73 Å, lo cual es menor que la suma de los radios de van der Waals de los dos átomos (utilizando el radio 1.09 Å del H y 1.70 Å del C dando un total de 2.79 Å)⁵² y los ángulos diedros O-H...C son diferentes a 180°, tal evidencia sugiere la presencia de interacciones no covalentes dentro de la jaula H...C/O...C. Por otro lado, se encontró una elongación de los enlaces O-H en la encapsulación de agua por una reducción de las intensidades de banda infrarroja correspondientes.⁵³

El estudio de la rotación de la EE dentro de la esfera muestra que, al disminuir la temperatura hasta 273 K, ocurre un cambio de fase en el agua que está en el exterior mientras, que la encapsulada en el C₆₀ sigue rotando libremente incluso a 100 K, lo cual identifica este proceso como independiente de la temperatura. Este resultado contrasta con el comportamiento del agua confinada en otras estructuras nanométricas, tales como los nanotubos de carbono, en donde se observan moléculas de H₂O agregadas formando hielo en temperaturas similares.⁵⁴

2.1.6 Sc₃N@C₈₀

El C₆₀ es el fullereno más estable hasta hoy,⁵⁵ aunque se ha encontrado que no todos los fulerenos altamente simétricos presentan alta estabilidad.⁵⁶ El C₈₀ tiene 7 isómeros, siendo el más inestable I_h.^{57,58} Uno de los FE pioneros en el estudio de los fulerenos metálicos fue La@C₈₂,⁵⁹ en el cual tres electrones son transferidos del lantano a la jaula. Este tipo de transferencia de carga abrió la posibilidad de estabilizar I_h-C₈₀.

En 1995 se logró obtener el primer FE basado en C₈₀, el fullereno La₂@C₈₀ fue aislado y estudiado teóricamente evidenciando que tenía una simetría I_h.⁶⁰ Esta estructura está compuesta por 12 pentágonos y 30 hexágonos, su inestabilidad es causada por su estructura



de capa abierta, aunque si se encapsulan diversos átomos metálicos o clústers para sostener los electrones desapareados, se forma una estructura estable de capa cerrada.⁶¹

La abundancia de C_{60} es atribuida a la regla del pentágono aislado (IPR en inglés), la cual requiere que cada uno de los pentágonos se encuentren exclusivamente rodeados de hexágonos. Los vértices de los pentágonos que los componen están unidos a otro pentágono por un enlace, tienen una unidad piracileno que sitúa dos pentágonos tan cerca como sea posible, aunque evita su contacto directo (Figura 2.12).⁶² El I_h-C_{80} también cumple la regla IPR, aunque los pentágonos se encuentran aún más alejados, unidos a un átomo de carbono 6,6,6. Las numerosas unidades de piracileno en C_{60} además de su tamaño pequeño, lo hacen menos favorable para encapsular iones positivos en su interior. Existen investigaciones que correlacionan la estabilidad relativa de fullereno con el número de unidades de piracileno.⁶³

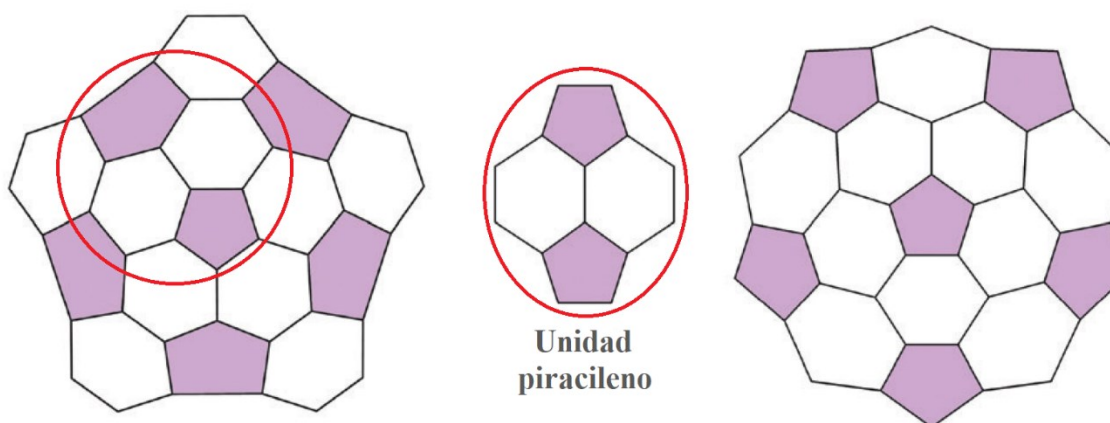


Fig. 2.12 Fragmentos básicos del C_{60} (izquierda), I_h-C_{80} (derecha) y la unidad piracileno (en medio), tomado de [58].

En 1999, fue descubierto el primer fullereno con un clúster metal nitruro $Sc_3N@C_{80}$ por Stevenson, caracterizado por difracción de rayos X y espectroscopia ^{13}C RMN.⁶⁴ En la unidad Sc_3N , los átomos de escandio fueron encontrados en un triángulo equilátero con un átomo de carbono en el centro de un clúster planar, la especie endoedra es capaz de rotar libremente. La jaula tiene un radio de 4.11 Å y la distancia promedio de enlaces C-C es 1.43-1.45 Å (Figura 2.13).⁶⁵



$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ es el tercer fullereno más abundante después de C_{60} y C_{70} , porque es el único de tamaño mediano que carece de alguna unidad piracileno. En la especie endoedral cada átomo de escandio tiene electrones $3d$, que son transferidos al átomo de nitrógeno provocando un enlace fuerte Sc-N, dejando 6 electrones que son donados a los orbitales desocupados de menor energía del C_{80} con lo que se estabiliza la jaula.⁶⁶

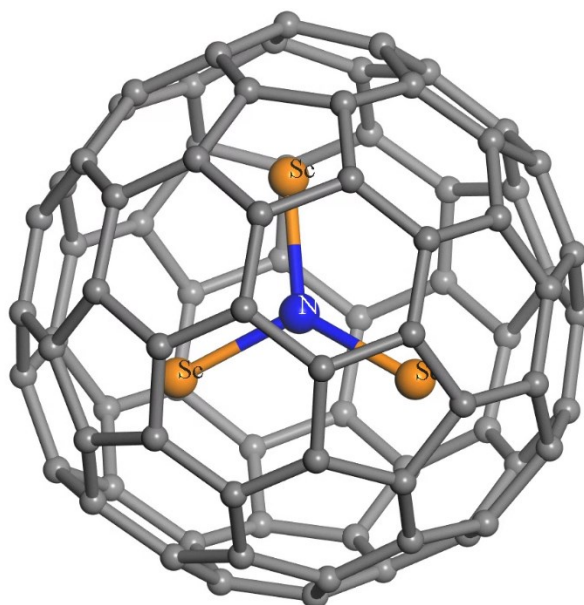


Fig 2.13 Estructura del fullereno endoedral $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$. Color de los átomos: gris, carbono; blanco, hidrógeno; azul, nitrógeno; naranja, escandio.

Su alta afinidad electrónica sugiere una estructura tipo iónica, en donde los cationes metálicos pueden ser estabilizados por la carga negativa de las jaulas de carbono. La valencia electrónica del metal puede ser transferida a la nanoestructura de carbono. De acuerdo con la literatura, la distribución espacial del potencial electrostático tiene grandes valores negativos dentro de las jaulas cargadas negativamente.⁶⁷ Los orbitales frontera son descritos como orbitales moleculares del fullereno con electrones adicionales cedidos por el metal.⁶⁸ En muchos casos, los orbitales no pueden atribuirse al enlace metal-jaula, el tipo de interacción ocurre a través de un traslape de varios orbitales π del fullereno con los orbitales nd de los átomos metálicos. Una de las consecuencias de este tipo de enlace es una separación de carga de espín encontrada en los aniones radicales de las especies endoedrales con el orbital LUMO localizado en el metal.⁶⁹



2.2 Ftalocianinas

Desde el descubrimiento de la molécula de ftalocianina en 1907 por Brown y Tcheriac,⁷⁰ se han realizado diversos estudios sobre su síntesis y funcionalización para modificar sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas. Son utilizadas comúnmente como pigmentos, colorantes y modelos de especies biológicas importantes: porfirina, hemoglobina y clorofila.

Existe un gran interés para ser aprovechadas en dispositivos optoelectrónicos⁷¹ y celdas solares.⁷² Sus propiedades catalíticas han sido estudiadas, como la catálisis redox para aplicaciones en celdas de combustible.⁷³ Tienden a ser semiconductoras y pueden emplearse en transistores con efecto de campo.⁷⁴

Las ftalocianinas consisten en cuatro grupos isoindol conectados por átomos de nitrógeno en una estructura cíclica plana. Un átomo metálico puede estar unido al centro del anillo la cual es llamada ftalocianina metálica (MPc) o sin coordinar encontrándose dos átomos de hidrógeno centrales, llamada ftalocianina de base libre (H₂Pc) (Figura 2.14).

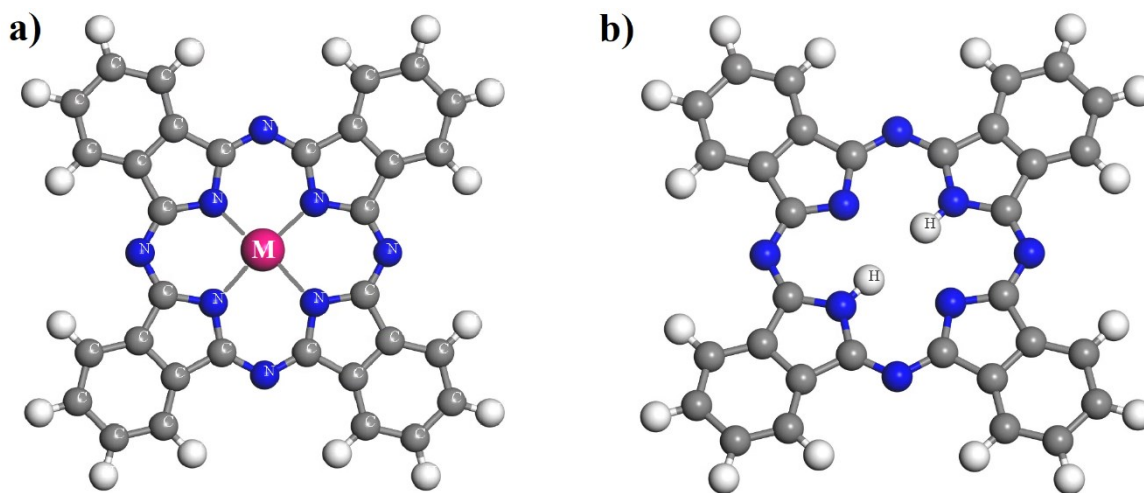


Fig 2.14 a) Estructura general de la ftalocianina metálica (MPc) y b) de base libre (H₂Pc)

El sistema π conjugado tiene 18 electrones que permiten bandas de absorción intensas en el espectro visible, conocida como banda Q, que puede ser atribuida a la transición π - π^* permitida del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y hacia el orbital desocupado de menor energía (LUMO). Esta absorción se puede modificar tanto por la química de



coordinación como por las propiedades redox del metal presente en la cavidad central y por el número/tipo de sustituyentes en la periferia del macrociclo.⁷⁵

Los elementos desde el grupo I_A hasta el V_B pueden combinarse con el anillo de Pc, por lo que son conocidas más de 70 diferentes moléculas de ftalocianinas diferentes. Las MPC tienen una geometría cuadrada plana D_{4h} y la de base libre D_{2h} . El enlace metal-nitrógeno en muchos casos tiene una distancia entre 1.8 y 2.0 Å y los metales de Pc tienen un radio iónico en el orden de 0.7-0.8 Å que son capaces de formar complejos en el mismo plano. Los complejos formados tendrán una geometría tetragonal (No. de coordinación 6) o piramidal cuadrada (No. de Coordinación 5).⁷⁶

Los cinco orbitales $3d$ de los metales de transición se dividen por el campo ligante considerando solo la simetría tetragonal de la molécula D_{4h} : $b_{2g}(d_{xy})$, $a_{1g}(d_z^2)$, $1e_g(d_{xy,yz})$, $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$. Los orbitales $3d_{x^2-y^2}$ están en un estado de mayor energía que el resto (Figura 2.15).⁷⁷

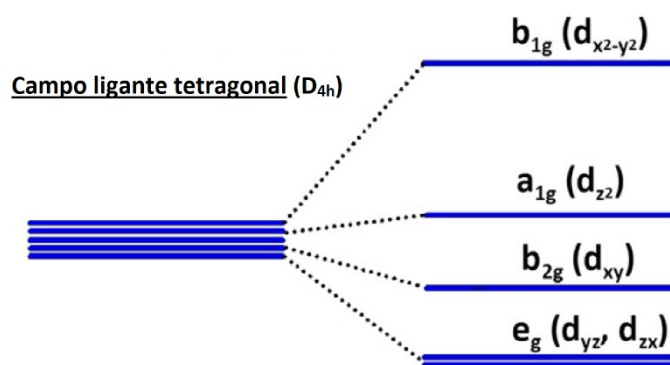


Fig 2.15 Desdoblamiento de los orbitales $3d$ en un ligante tetragonal, tomado de [78].

La distribución de cargas de los macrociclos mediante el análisis de población de Mulliken fue estudiada, en teoría la carga formal del metal es +2, se calculó la carga atómica efectiva resultando de 0.5 a 0.9 e . Esta diferencia sugiere que la unión entre M y Pc no es puramente iónica, sino significativamente covalente. Estas cargas positivas disminuyen de Fe a Ni, como es esperado de acuerdo con sus electronegatividades, pero la variación es menor. Mientras que la baja electronegatividad de Zn resulta en una gran carga positiva. La



electronegatividad de uno de los nitrógenos complejantes permite cierta acumulación de carga, la cual es sensible a la naturaleza del metal. El cambio en la distribución de cargas entre los demás átomos de N, los carbonos cercanos al núcleo y los hidrógenos dentro del sistema no se ven afectados. Por lo que se presume que los diferentes comportamientos de las cargas en las MPc son dominados por la densidad electrónica de la periferia del sistema Pc, las cuales son inducidas por el cambio en la electronegatividad del metal.⁷⁹

Las ftalocianinas son consideradas como modelos de nanomagnetos o magnetos moleculares individuales, para ello su centro metálico debe contener electrones desapareados. Diferentes iones metálicos como los metales de transición $3d$: Mn, Co o Cu resultan ser candidatos para ser magnetos moleculares con diferentes propiedades, las cuales están relacionadas con la población de electrones d en el ion metálico, así como la estructura electrónica resultante de la coordinación con un ligante.⁸⁰

Estas moléculas macrocíclicas que contiene en su centro manganeso (MnPc) es una de las más interesantes debido a sus propiedades magnéticas y electrónicas,^{81,82} tiene capa abierta d^5 y está caracterizada por un espín $S = 3/2$ del átomo central.⁸³ Además, cuenta con una de las energías de brecha prohibida más pequeña entre las MPc de metales de transición⁸⁴ y la mayor afinidad electrónica de todas las ftalocianinas.⁸⁵ Por su parte, FePc es d^6 con una configuración de capa cerrada $S = 1$ ($^1A_{1g}$).⁸⁶ El macrociclo siguiente de acuerdo con la tabla periódica es la ftalocianina que tiene como centro metálico cobalto (CoPc), que tiene una configuración de capa abierta $3d^7$, el Co tiene un electrón más que el Fe, presenta un estado basal $S = 1/2$ ($^2A_{1g}$) con un hueco individual a_{1g} (d_{z^2}). Su orbital d_{z^2} está medio lleno muy cercano a HOMO.⁸⁷ La molécula NiPc tiene los orbitales $3d$ del metal más bajos en energía cuando son comparados con Fe y Co, es d^8 con una configuración de capa cerrada $S = 0$ ($^1A_{1g}$). Los orbitales $3d$ continúan disminuyendo en energía de Co a Ni.⁸⁸ Con un ion níquel d^9 en NiPc, existe un hueco individual en el estado b_{1g} ($d_{x^2-y^2}$), resultando como un estado doblete $S = 1/2$ ($^2B_{1g}$).⁸⁹ Y cuando el metal es zinc, la capa $3d$ está llena y lo suficientemente profunda para formar orbitales moleculares puros. Esta Pc exhibe una gran brecha entre HOMO y LUMO.⁹⁰ En esencia, las propiedades electrónicas reflejan el comportamiento de estos electrones $3d$. Se ha mostrado que es posible controlar la polarización de espín de las



moléculas de MPc de capa abierta por coordinación química de ligandos en el metal central.⁹¹ Lo cual no solo serviría para conocer la configuración electrónica exacta del metal $3d$ si no que daría un panorama de las aplicaciones en la espintrónica, porque abre la posibilidad de ajustar la orientación de la anisotropía magnética de Pc. La adición o remoción de los ligantes puede ser usado para modular la dirección de magnetización,⁹² porque el orbital más alto ocupado y el más bajo desocupado brinda una gran contribución a la anisotropía, entendiendo la manera en la cual los estados del metal son poblados.⁹³

Por otro lado, diversos grupos de investigación han explorado la química supramolecular buscando crear nuevos materiales basados en el ensamblaje de moléculas en estados organizados.⁹⁴ La formación de estos sistemas está basada en las propiedades de cada componente como su forma, tamaño, polarizabilidad y la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno o apilamientos aromáticos π .⁹⁵ La fuerza de enlace no covalente es de 1 a 3 órdenes de magnitud más débil que el enlace covalente. Una de las áreas de la química supramolecular es la química anfitrión-huésped (o *host-guest* en inglés) la cual involucra la asociación de dos o más moléculas. Las ftalocianinas son empleadas como bloques de construcción de estructuras autoensambladas. Esta unidad molecular tiene altas fuerzas de atracción entre sus anillos aromáticos, también llamado interacciones de apilamiento π - π . El traslape entre los orbitales π dentro de las moléculas Pc bien organizadas pueden resultar en interesantes materiales con propiedades conductoras.⁹⁶

2.3 *Materiales Pc-fulereno*

Uno de los componentes más elegidos para elaborar arquitecturas supramoleculares basadas en Pcs son las nanoestructuras de carbono, tales como los fulerenos. Los cuales tienen la propiedad de ser electroaceptores, aunque esto no garantiza la buena eficiencia en los materiales resultantes por sí mismos. Funcionalizar los fulerenos con Pcs covalentemente o a través de interacciones supramoleculares, asegura que los nanohíbridos consecuentes aprovechen los beneficios de una molécula con una excelente captación de luz y una química versátil (por parte de la Pc) y un excepcional aceptor de electrones (jaula de carbono).⁹⁷ Los fulerenos han sido enlazados a ftalocianinas, debido a la habilidad de Pc de deslocalizar su carga sobre una superficie π esférica extendida como el C_{60} .⁹⁸



En 1995 se informó sobre el primer arreglo fullereno-Pc, en donde fueron enlazados covalentemente siguiendo diferentes estrategias sintéticas.⁹⁹ Posteriormente se sintetizaron complejos unidos covalente y no covalentemente,^{100,101} algunos exhiben transferencia electrónica fotoinducida. Uno de los aspectos interesantes de este tipo de diadas es que ambas moléculas se atraen espontáneamente, como resultado de la complejación del estado basal.¹⁰²

Las MPc han sido probadas como fotosensibilizadores para la terapia fotodinámica,¹⁰³ sus propiedades dependen fuertemente del ion metálico central. Entre los diferentes metales, el zinc da propiedades fluorescentes y de producción de oxígeno singulete.^{104,105} Los sistemas con ftalocianinas que contienen metales de transición y C₆₀ fueron investigados, concentrándose en las interacciones no covalentes tales como interacciones electrostáticas, interacciones de polarización, interacciones π - π , interacciones d- π , entre otras (Figura 2.16).^{106,107,108}

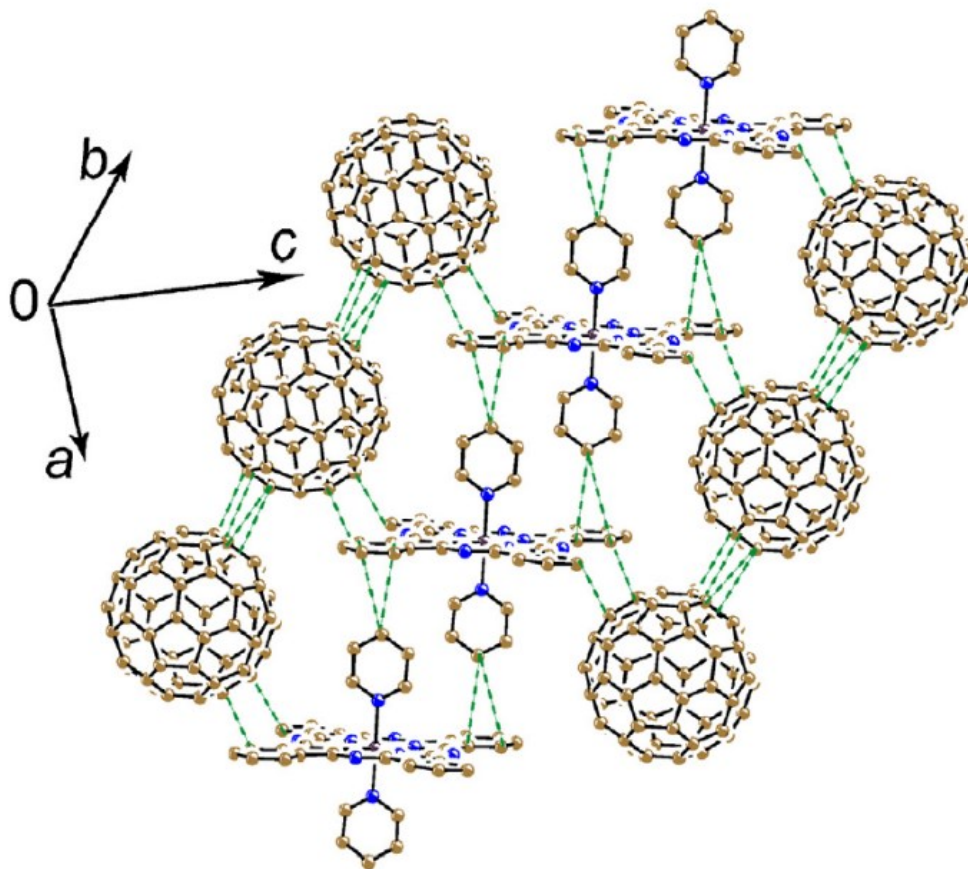


Fig. 2.16 Estructura cristalina de un arreglo formado por un derivado de FePc y C₆₀, unido por las interacciones no covalentes de sus componentes, tomado de [108].



Estas diadas podrían ser empleadas en el diseño y fabricación de sistemas de fotosíntesis artificial, que son capaces de convertir la luz en otras fuentes de energía.¹⁰⁹ Algunos estudios enfocan su atención en producir celdas solares con este tipo de nanohíbridos (Figura 2.17), encontrando buena eficiencia al cambiar el centro metálico de MPc^{110,111} y también empleando la ftalocianina de base libre.^{112,113}

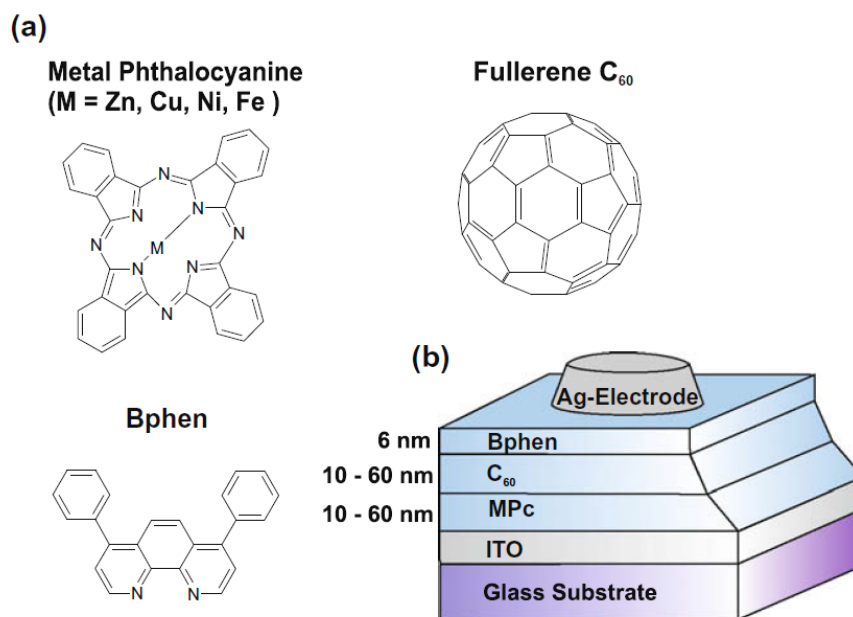


Fig 2.17 a) Estructura química de los materiales usados en una celda solar con una heterounión bicapa, b) Estructura esquemática del dispositivo de la celda solar, tomado de [110].

Se investigaron capas binarias moleculares de sistemas C₆₀ y ftalocianina de cobre depositados en un sustrato de oro Au(111) mediante microscopia de efecto túnel, en donde se encontró un arreglo ordenado de ambas moléculas coexistiendo simultáneamente. Los macrociclos son decorados por jaulas de carbono, los cuales indican una cierta interacción de van der Waals entre las moléculas. Se observa un arreglo hexagonal para la nanoestructura de carbono y un arreglo cuadrático para CuPc, formando islas de agregados de cada molécula separados por dominios (Figura 2.18a). Un comportamiento peculiar ha sido observado en el arreglo hexagonal del fullereno, ya que se encuentran moléculas individuales de CuPc absorbidas en este dominio (Figura 2.18b).¹¹⁴

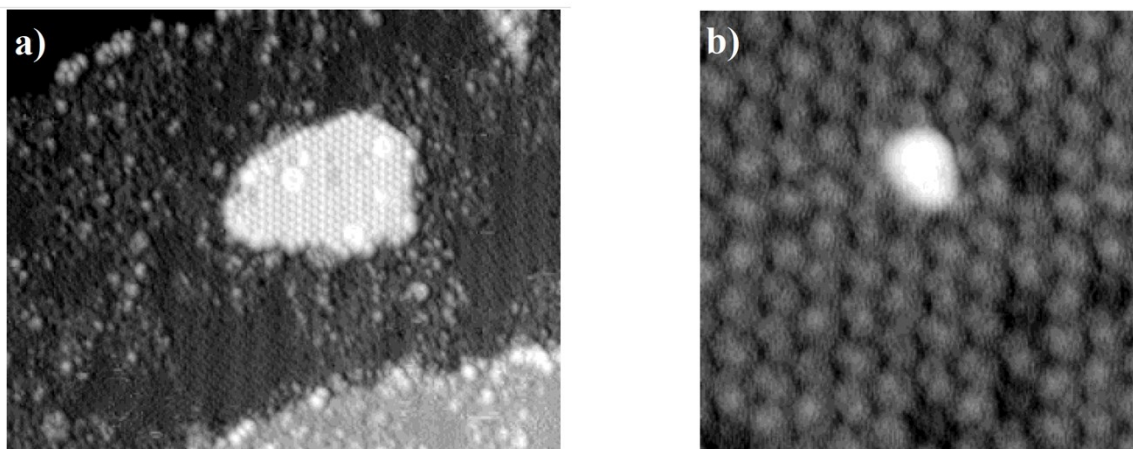


Fig 2.18 Micrografía de a) Mezcla de capas de C_{60} y CuPc por las preparaciones ligeramente diferentes, el límite del dominio de CuPc (parte posterior derecha) es decorada por moléculas de C_{60} , en la parte superior de las islas de C_{60} se encuentran moléculas de CuPc, b) Molécula de CuPc individual en la capa de C_{60} , tomado de [114].

En la literatura existen reportes del estudio teórico de sistemas Pc- C_{60} vacío utilizando la serie $3d$ de los metales de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) mediante DFT, en donde algunos de los metales son capaces de formar un enlace de coordinación entre el metal de transición y uno de los átomos de carbono de la jaula (Mn, Fe). Además, se observa una cierta distorsión de la ftalocianina en diferente grado dependiendo del átomo metálico del macrociclo, así como una localización específica de los orbitales HOMO-LUMO para cada complejo.¹¹⁵ Otro estudio emplea la esfera I_h-C_{80} vacía y las ftalocianinas antes mencionadas, los complejos presentan algunas diferencias comparado con los resultados con C_{60} , como la localización de los orbitales frontera y los valores correspondientes a la brecha HOMO-LUMO. Dicho estudio solo puede ser utilizado como modelo debido a que el I_h-C_{80} no ha sido aislado.¹¹⁶

Con lo anterior, se deduce que incorporar especies endoedrales a las jaulas de carbono podría optimizar la interacción con la ftalocianina coordinada y mejorar sus propiedades para su consecuente aplicación.



2.4 Aplicaciones de nanohíbridos Pc-fulerenos endoedrales

Los FEnM de capa abierta aprovechan sus propiedades de espín para ser aplicados como *qubit*, en donde se espera una alta eficiencia en el procesamiento de información. En las computadoras clásicas, se utiliza como unidad fundamental de almacenamiento y manipulación de la información el *bit*, cuya estructura está basada en dos valores $\{0,1\}$. Las computadoras cuánticas tienen como unidad básica de almacenamiento el *qubit*, que es un sistema físico con un comportamiento explicado con las leyes de la mecánica cuántica.¹¹⁷

Es posible que estos *qubits* sean direccionados por sus diferentes frecuencias de resonancia. Las especies endoedrales idénticas son direccionadas localmente por la aplicación de un gradiente de campo magnético a lo largo de la cadena de espín. Lo cual es conseguido situando la cadena perpendicularmente entre dos alambres. Una corriente I que fluye en la misma dirección a través de los alambres produce un gradiente de campo magnético B_g , cambiando la frecuencia de resonancia de cada espín en una cantidad diferente (Figura 2.19).¹¹⁸

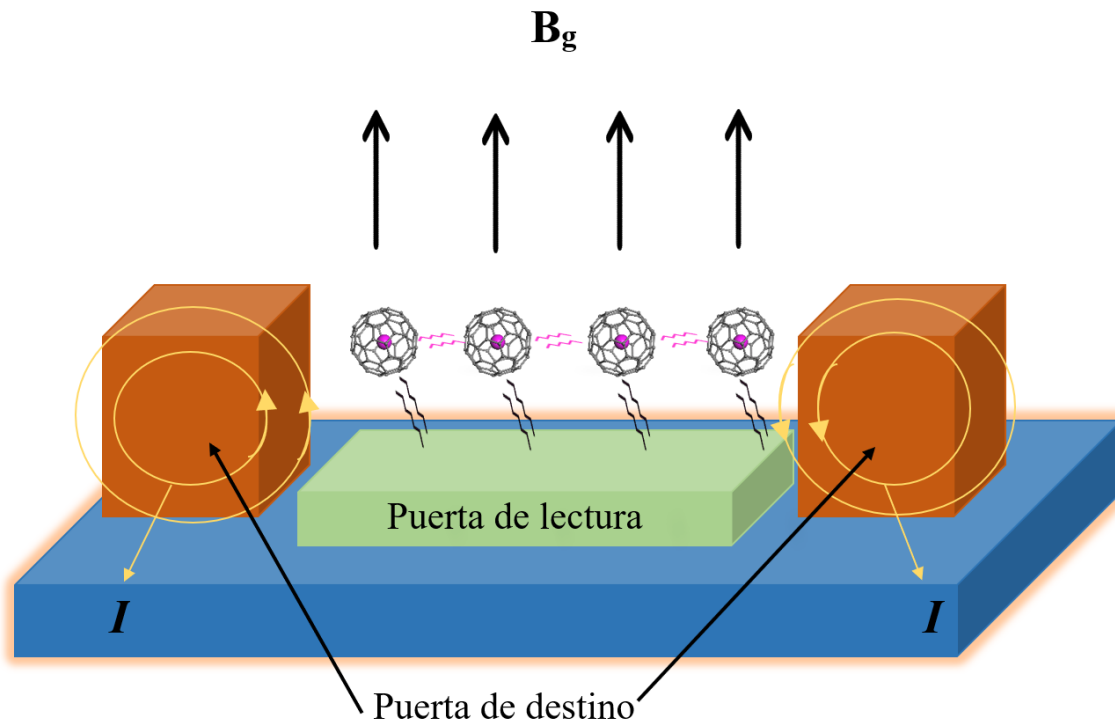


Fig 2.19 Representación de los *qubits* en una computadora cuántica de estado sólido basada en fulerenos endoedrales. El campo magnético producido por la corriente a través de un par de alambres de tamaño micrométrico se indica en círculos. Dependiendo de la dirección de corriente, se puede producir un gradiente de campo magnético a lo largo de la cadena de fulereno lineal (dirección x), desplazando así localmente la frecuencia de resonancia del espín endoédrico.¹¹⁷ Se pueden usar diferentes tipos de EE para reducir la fuerza de gradiente requerida.



Los complejos supramoleculares de FE que tienen propiedades paramagnéticas con compuestos macrocíclicos son potenciales bloques de construcción para el procesamiento de información cuántica, para lo cual es necesario un acoplamiento dipolar ajustable.

Se encuentran reportadas diadas $N@C_{60}$ con derivados de CuPc unidas covalentemente, en donde se logró ajustar el acoplamiento dipolar entre el espín del fullereno y el de CuPc. Encontrándose dos formas para ajustar este acoplamiento: cambiando el grupo que une a estos dos componentes y ajustando la concentración de la solución (Figura 2.20).¹¹⁹

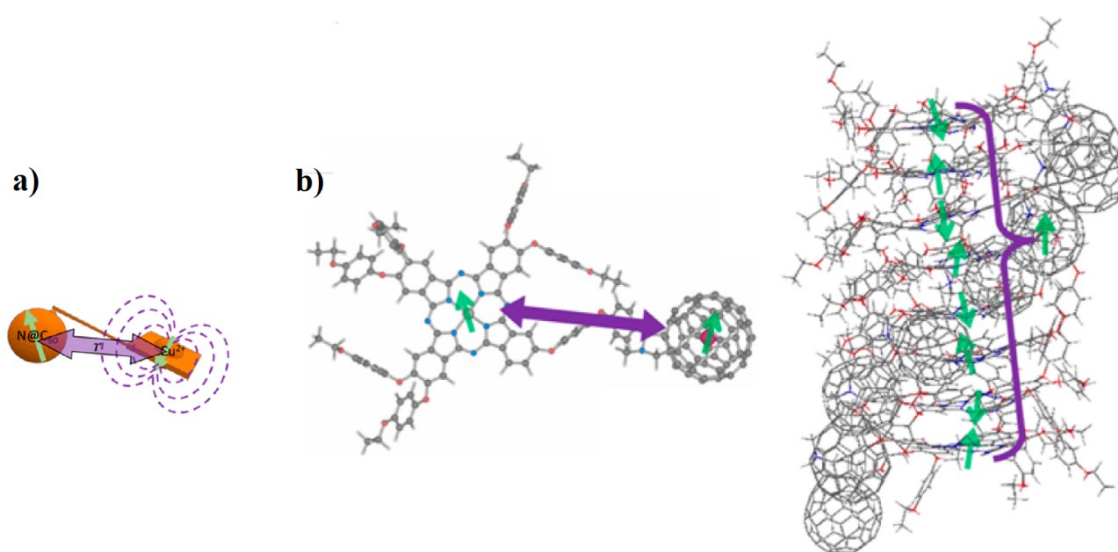


Fig 2.20 a) Esquema del acoplamiento dipolar como dependencia de la separación del espín, b) Diferentes fuerzas de acoplamiento dipolar experimentadas por el espín del nitrógeno en las nanoestructuras agregadas y no agregadas. Las flechas verdes indican el espín de la molécula de capa abierta y las flechas moradas las especies que están sufriendo el acoplamiento, tomado de [119].

En otro estudio fueron analizados complejos de porfirina de zinc con $Sc_3N@C_{80}$ ($ZnTPP+Sc_3N@C_{80}$) para ser empleados en sistemas de fotosíntesis artificial, la porfirina tiene una estructura muy similar a las Pcs, por lo que comparte algunas de sus propiedades más importantes.¹²⁰ La interacción de estos complejos está dada por fuerzas de van der Waals (Figura 2.21a), el análisis de los orbitales muestra una pequeña transferencia de carga del macrociclo al fullereno y la orientación de Sc_3N afecta la transferencia de carga.



El C_{80} es más grande que el [60]-fulereno por lo que las interacciones entre un sistema conjugado plano y el primer fullereno son más fuertes. Se encontró que la distancia promedio entre la porfirina y el fullereno es de 3.0 Å. La brecha HOMO-LUMO es de 1.44 eV y la distribución de los orbitales frontera HOMO se localizan en la porfirina y LUMO en la esfera de carbono, con lo cual se sugiere una transferencia de carga en estos complejos (Figura 2.21b). De acuerdo con el análisis de población de Mulliken, la acumulación de carga del fullereno se encontró en la parte superior, en donde está el átomo de Zn.

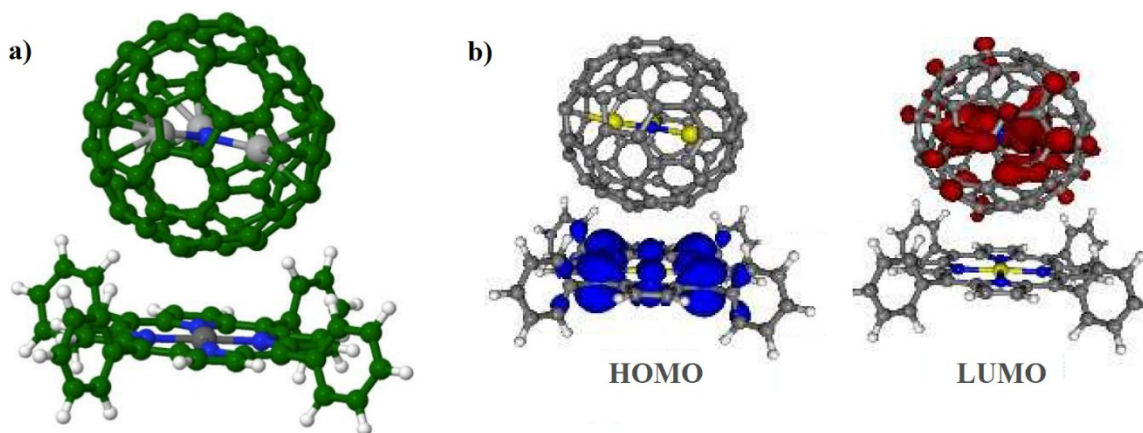


Fig 2.21 a) Estructura optimizada de ZnTPP+Sc₃N@C₈₀, b) Orbitales HOMO-LUMO del complejo, tomado de [120].

2.5 *Química computacional*

La química computacional es una rama de la química que emplea métodos matemáticos para el cálculo de propiedades o para la simulación del comportamiento molecular, implicando la planificación de síntesis, la búsqueda de base de datos, entre otras.¹²¹

Uno de los principales métodos utilizados en química computacional para estructura y propiedades electrónicas es el de DFT,¹²² que propone resolver los problemas de estructura electrónica utilizando una variable fundamental, que es la densidad de carga electrónica, basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn.¹²³ Los cuales establecen que para las moléculas con un estado basal no degenerado, la energía molecular en estado basal, la función de onda y otras propiedades electrónicas estarán determinadas por la densidad



electrónica $\rho_0(x, y, z)$, por lo tanto, la energía del estado basal E_0 es funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

La función de onda electrónica del estado fundamental ψ_0 de una molécula de n electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2)$$

La cantidad $v(\mathbf{r}_i)$ energía potencial de la interacción entre el electrón i y los núcleos depende de las coordenadas x, y, z del electrón i y de las coordenadas nucleares. Después de establecer el potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$ y el número de electrones, se determina la función de onda electrónica y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica.¹²⁴

El Hamiltoniano puramente electrónico es la suma de los términos de energía cinética, electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón: $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$. Cada uno de los promedios de esta ecuación es una propiedad molecular determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, que a su vez se determina por $\rho_0(\mathbf{r})$. Por lo tanto, cada uno de los promedios es un funcional de ρ_0 :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (3)$$

Para emplear lo anterior de forma práctica se emplea una aproximación desarrollada por Kohn y Sham.¹²⁵ Este método representa la densidad como una combinación lineal de los productos internos de las funciones espín-orbital y de la energía del funcional. Se toma en cuenta una contribución llamada energía de correlación-intercambio, que incluye las interacciones de intercambio del electrón, así como la contribución de repulsión electrón-electrón.

$$E_{ci} \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (4)$$



El paso determinante para tener un cálculo preciso de propiedades moleculares basado en estos teoremas es poseer una aproximación óptima de E_{ci} por lo que se han establecido ciertos procedimientos para lograr dicho objetivo, tales como la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA).¹²⁶

Dentro de estas aproximaciones, la más utilizada es la de GGA, la expansión convencional de gradientes de la densidad no proporciona correcciones satisfactorias para aproximaciones de densidad local y el inconveniente general es que dentro de los funcionales se incluyen algunos que no pueden describir correlaciones electrónicas a largo alcance que son responsables de las energías dispersivas (por ejemplo, las fuerzas de London).¹²⁷ Una omisión en la dispersión, puede resultar en energías de unión y geometrías erróneas; el origen de estas dificultades se atribuye a una cancelación incorrecta de la interacción del electrón consigo mismo.¹²⁸ Entre los funcionales de intercambio corregidos se encuentran PW86 y B88.

Existen diversas aproximaciones para los funcionales de intercambio-correlación con GGA, algunos de los funcionales más comúnmente utilizados son los de Lee-Yang-Parr (LYP),¹²⁹ Perdew-Wang (PW91)¹³⁰ y Becke (B96).¹³¹ Los funcionales híbridos de intercambio-correlación fusionan los funcionales de intercambio y correlación modificados por el gradiente empleando diferentes expresiones. Uno de ellos y el primero en su tipo es B3LYP,¹³² el cual es el más utilizado en todos los cálculos computacionales. Este funcional utiliza tres parámetros: a) la relación de las conexiones adiabáticas entre el intercambio Hartree-Fock y el intercambio del funcional LDA, b) correspondencia entre el funcional de correlación LYP-GGA y el funcional de correlación LDA local y c) la combinación entre el término GGA del funcional de intercambio B88. La mezcla del intercambio Hartree-Fock, tiene la intención de complementar las interacciones insuficientes en el funcional LDA, el cual, causa una sobreestimación de las energías de enlace, con un remplazo parcial de estos funcionales con HF.



El funcional de intercambio PW91 es producto de la reformulación del funcional de intercambio B88. Este funcional contiene un término adicional y cuatro parámetros para satisfacer las condiciones fundamentales. Los parámetros que satisfacen dichas condiciones son llamados constantes fundamentales y se consideran intrínsecamente diferentes de los parámetros semiempíricos, a pesar de que no están incluidos en las constantes físicas universales tales como la constante de Planck. Este funcional produce una energía de intercambio cercana a cero, lo cual causa problemas en el cálculo de propiedades.

Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)¹³³ propusieron un funcional que simplifica el funcional de intercambio PW91, restringiendo las condiciones fundamentales aplicadas a las más significativas y sólo usando dos constantes fundamentales, lo cual lo hace mejor y más simple. Aunque, este funcional solo contiene efectos de intercambio debido al uso de los gradientes de alta o baja densidad limitando las condiciones mencionadas. Ya que esta condición límite también es inconsistente con la condición uniforme de escala de coordenadas, este funcional tiene una forma inusual para superar esta inconsistencia.¹³⁴

Algunos sistemas del tipo macrociclo-fulereno similares a los planteados en el presente trabajo se han propuesto anteriormente, aunque su caracterización experimental resulta una tarea desafiante, por lo que se emplea la química computacional para obtener información adicional de las propiedades electrónicas, así como el grado de relación entre sus componentes. Las herramientas computacionales empleadas para el estudio de la interacción de estos complejos abarcan desde cálculos semiempíricos (PM3)¹³⁵ hasta DFT.^{136,137} La elección del método computacional es crucial para describir la estructura electrónica, sobre todo cuando se involucran interacciones no covalentes, donde dominan las interacciones de van der Waals. Se han estudiado complejos fullereno-Pc con el funcional B3LYP, sin embargo, este es ineficiente para la descripción de interacciones no covalentes.^{138,139}



Capítulo

3

3. Hipótesis

Los átomos o moléculas contenidas dentro de la jaula de carbono (H, H₂, He, He₂, N, N₂, P, CO, H₂O y Sc₃N) tendrán un efecto en la interacción de los fullerenos con las ftalocianinas de base libre y metálicas (Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). Lo cual se verá reflejado en sus parámetros tales como un cambio en la geometría, la disminución de la brecha HOMO-LUMO y un espín característico para los componentes de capa abierta. Con una posible transferencia de carga de la ftalocianina a los fullerenos endoedrales.



Capítulo

4

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

- ✓ Llevar a cabo el análisis teórico de la interacción entre ftalocianinas de base libre y con metales de transición (II) $3d$ y fullerenos endoedrales: $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$, $He@C_{60}$, $He_2@C_{60}$, $N@C_{60}$, $N_2@C_{60}$, $P@C_{60}$, $CO@C_{60}$, $H_2O@C_{60}$ y $Sc_3N@I_h-C_{80}$

4.2 Objetivos específicos

- ✓ Realizar cálculos de estructura electrónica para la obtención de las geometrías de mínima energía en todos los sistemas



- ✓ Realizar un análisis geométrico para determinar patrones de coordinación, distancias entre átomos cercanos y ángulos de ftalocianina en cada diada con el fin de establecer las interacciones entre ellos

- ✓ A partir de las estructuras optimizadas analizar las energías de formación y la brecha HOMO-LUMO determinando la estabilidad de los complejos

- ✓ Obtener gráficos del potencial electrostático y obtener los valores del análisis de población de Mulliken para conocer el comportamiento de la carga y su transferencia en la interacción entre el macrociclo y el fullereno

- ✓ Obtener gráficos de la distribución de los orbitales HOMO-LUMO y de la densidad de espín para estudiar la densidad electrónica en los sistemas



Capítulo

5

5. Metodología

La elección de la herramienta computacional adecuada en el estudio de los fullerenos endoedrales es un paso clave para el entendimiento de su naturaleza, ya que debido a su gran tamaño y que es capaz de interactuar no covalentemente con otra especie química es necesario un método que describa sus propiedades electrónicas de forma apropiada.

Los cálculos del presente trabajo están basados en DFT utilizando la paquetería del programa *Materials Studio 6.0*, con su módulo DMol³.^{140,141,142,143} El funcional seleccionado es PBE dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), en combinación con la corrección de dispersión presentada por Grimme¹⁴⁴ y el conjunto base doble numérico DNP, el cual tiene una función *d* de polarización agregada en todos los átomos diferentes de hidrógeno y una función *p* de polarización agregada en todos los átomos de hidrógeno.

En los cálculos realizados en la presente investigación se utilizaron los siguientes criterios de convergencia: el cutoff orbital global para MPc+EE@C₆₀ es de 4.7 Å y en MPc+Sc₃N@C₈₀ de 5.4 Å, una energía de gradiente de 10⁻⁵ Ha, fuerza máxima de 0.002



Ha/Å, desplazamiento máximo de 0.005 Å y una tolerancia SCF en los ciclos de 10^{-6} . La calidad y criterio de convergencia para la optimización de geometrías completa y el cálculo de parámetros electrónicos fueron establecidos como “fino”. Usando el tratamiento del núcleo de todos los electrones y ocupación orbital de Fermi. Se llevó a cabo el análisis frecuencias vibracionales del complejo con la estructura más simple $H_2Pc+H@C_{60}$, el cual se incluye en el Anexo 9.4.

Dichas condiciones de cálculo fueron elegidas debido a que ya se tenían experiencias previas en el grupo de trabajo y se han obtenido óptimos resultados para diadas de porfirinas y ftalocianinas con los fulerenos,^{145,146,147} encontrando mínimos locales en la superficie de energía potencial lo cual nos da indicios de que las geometrías que podríamos obtener serán las de mínima energía.

Para calcular la energía de formación de los complejos no covalentes de ftalocianina con los diferentes fulerenos endoedrales, se empleó la siguiente expresión:

$$\Delta E_{MPC+FE} = E_{MPC+FE} - (E_{MPC} + E_{FE}) \quad (5)$$

Donde ΔE_{MPC+FE} es la energía de formación de los complejos, E_{MPC+FE} la energía absoluta del complejo, E_{MPC} la energía absoluta de la ftalocianina aislada y E_{FE} la energía absoluta del fullereno endoedral aislado correspondiente.

Se tomó en cuenta el posible error de superposición de conjunto base (BSSE), a través de cálculos de punto simple en las geometrías optimizadas de los complejos, como se implementa en el módulo DMol³ mediante el *método de counterpoise* descrito con la siguiente expresión:

$$E(BSSE) = (E[A; AB] - E[B; AB]) - (E[A] + E[B]) \quad (6)$$



Donde $E(BSSE)$ es el error de superposición de base, $E[A; AB]$ es la energía absoluta de MPC aislada sin contemplar la energía absoluta del complejo $MPC + EE@C_{60}$, $E[B; AB]$ es la energía de $EE@C_{60}$ aislado sin contemplar la energía absoluta del complejo $MPC + EE@C_{60}$, $E[A]$ es la energía absoluta de MPC aislada y $E[B]$ es la energía absoluta de $EE@C_{60}$.



Capítulo

6

6. Resultados y discusión

Basados en la premisa de que se tiene una interacción no covalente entre fulerenos endoedrales y compuestos macrocíclicos, se llevó a cabo el estudio teórico de los complejos formados por H@C₆₀, H₂@C₆₀, He@C₆₀, He₂@C₆₀, N@C₆₀, N₂@C₆₀, P@C₆₀, CO@C₆₀, H₂O@C₆₀ y Sc₃N@C₈₀ con ftalocianinas de base libre (H₂Pc) y con metales de transición de la serie 3d(II) tales como Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn. Las geometrías de todos los complejos fueron optimizadas y analizadas según los parámetros a estudiar, los cuales se muestran a continuación (*Véase en Anexo 9.1 las tablas completas separadas por diada*).

6.1 Geometría

Las geometrías optimizadas presentaron algunos rasgos característicos para cada uno de los complejos. En esta sección se describen los patrones de coordinación de la interacción macrociclo-ftalocianina encontrados. Además, se estudió la especie endoedral en cuanto a su ubicación y distancias de enlace. Uno de los parámetros para contemplar que existen interacciones no covalentes es la distancia entre los dos componentes, por lo que se



calcularon las distancias más cercanas entre Pc y el fullereno y la distorsión que sufre la molécula plana de ftalocianina al complejarse.

6.1.1. Patrones de coordinación

Las ftalocianinas de base libre y metálicas son capaces de tener una interacción con FE dependiendo de la naturaleza del elemento que la compleja, para los FEnM se han encontrado cuatro patrones de coordinación cuando se emplea C₆₀ (Figura 6.1) las cuales se describen a continuación: 1) En H₂Pc, uno de los hidrógenos centrales interacciona en la unión 5:6:6 de los átomos de carbono del FE (unión pentágono/hexágono/hexágono) y el segundo H en la unión 5:6:6 del carbono adyacente al átomo antes nombrado; 2) El metal de MPc interacciona en la unión 6,6 del C₆₀ (formación de nuevos enlaces, Mn y Fe) con una aproximación M···C_{C60} menor a 2.5 Å; 3) Se observa un contacto cercano en el átomo de carbono 5:6:6 con una distancia similar a la anterior (formación de un nuevo enlace, Co) y 4) En la unión 5:6:6 (pero más alejado que en el punto 3), los metales en donde se exhibe dicho patrón son níquel, cobre y zinc. En los tipos de interacción 2) y 3), las distancias M···C_{C60} son más cortas que aquellas que son consideradas como interacción no covalente.

En los complejos MPc+Sc₃N@C₈₀ se encontraron tres patrones de coordinación (Figura 6.2): 1) la ftalocianina de base libre interacciona con uno de los átomos de hidrógeno centrales en la posición 5:6:6 (unión pentágono/hexágono/hexágono) del átomo de carbono más cercano de la esfera y el otro H en la posición 6:6:6 del átomo de carbono adyacente; 2) MnPc en donde el metal se coordina a la unidad 5:6:6 del átomo de carbono y 3) el más comúnmente encontrado en los complejos se da entre el metal de Pc y la unidad 6:6:6 del átomo de carbono de fullereno Sc₃N@C₈₀.

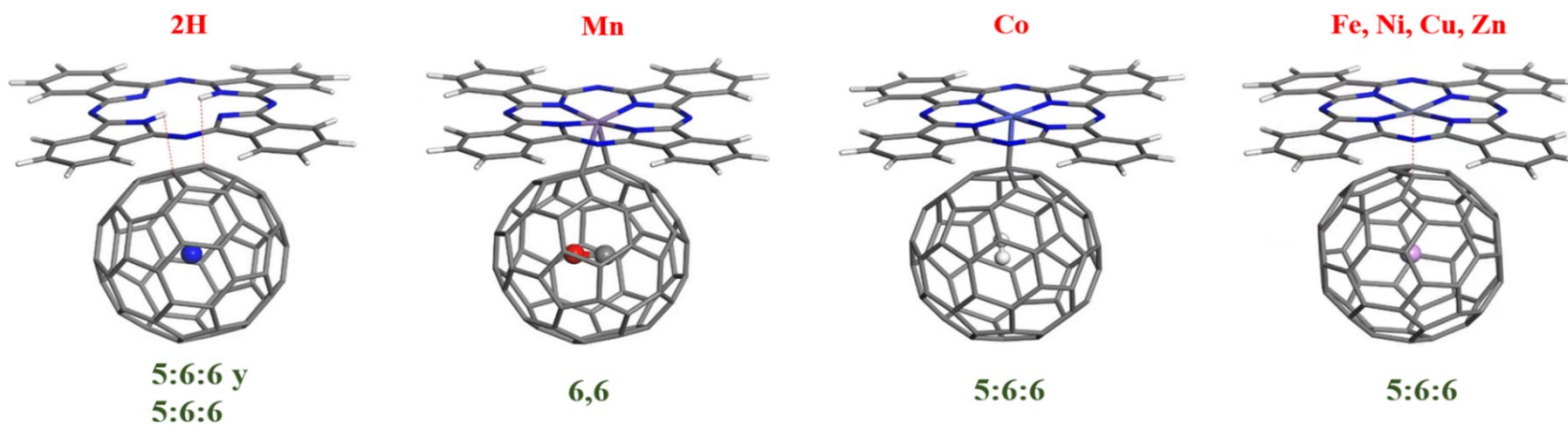


Fig 6.1. Diferentes patrones de coordinación de los complejos de ftalocianina base libre y metálica con fulerenos endoedrales no metálicos. Color de los átomos: gris, carbono; blanco, hidrógeno; azul, nitrógeno; violeta, metal; rojo, oxígeno; rosa, fósforo.

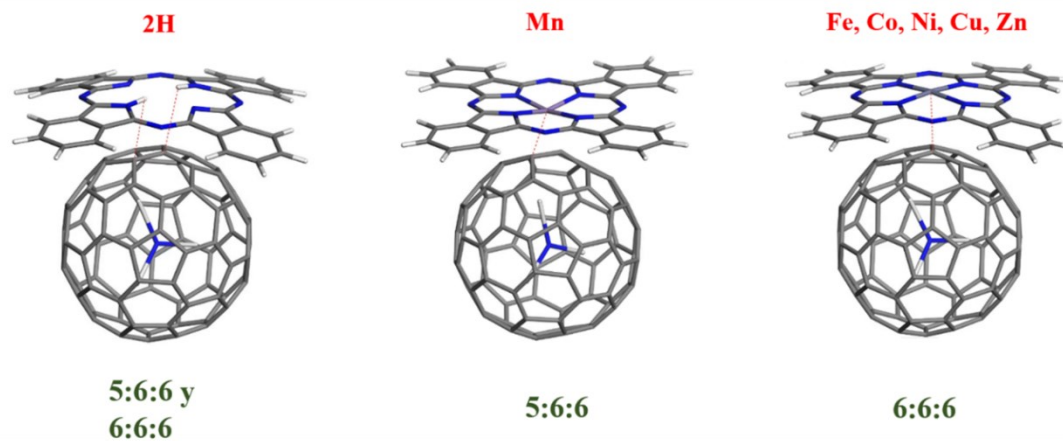


Fig 6.2. Diferentes patrones de coordinación de los complejos de ftalocianina base libre y metálica con $\text{Sc}_3\text{N}@C_{60}$. Color de los átomos: gris, carbono; azul, nitrógeno; violeta, metal; blanco, escandio.





Las MPc que formaron nuevos enlaces con el fullereno se describen a continuación en la Tabla 6.1, los complejos con MnPc formaron nuevos enlaces a excepción de Sc₃N@C₈₀. En el caso de FePc y CoPc solo se formaron nuevos enlaces en algunas diadas. Este comportamiento es presentado únicamente en los tres primeros elementos de transición (Mn, Fe y Co), por lo que la formación de enlaces de coordinación se puede atribuir al tamaño del metal y a su afinidad electrónica.

Tabla 6.1. Complejos que formaron enlaces de coordinación dependiendo de la especie endoedrales y el metal de las ftalocianinas que conforman las diadas.

Especie endoedrales	MnPc (6,6)	FePc (6,6)	CoPc (5:6:6)
H	☑	☑	
H ₂	☑	☑	☑
He	☑	☑	☑
He ₂	☑	☑	☑
N	☑		
N ₂	☑		
P	☑		
CO	☑	☑	
H ₂ O	☑		
Sc ₃ N			

6.1.2. Especies endoedrales

Al modelar las estructuras se eligió colocar las especies endoédricas centradas en el interior de la jaula de carbono tal como se encuentra reportado en la literatura. En P@C₆₀ el fósforo es capaz de desplazarse del centro de la jaula hacia un extremo del fullereno para alcanzar el nivel mínimo de energía de acuerdo con estudios previos.³³ En la presente investigación, la optimización de geometría de este FE aislado muestra que la EE se sitúa en el centro, con una distancia promedio de los átomos C_{C60}-P de 3.547 Å, pero al complejarse, el fósforo es capaz de desplazarse del centro hacia uno de los extremos del fullereno, dependiendo del metal de Pc. En la mayoría de los casos, el átomo endoedrales se acerca a la ftalocianina. La diada que tiene al fósforo más alejado del centro de la jaula es CoPc+P@C₆₀ separada 0.045 Å del centro de la esfera. La excepción es MnPc+P@C₆₀ en donde la EE se aleja de la Pc y está 0.032 Å fuera del centro de la jaula.



En cuanto a $H_2@C_{60}$, estudios computacionales indican que la molécula se encuentra orientada casi paralela al enlace C-C de dos hexágonos, por lo que se utilizó como geometría inicial en el cálculo de estructura electrónica.¹¹ Al optimizar dicha geometría no tuvo cambios conformacionales visibles. A excepción de $CoPc+H_2@C_{60}$ en donde presenta una orientación perpendicular al plano del macrociclo y $H_2Pc+H_2@C_{60}$ con una orientación inclinada de la molécula de hidrógeno, obteniendo las geometrías de mínima energía para los complejos.

Las distancias promedio de enlace de las moléculas utilizadas como EE se muestran en la Tabla 6.2 y son comparadas con las distancias reportadas en la literatura. Los valores de referencia fueron calculados utilizando el funcional PBE, con el conjunto base 6-311G**. El conjunto base numérico DNP es comparable en tamaño con 6-31G** aunque DNP es más preciso, por lo que se emplean conjuntos de base Guassiana de un mayor tamaño.¹⁴⁸

En la mayoría de las diadas macrociclo-fulereno endoedrales, las distancias promedio de enlace permanecen constantes, variando alrededor de 0.01 Å. Los valores de referencia y calculados son muy similares, por lo que se puede concluir que la molécula no presenta cambios al ser atrapada por la jaula de carbono. El ángulo promedio calculado para la molécula de agua es de 103.7°, mientras que el valor teórico es de 102.8°. También se determinó la distancia de enlace O-H del agua encapsulada, ya que se reportó en la literatura una cierta elongación de dicho enlace, aunque la distancia promedio (0.972 Å) permanece constante en todas las diadas, nótese que la distancia de enlace calculada en este estudio para H_2O aislada es de 0.971 Å.

Tabla 6.2. Distancia de enlace de referencia de las moléculas aisladas y distancia promedio de enlace de las moléculas atrapadas en el fullereno endoedrales en ángstroms (Å). Los valores de referencia pertenecen a la base de datos NIST,¹⁴⁹ obtenidos de cálculos DFT utilizando el funcional PBE con un conjunto base 6-311G**.

Molécula	Distancia de enlace de referencia (Å) PBE/6-311G**	Distancia de enlace promedio (Å) PBE/DNP
H ₂	0.752	0.754
He ₂	1.979 ²⁰	1.969
N ₂	1.107	1.107
CO	1.139	1.139
H ₂ O	0.970	0.972



La orientación de Sc_3N con respecto al macrociclo fue elegida de acuerdo con un estudio de $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ con *meso*-tetrafenilporfirina, en donde fue hallado que la unión no covalente es ligeramente más fuerte cuando Sc_3N es perpendicular al plano de la porfirina que cuando las dos unidades son encontradas en forma paralela.¹²⁰ La orientación perpendicular no cambió durante la optimización de la geometría. La distancia de la especie endoedrales varía según los diferentes complejos, en el caso de $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ aislado, los valores de la distancia de enlace de los tres átomos de escandio unidos al átomo de nitrógeno son 2.720, 2.276 y 2.273 Å, el primer valor corresponde al átomo de escandio que se encuentra cercano al átomo metálico de Pc (Fig 6.3).

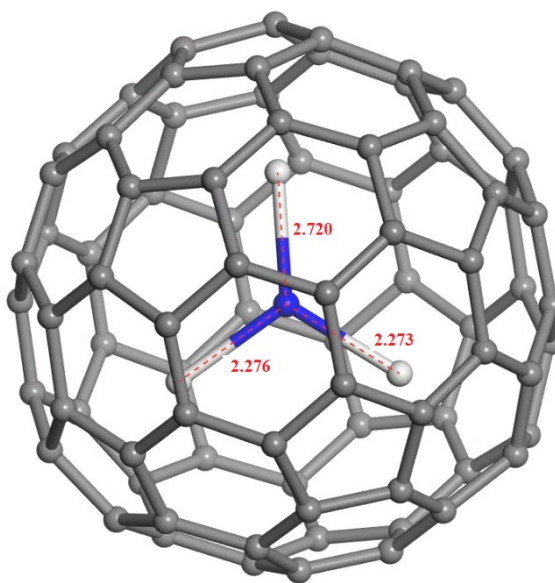


Fig 6.3 Distancia de enlace Sc-N en la especie endoedrales Sc_3N .

Generalmente los nanohíbridos de $\text{MPC}^+ \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ muestran una variación de 0.01 Å en la de distancia entre los átomos de la especie endoedrales, tal como las otras moléculas endoedrales. A excepción de $\text{MnPc}^+ \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ en el cual las distancias se ven disminuidas a 2.309, 2.286 y 2.280 Å. Con lo que se puede deducir una cierta interacción entre la unidad de Sc_3N y el metal de la ftalocianina, que genera una disminución en la distancia Sc-N direccionado hacia el metal de Pc cuando está suficientemente cerca de la jaula de carbono.



En los sistemas $\text{MnPc}+\text{N}_2@\text{C}_{60}$, $\text{FePc}+\text{N}_n@\text{C}_{60}$ y $\text{CuPc}+\text{N}_2@\text{C}_{60}$, se observa una deformación en la geometría esférica del fullereno.

6.1.3. Contactos cercanos y ángulos de distorsión

Un factor relevante entre las interacciones no covalentes es la distancia entre los átomos que conforman la ftalocianina y los de fullereno, se obtuvieron los valores de las distancias $\text{M}\cdots\text{C}_{\text{C}_{60}}$ de todos los complejos (Tabla 6.3).

Tabla 6.3 Distancia $\text{M}\cdots\text{C}_{\text{C}_{60}}$ más corta entre una molécula de MPc y la jaula de carbono (Å) para los complejos $\text{MPc}+\text{EE}@\text{C}_{60}$.

	H@C₆₀	H₂@C₆₀	He@C₆₀	He₂@C₆₀	N@C₆₀
H₂Pc	2.843, 2.941	2.832, 2.932	2.865, 2.952	2.851, 2.946	2.783, 2.901
MnPc	2.126, 2.146	2.127, 2.147	2.125, 2.146	2.118, 2.155	2.129, 2.144
FePc	2.199, 2.206	2.201, 2.207	2.205, 2.206	2.202	2.468
CoPc	2.407	2.220	2.221	2.225	2.401
NiPc	2.773	2.773	2.772	2.758	2.761
CuPc	2.823	2.410	2.788	2.789	2.846
ZnPc	2.738	2.863	2.865	2.856	2.851

	N₂@C₆₀	P@C₆₀	CO@C₆₀	H₂O@C₆₀	Sc₃N@C₈₀
H₂Pc	2.853, 2.944	2.802, 2.923	2.847, 2.944	2.840, 2.952	2.874, 2.867
MnPc	2.104, 2.125	2.128, 2.143	2.105, 2.126	2.109, 2.128	2.132
FePc	2.478	2.476	2.261, 2.283	2.486	2.649
CoPc	2.361	2.410	2.309	2.390	2.612
NiPc	2.769	2.766	2.767	2.751	2.693
CuPc	2.806	2.833	2.803	2.780	2.765
ZnPc	2.796	2.614	2.858	2.854	2.839



En la Pc de base libre la distancia más cercana entre los dos átomos de hidrógeno centrales y los átomos de carbono es 2.783 y 2.901 Å en $\text{H}_2\text{Pc}+\text{N}@\text{C}_{60}$ (Figura 6.4). A su vez, la mayor distancia entre los átomos centrales de H de la ftalocianina y el átomo de carbono más cercano es del complejo $\text{H}_2\text{Pc}+\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ con un valor de 2.874 y 2.867 Å que podría atribuirse al tamaño de la esfera de carbono.

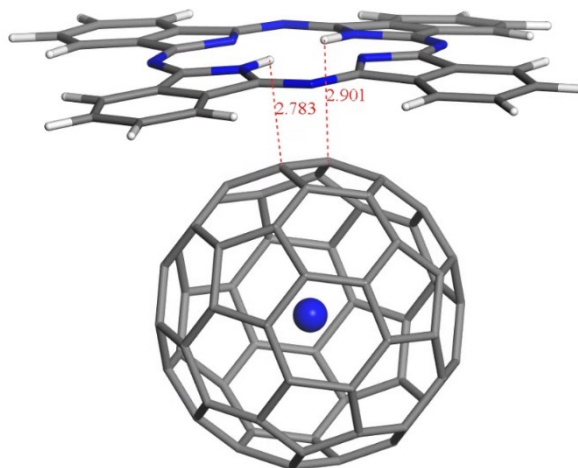


Fig 6.4 Estructura del complejo con la menor distancia entre los átomos de hidrógeno centrales de Pc y el fulereno endoedra: $\text{H}_2\text{Pc}+\text{N}@\text{C}_{60}$.

Los complejos metálicos que presentaron la menor distancia entre el elemento de transición de Pc y el carbono de la esfera más cercano son los de MnPc donde se encontraron nuevos enlaces, siendo $\text{MnPc}+\text{N}_2@\text{C}_{60}$ el de menor valor con 2.104 y 2.125 Å (Figura 6.5). El metal con la mayor distancia al átomo de carbono más cercano de fulereno es el correspondiente a $\text{ZnPc}+\text{He}@\text{C}_{60}$ con 2.865 Å.

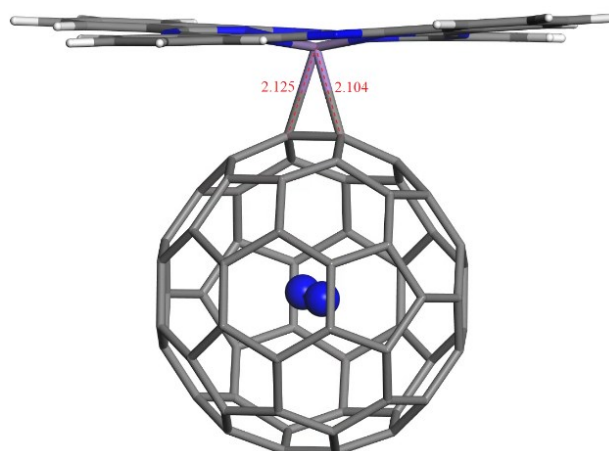


Fig 6.5 Estructura del complejo con la menor distancia entre el metal de Pc y el átomo de carbono más cercano del fulereno endoedra: $\text{MnPc}+\text{N}_2@\text{C}_{60}$.



También se determinó la distancia más cercana entre uno de los átomos de nitrógeno complejantes de Pc y fullereno (Tabla 6.4).

Tabla 6.4. Distancia $N \cdots C_{60}$ más corta de MPc y la jaula de carbono (Å) para los complejos MPc+EE@C₆₀.

	H@C₆₀	H₂@C₆₀	He@C₆₀	He₂@C₆₀	N@C₆₀
H₂Pc	3.019	2.969	3.025	3.020	2.998
MnPc	2.667	2.666	2.663	2.682	2.679
FePc	2.625	2.638	2.638	2.637	2.944
CoPc	2.924	2.915	2.907	2.944	2.918
NiPc	2.999	3.002	3.000	2.997	2.996
CuPc	3.033	2.923	3.042	3.044	3.037
ZnPc	3.055	3.069	3.072	3.065	3.069

	N₂@C₆₀	P@C₆₀	CO@C₆₀	H₂O@C₆₀	Sc₃N@C₈₀
H₂Pc	3.018	3.018	3.019	3.012	2.967
MnPc	2.622	2.678	2.617	2.615	2.609
FePc	2.911	2.909	2.707	2.918	3.003
CoPc	2.914	2.929	2.904	2.921	2.975
NiPc	2.997	2.996	2.999	2.993	3.004
CuPc	3.046	3.044	3.043	3.000	3.032
ZnPc	3.018	3.077	3.067	3.065	3.062

Los complejos con manganeso son los que conservan los átomos de nitrógeno complejantes de Pc más próximos al FE, dentro de los que se encuentra el valor más bajo el cual pertenece a MnPc+Sc₃N@C₈₀ con 2.609 Å (Figura 6.6) y el más alejado es el sistema ZnPc+P@C₆₀. con 3.077 Å.

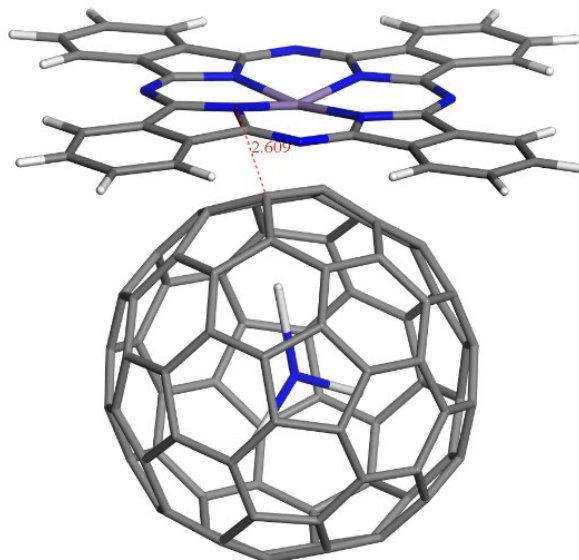


Fig 6.6 Estructura del complejo con la menor distancia entre los átomos de nitrógeno complejantes de Pc y el fulereno endoedra: $\text{MnPc}+\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$.

La molécula macrocíclica MPc tiene cierta planaridad conferida por el sistema conjugado a lo largo de su estructura que se podría ver afectada debido a la complejación con los fulerenos, por lo que se obtuvo el ángulo formado entre los átomos centrales de nitrógeno y el átomo metálico N-M-N y se compararon con los ángulos de la molécula de Pc aislada (Tabla 6.5).

De todos los híbridos estudiados, los pertenecientes a manganeso presentan una distorsión considerable. Los ángulos de MnPc aislada (179.4° y 179.4°) disminuyen a 159.5° y 168.1° en $\text{MnPc}+\text{N}_2@C_{60}$ (Figura 6.7). Esta distorsión también es observada en los complejos de hierro que son capaces de formar nuevos enlaces: $\text{FePc}+\text{H}@C_{60}$, $\text{FePc}+\text{H}_2@C_{60}$, $\text{FePc}+\text{He}@C_{60}$, $\text{FePc}+\text{He}_2@C_{60}$ y $\text{FePc}+\text{CO}@C_{60}$; variando los ángulos de FePc aislada de 180.0° y 180.0° a la Pc complejada en un promedio de 169.7° y 163.5° .



Tabla 6.5. Ángulos de los átomos N-M-N (°) en las moléculas MPc aisladas y en las diadas FE-macrocielo.

	Pc aislada	H@C₆₀	H₂@C₆₀	He@C₆₀	He₂@C₆₀
H₂Pc	178.8, 179.0	173.2, 176.9	169.1, 172.6	173.2, 176.7	173.1, 176.9
MnPc	179.4, 179.9	165.8, 161.5	161.3, 165.7	161.4, 165.8	161.5, 165.9
FePc	180.0, 180.0	169.6, 163.2	163.5, 169.6	163.6, 169.7	163.5, 169.6
CoPc	179.5, 179.6	175.9, 176.9	174.0, 173.8	174.0, 174.0	173.7, 174.1
NiPc	180.0, 180.0	179.0, 178.6	179.0, 178.5	178.6, 179.1	178.6, 179.2
CuPc	179.7, 179.9	177.7, 178.4	180.0, 179.5	179.5, 180.0	179.0, 179.8
ZnPc	180.0,180.0	177.8, 176.9	176.8, 177.9	176.7, 178.0	176.5, 177.8

	N@C₆₀	N₂@C₆₀	P@C₆₀	CO@C₆₀	H₂O@C₆₀
H₂Pc	179.1, 174.6	176.7, 173.1	174.6, 179.3	173.0, 176.8	176.1, 171.8
MnPc	161.3, 165.6	159.5, 168.1	160.9, 165.4	159.9, 168.0	160.1, 168.0
FePc	177.9, 178.3	178.0, 178.2	178.2, 178.3	163.9, 169.8	178.3, 178.3
CoPc	175.3, 176.3	175.4, 176.3	175.0, 176.1	174.7, 175.5	175.7, 176.7
NiPc	178.6, 179.2	178.6, 179.1	178.7, 179.2	178.6, 179.2	178.6, 179.1
CuPc	175.5, 177.1	179.2, 179.9	177.6, 178.3	179.2, 179.9	176.5, 179.2
ZnPc	177.3, 178.6	174.3, 176.1	168.7, 170.3	176.7, 178.0	178.0, 176.8

La distancia entre las dos especies es el factor determinante para que la ftalocianina pierda su planaridad, al tener una mayor cercanía entre los átomos de Pc y la jaula de carbono, existe una mayor atracción entre el metal y el sistema π de la nanoestructura de carbono, es decir, una mayor interacción refleja una mayor distorsión. Los sistemas con NiPc y CuPc son los que conservan mayor planaridad en su macrocielo correspondiente, ya que se encuentran más alejados al C₆₀.

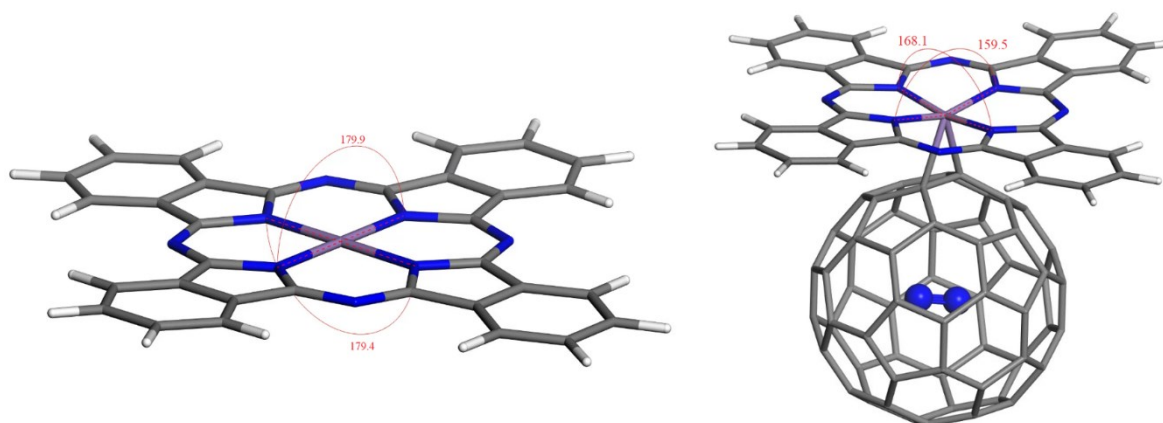


Fig 6.7 Esquema de los ángulos de los átomos N-M-N ($^{\circ}$) de la molécula de MnPc aislada y del complejo MnPc+N₂@C₆₀ que sufrió la mayor distorsión.

6.2 Energías de formación de los complejos

En la Tabla 6.6 se encuentran los valores de la energía de formación de las diadas estudiadas (las energías totales se encuentran en el *Anexo 9.1*). De acuerdo con los resultados es posible la formación de complejos estables de macrociclos con fulerenos endoedrales.

Tabla 6.6 Valores de las energías de formación ΔE y energías de formación ΔE corregidas (kcal/mol) de los complejos de ftalocianinas metálicas con diferentes fulerenos endoedrales, considerando la corrección del error por superposición de base (BSSE).

	H@C ₆₀	H ₂ @C ₆₀	He@C ₆₀	He ₂ @C ₆₀	N@C ₆₀
H₂Pc	-17.96 (-15.09)	-17.97 (-14.79)	-17.99 (-15.16)	-17.97 (-15.11)	-17.75 (-14.92)
MnPc	-29.63 (-24.78)	-28.85 (-24.03)	-28.76 (-23.95)	-28.28 (-22.25)	-28.78 (-24.00)
FePc	-17.15 (-12.69)	-16.37 (-11.93)	-16.31 (-11.84)	-16.37 (-12.03)	-18.66 (-14.90)
CoPc	-24.75 (-20.78)	-22.05 (-17.83)	-21.88 (-17.73)	-21.88 (-17.74)	-24.18 (-20.23)
NiPc	-18.09 (-14.92)	-17.37 (-14.20)	-17.37 (-14.18)	-17.47 (-14.26)	-17.70 (-14.52)
CuPc	-20.02 (-16.87)	-18.74 (-15.61)	-18.33 (-15.17)	-18.46 (-15.27)	-17.66 (-14.44)
ZnPc	-19.01 (-15.97)	-19.34 (-16.41)	-19.32 (-16.39)	-19.49 (-16.48)	-19.49 (-16.52)

	N ₂ @C ₆₀	P@C ₆₀	CO@C ₆₀	H ₂ O@C ₆₀	Sc ₃ N@C ₈₀
H₂Pc	-18.37 (-15.43)	-17.95 (-15.10)	-18.29 (-15.33)	-18.11 (-15.26)	-26.18 (-20.02)
MnPc	-31.11 (-26.22)	-31.15 (-26.26)	-30.89 (-25.95)	-30.51 (-25.89)	-26.65 (-34.68)
FePc	-17.61 (-12.69)	-19.75 (-14.72)	-17.84 (-14.71)	-17.07 (-13.51)	-27.66 (-21.69)
CoPc	-23.48 (-19.41)	-24.89 (-20.81)	-23.00 (-18.87)	-23.40 (-19.60)	-28.08 (-21.87)
NiPc	-17.65 (-14.39)	-19.80 (-16.49)	-17.65 (-14.38)	-17.34 (-14.25)	-24.33 (-18.37)
CuPc	-18.45 (-15.24)	-19.99 (-16.34)	-18.59 (-15.37)	-14.35 (-11.00)	-26.90 (-27.36)
ZnPc	-20.42 (-16.83)	-18.18 (-15.06)	-19.54 (-16.50)	-19.30 (-16.46)	-27.20 (-21.53)



De todo el conjunto de valores los complejos formados con MnPc son los que poseen la interacción más fuerte, siendo el más estable $\text{MnPc}+\text{P}@C_{60}$ con un valor de -31.15 kcal/mol y la interacción más débil el complejo $\text{CuPc}+\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ con solo -14.35 kcal/mol.

En la tabla 6.6 se muestran tanto los valores energía de formación como los que toman en cuenta el error de superposición de base (BSSE), se observa que los valores disminuyen aproximadamente entre 2.8 y 4.9 kcal/mol para los fullerenos endoedrales no metálicos. En cambio, los complejos con $\text{MPc}+\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ decrecen entre 6 y 7 kcal/mol en la mayoría de los casos, excepto para a $\text{MnPc}+\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ en donde incrementa por 8 kcal/mol y a $\text{CuPc}+\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ que disminuye solo 0.46 kcal/mol. Este resultado inesperado se le puede atribuir a un error de compensación que ocurre entre BSSE y la incompletitud del conjunto base intrínseco o a un error de convergencia del conjunto base.

El presente trabajo considera solo los valores de energía de formación no corregidos. Uno de los objetivos del presente trabajo es realizar la comparación de los resultados con los trabajos reportados anteriormente con la misma serie de Pc interactuando con fullerenos vacíos C_{60} y I_h-C_{80} , los cuales fueron analizados sin la corrección BSSE.

Se compararon las energías de formación de complejos del presente trabajo con los de fullereno C_{60} vacío dependiendo del metal del macrociclo (Figura 6.8). Algunos casos tienen diferencias insignificantes como en el caso de $\text{NiPc}+C_{60}$ (-17.5 kcal/mol) que no presenta una gran fluctuación. Aunque para las diadas de manganeso esta diferencia es de aproximadamente 8.0 kcal/mol, comparando el complejo más estable $\text{MnPc}+\text{P}@C_{60}$ (-31.11 kcal/mol) con su análogo con la esfera de carbono vacía $\text{MnPc}+C_{60}$ (-23.0 kcal/mol).

Ciertamente, este hecho no se puede atribuir a las ftalocianinas de capa abierta, ya que en el caso de CoPc , los valores de ΔE tienen una variación mínima de aproximadamente 2.0 kcal/mol ($\text{CoPc}+C_{60}$, $\Delta E = -24.1$ kcal/mol).

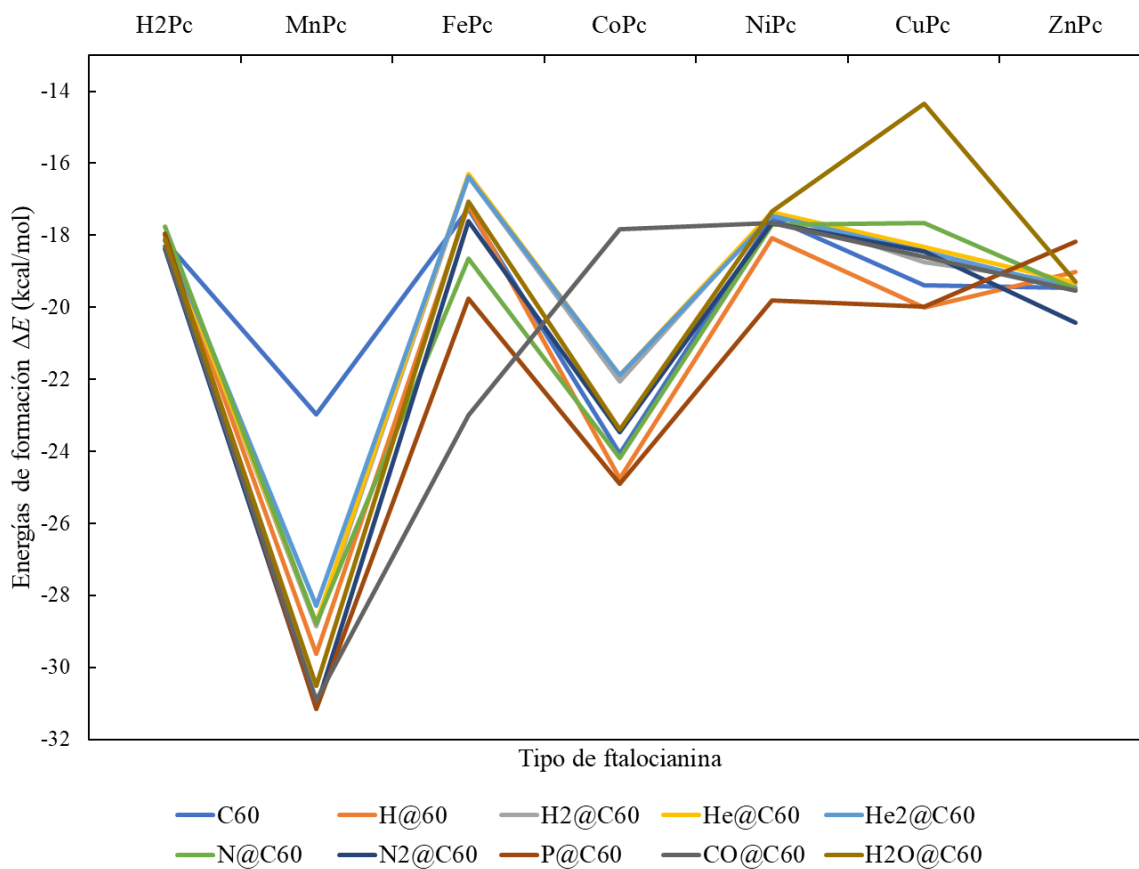


Fig 6.8 Gráfica de la comparación de energías de formación netas calculadas para complejos no covalentes de MPcs con diferentes fullerenos endoedrales no metálicos incluyendo sus análogos con C₆₀ vacío.

Se observa un cambio notorio en algunos de los parámetros estudiados en los complejos MnPc+C₆₀ vacío los cuales se discutirán en las siguientes secciones.



También se realizó la comparación entre las energías de formación calculadas de los complejos con $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ y con el fullereno C_{80} vacío (Figura 6.9). La comparación gráfica entre las energías de formación ΔE calculadas para la presente serie de conjugados y para los análogos con la jaula vacía no muestra una correlación evidente. Aunque la fuerza de unión para las diadas $\text{MPc}+\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (-24.33 a -28.08 kcal/mol) coincide más cercanamente con la fuerza de unión en las series $\text{MPc}+C_{80}$ (-22.73 a -33.47 kcal/mol) que con la de $\text{MPc}+C_{60}$ (-17.27 a -24.06 kcal/mol).

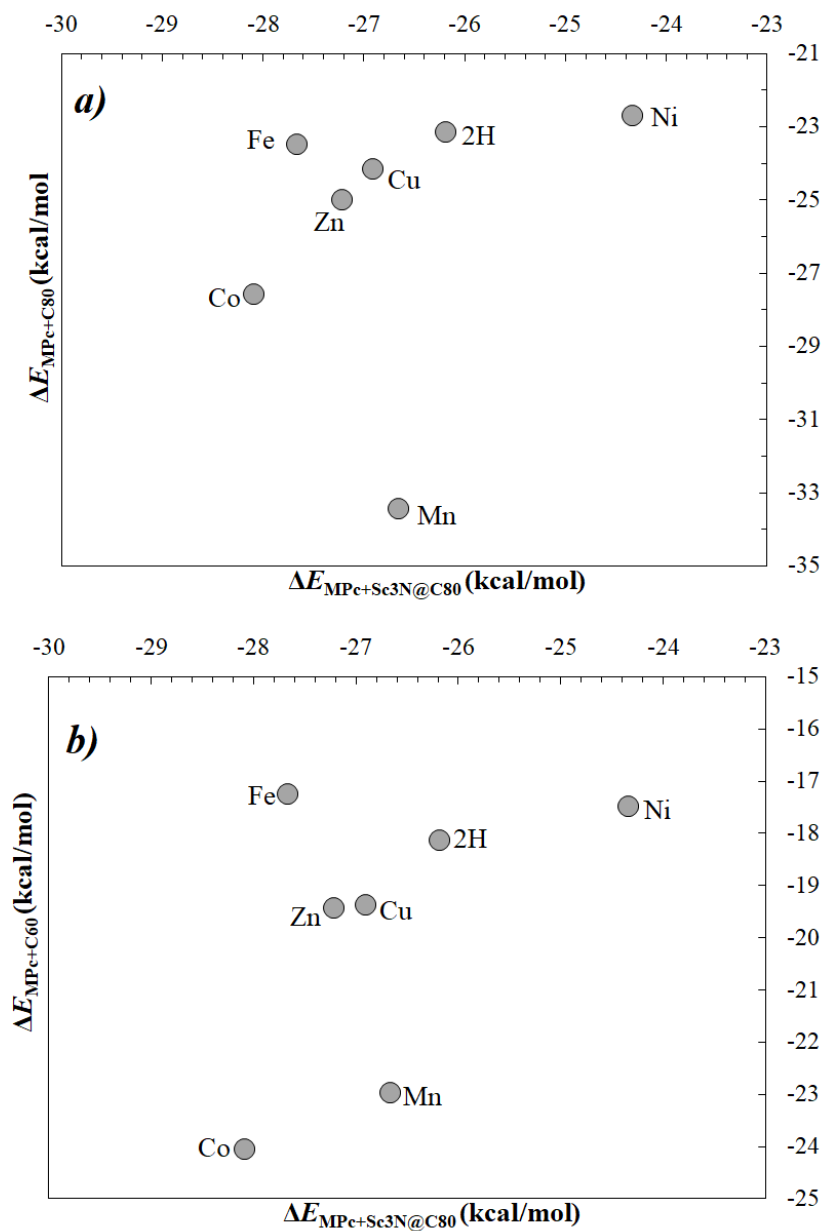


Fig 6.9 Comparación de energías de formación calculadas para complejos no covalentes de MPcs con nanoclústers de carbono, a) $\text{MPc}+\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ vs $\text{MPc}+C_{80}$ y b) $\text{MPc}+\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ vs $\text{MPc}+C_{60}$.



La energía de formación se encuentra relacionada con la distancia del metal de Pc y el átomo de carbono más cercano de la nanoestructura de carbono y con los ángulos de la molécula de ftalocianina. Cuando se tiene una distancia más cercana macrociclo-fulereno endoedral y una mayor distorsión en los ángulos de la Pc, se observan complejos más estables, es decir, una interacción más fuerte. Los fulerenos endoedrales forman complejos más estables que sus análogos vacíos, atribuyéndolo a la especie endoedral que le brinda mayor estabilidad.

6.3 Potencial electrostático

El potencial electrostático es una medida de la distribución de carga, se define como la cantidad de energía (trabajo) necesaria para proporcionar una unidad puntual positiva de carga llamada “carga de prueba” (por ejemplo, un protón) del infinito a un punto \mathbb{P} en la cercanía de la molécula. También puede ser entendido como una medida de que tan positiva o negativa es una molécula en el punto \mathbb{P} de la molécula. Con la representación gráfica de este parámetro se pueden predecir los sitios que se sentirán atraídos por partículas cargadas positivamente (lóbulos negativos) o negativamente (lóbulos positivos).

En las gráficas de la distribución del potencial electrostático se encuentra que los fulerenos endoedrales se encuentran cargados positivamente por sí solos. Por su parte, las Pc aisladas tienen lóbulos negativos correspondientes a los átomos de nitrógeno centrales y a grupos *o*-fenílicos pertenecientes a dos de los cuatro grupos isoindol. En el caso de la ftalocianina de base libre aislada, también se encuentran lóbulos negativos asociados a los dos hidrógenos centrales (Figura 6.10).

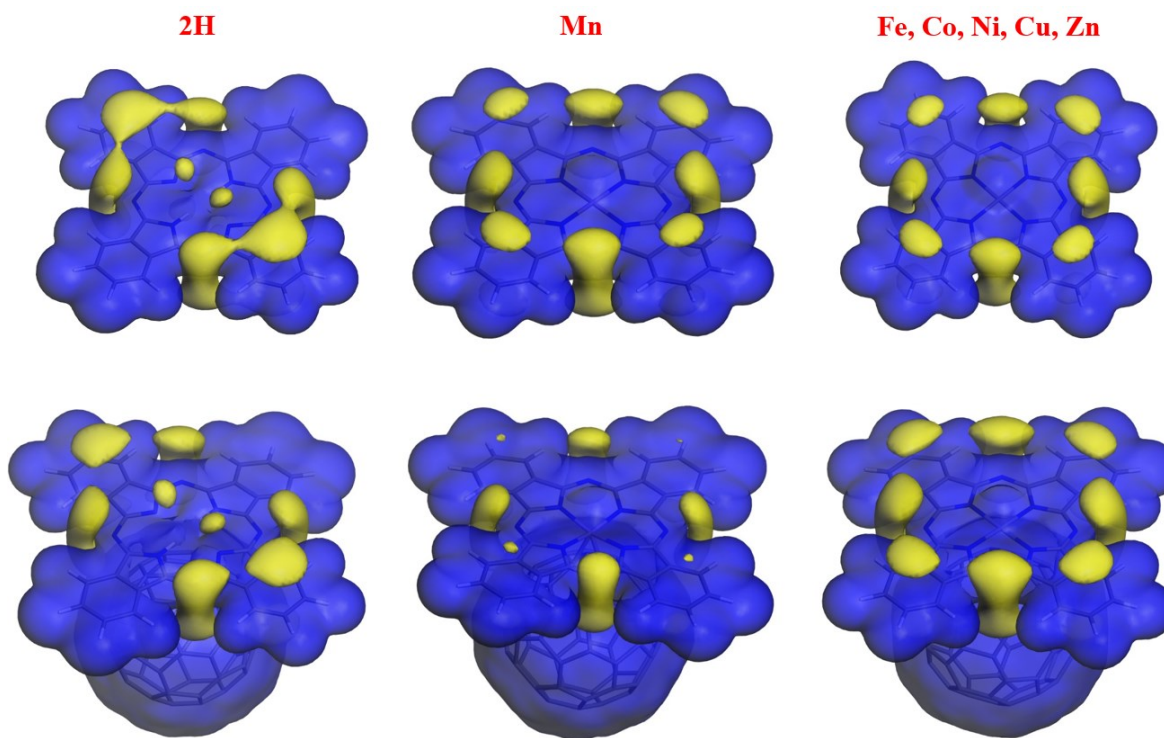


Fig 6.10 Distribución del potencial electrostático (valor de isosuperficies: 0.016 u.a.) de Pc aisladas (fila superior) en comparación con las gráficas correspondientes de los complejos (fila posterior). Los lóbulos azules y amarillos corresponden al potencial positivo y negativo respectivamente.

En la mayoría de los FE se encontraron los mismos resultados, la distribución del potencial electrostático negativo se localiza en el macrociclo. En el caso de la Pc base libre no existen cambios considerables entre la Pc aislada y la complejada. En todos los complejos con MnPc se pierden los lóbulos negativos de los *o*-fenilenos, y por su parte, los demás complejos presentan lóbulos negativos tanto en los cuatro átomos de nitrógeno donadores como en los cuatro grupos *o*-fenileno de los isoindoles. Este fenómeno se puede asociar con la distancia tan corta entre $M \cdots C_{C60}$ lo que permite facilitar la transferencia de densidad electrónica de la ftalocianina al fullereno endoedral.

La distribución del potencial electrostático para los complejos macrociclo-fullereno endoedral depende generalmente de los átomos centrales de la Pc, pero no de la especie



endoedraal. Para la mayoría de los metales (Fe, Co, Ni, Cu y Zn) los cambios (si es que existen), comparados con las MPcs aisladas son mínimos.

En el complejo $\text{ZnPc}+\text{P}@C_{60}$ se incrementan los lóbulos negativos en comparación con ZnPc aislada y los demás complejos con zinc variando la especie endoedraal. En la gráfica es visible que se reparte la carga a lo largo de los átomos que rodean al metal, que podría asociarse a una mayor distribución de cargas alrededor del macrociclo (Figura 6.11), este complejo es el que tiene los átomos de nitrógeno centrales de Pc más cercanos a los átomos de carbono del fulereno y con una cierta distorsión en los ángulos N-M-N, variando de 180.0° y 180.0° en el macrociclo aislado a 168.7 y 170.3° , un cambio considerable a comparación del resto de los complejos que contienen zinc.

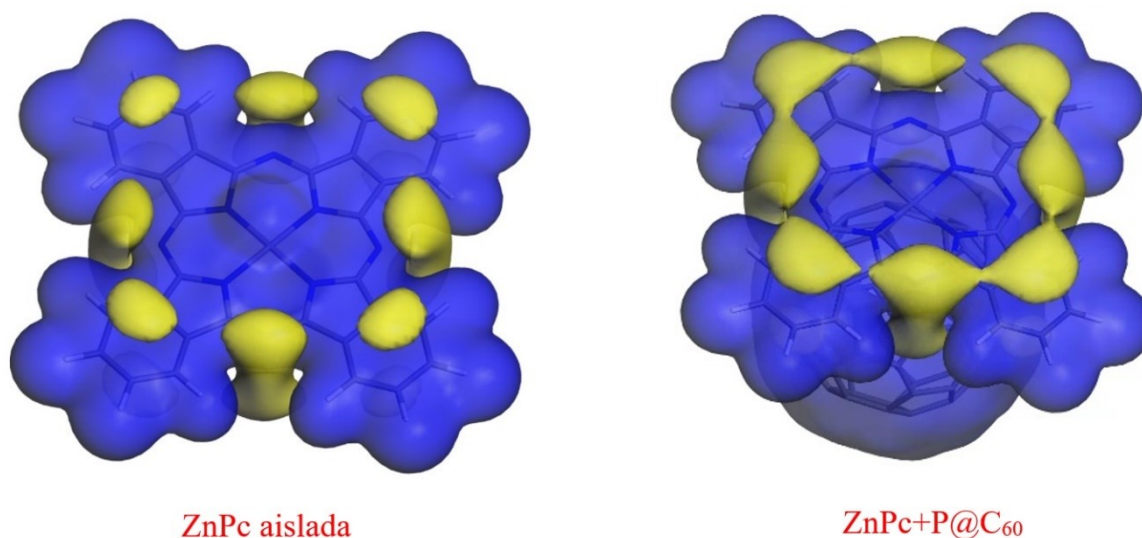


Fig 6.11 Distribución del potencial electrostático de ZnPc aislada y el complejo $\text{ZnPc}+\text{P}@C_{60}$ (valor de isosuperficies: 0.016 u.a.). Los lóbulos azules y amarillos corresponden al potencial positivo y negativo respectivamente.

Un resultado peculiar fue el arreglo del potencial electrostático en los híbridos $\text{MPc}+\text{H}_2\text{O}@C_{60}$, ya que los lóbulos negativos no sólo se encuentran en Pc, sino dentro del fulereno por encima de la molécula de agua, esto debido a la polarización de la densidad electrónica de la EE que se desplaza a la parte superior del átomo de oxígeno y lo rodea, ya que es el átomo más electronegativo dentro de la jaula. Además, apunta hacia el macrociclo, en donde se concentra la mayor cantidad de densidad electrónica (Figura 6.12).

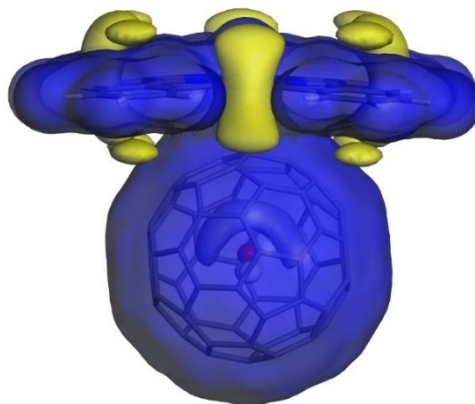


Fig 6.12 Distribución del potencial electrostático de $\text{MPc}+\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ (valor de isosuperficie: 0.016 u.a.). Los lóbulos azules y amarillos corresponden al potencial positivo y negativo respectivamente

Por lo tanto, el potencial electrostático de los complejos nos permite conocer la reactividad de los complejos. En el fullereno endoedral pueden ocurrir adiciones electrofílicas de otra especie rica en electrones y MPc es capaz donar densidad electrónica.

6.4 Análisis de población de Mulliken

El análisis de Mulliken está basado en la distribución de la densidad electrónica total. De acuerdo con los resultados anteriores se analizó el grado de transferencia de carga dentro de las diadas, así como las cargas atómicas de los elementos más representativos y el momento dipolar de las especies endoedrales polares.

6.4.1 Transferencia de carga

Debido a que la electronegatividad del fullereno es notablemente más alta que las ftalocianinas, se espera que la dirección de la transferencia de carga (TC) sea de las moléculas macrocíclicas a los FE (Tabla 6.7). Los valores varían desde 0.002 e ($\text{ZnPc}+\text{P}@\text{C}_{60}$, en donde casi no hay transferencia) a 0.152 e ($\text{MnPc}+\text{He}_2@\text{C}_{60}$ y $\text{MnPc}+\text{P}@\text{C}_{60}$) y son comparados con los complejos que contienen fullereno vacío $\text{MPc}+\text{C}_{60}$.



Tabla 6.7 Transferencia de carga (e) de los complejos no covalentes $MPc+EE@C_{60}$, calculados utilizando el funcional PBE GGA considerando la corrección a la dispersión de Grimme empleando el conjunto base DNP. Los valores fueron obtenidos a partir del análisis de población de Mulliken.

	C₆₀	H@C₆₀	H₂@C₆₀	He@C₆₀	He₂@C₆₀
H₂Pc	0.054	0.056	0.058	0.051	0.052
MnPc	0.095	0.145	0.147	0.148	0.152
FePc	0.069	0.070	0.070	0.069	0.069
CoPc	0.019	0.021	0.063	0.063	0.064
NiPc	0.085	0.087	0.086	0.087	0.090
CuPc	0.034	0.035	0.035	0.033	0.035
ZnPc	0.017	0.015	0.018	0.019	0.023

	N@C₆₀	N₂@C₆₀	P@C₆₀	CO@C₆₀	H₂O@C₆₀
H₂Pc	0.052	0.055	0.053	0.060	0.057
MnPc	0.144	0.143	0.152	0.148	0.128
FePc	0.080	0.088	0.089	0.126	0.076
CoPc	0.023	0.026	0.025	0.031	0.016
NiPc	0.090	0.088	0.092	0.087	0.086
CuPc	0.033	0.037	0.045	0.035	0.036
ZnPc	0.024	0.040	0.002	0.023	0.019

Por lo tanto, los cambios cualitativos de las gráficas de potencial electrostático están directamente asociadas al grado de transferencia de carga en la serie de complejos estudiados. Se debe enfatizar que los valores se correlacionan entre ellos, dependiendo del metal de Pcs. La dirección de la transferencia de carga generalmente se da del macrociclo a la ftalocianina. Los complejos con MnPc son los que tienen la mayor TC, teniendo el mayor valor MnPc+P@C₆₀, que es el complejo con la mayor energía de formación ΔE (-31.15 kcal/mol).

Por otro lado, los sistemas que contienen ZnPc son los que tienen la menor transferencia de carga. Un dato singular es la diferencia de TC entre ZnPc+N@C₆₀ con un valor de 0.024 e y ZnPc+P@C₆₀ con solo 0.002 e , a pesar de que son EE con características



muy similares existe una diferencia considerable. Este último es el que tiene menor transferencia de carga, además de ser el que tiene el átomo de nitrógeno de Pc más alejado a la jaula.

Al comparar los resultados de FePc y CoPc existen algunos valores que sobresalen: FePc+CO@C₆₀ (0.126 *e*), CoPc+H₂@C₆₀ (0.063 *e*), CoPc+He@C₆₀ (0.063 *e*), CoPc+He₂@C₆₀ (0.064 *e*), en donde la TC es mayor en comparación con sus semejantes que contienen diferentes FE, en donde los valores rondan entre 0.076 *e* para FePc+EE@C₆₀ y 0.024 *e* en CoPc+EE@C₆₀. Las diadas antes mencionadas son aquellas que exhiben formación de nuevos enlaces. En el caso de FePc+CO@C₆₀ se muestra una menor distancia entre el nitrógeno complejante de Pc y el átomo de carbono más cercano que el resto de los nanohíbridos con hierro y por su parte, los complejos de cobalto tienen la menor distancia de M···C₆₀.

Por lo que la transferencia de carga se puede relacionar con las energías de formación y con la distancia que existe entre el metal o el nitrógeno de Pc y el fullereno endoedral. Entre mayor sea el valor de la energía de formación y se encuentren más cercanos los dos componentes, existirá mayor TC.

6.4.2 Análisis de la transferencia de carga por átomos seleccionados

Se obtuvieron las cargas atómicas para los átomos más representativos en cada MPc aislada, así como de los complejos más interesantes (Tabla 6.8), los átomos elegidos son el metal (M), los cuatro átomos de nitrógeno que complejan a la Pc (N1, N2, N3, N4) y el átomo de carbono de la jaula que interacciona con el macrociclo (C1_{C60}), así como de los carbonos adyacentes que presentan un cambio en la carga (C2_{C60} y C3_{C60}).

Los complejos enlazados más fuertemente tienen las mayores cargas de Mulliken en los átomos de fullereno, que está relacionado con la distancia M···C₆₀ y la energía de formación (ΔE). Estos cambios de carga en los átomos de carbono de la jaula que están más cercanos al metal de Pc podrían confirmar que hay interacción entre ellos. Algunos fullerenos endoedrales aislados tienen una carga diferente a 0.001 *e* en los átomos de carbono que componen la jaula (que es la comúnmente encontrada), como MPc+H₂O@C₆₀ y



MPC+Sc₃N@C₈₀, en donde se sabe que la EE transfiera una cierta cantidad de carga al fullereno.

Tabla 6.8 Cargas de los átomos más representativos de las ftalocianinas aisladas y de algunos complejos no covalentes MPC+EE@C₆₀. Los valores fueron obtenidos a partir del análisis de población de Mulliken.

Compuesto	M	N1	N2	N3	N4	C1 _{C60}	C2 _{C60}	C3 _{C60}
H ₂ Pc	0.308, 0.308	-0.376	-0.527	-0.376	-0.527			
H ₂ Pc+CO@C ₆₀	0.319, 0.314	-0.528	-0.389	-0.389	-0.533	-0.016	0.003	
CO@C ₆₀						-0.002		
MnPc	0.762	-0.595	-0.580	-0.580	-0.595			
MnPc+N ₂ @C ₆₀	0.625	-0.534	-0.534	-0.526	-0.538	-0.113	-0.087	
N ₂ @C ₆₀						-0.001		
MnPc+Sc ₃ NC ₈₀	0.631	-0.526	-0.558	-0.547	-0.549	-0.162	-0.171	-0.049
Sc ₃ N@C ₈₀						-0.054	-0.043	-0.025
FePc	0.742	-0.571	-0.549	-0.549	-0.571			
FePc+N@C ₆₀	0.746	-0.551	-0.556	-0.557	-0.555	-0.153		
N@C ₆₀						0.000		
CoPc	0.569	-0.523	-0.522	-0.522	-0.523			
CoPc+H ₂ @C ₆₀	0.545	-0.502	-0.500	-0.512	-0.513	-0.002	-0.038	-0.003
H ₂ @C ₆₀						0.000		
NiPc	0.595	-0.532	-0.532	-0.532	-0.532			
NiPc+He@C ₆₀	0.611	-0.532	-0.535	-0.530	-0.530	-0.040		
He@C ₆₀						-0.001		
CuPc	0.506	-0.511	-0.511	-0.511	-0.511			
CuPc+H ₂ O@C ₆₀	0.461	-0.513	-0.512	-0.509	0.510	-0.024		
H ₂ O@C ₆₀						0.007		
ZnPc	0.785	-0.561	-0.561	-0.561	-0.561			
ZnPc+H ₂ @C ₆₀	0.788	-0.555	-0.561	-0.556	-0.554	-0.054		
H ₂ @C ₆₀						0.000		
ZnPc+He@C ₆₀	0.789	-0.556	-0.555	-0.554	0.561	-0.055		
He@C ₆₀						-0.001		

Como por ejemplo FePc+N@C₆₀ que tiene una carga asociada al átomo Fe de 0.746 e y a los átomos de N complejantes (-0.551,-0.556, -0.557 y -0.555 e), así como del átomo de carbono del FE más cercano a la molécula de Pc de -0.153 e (Figura 6.13). Se observa un cambio considerable entre la carga C1_{C60} al formarse el complejo.

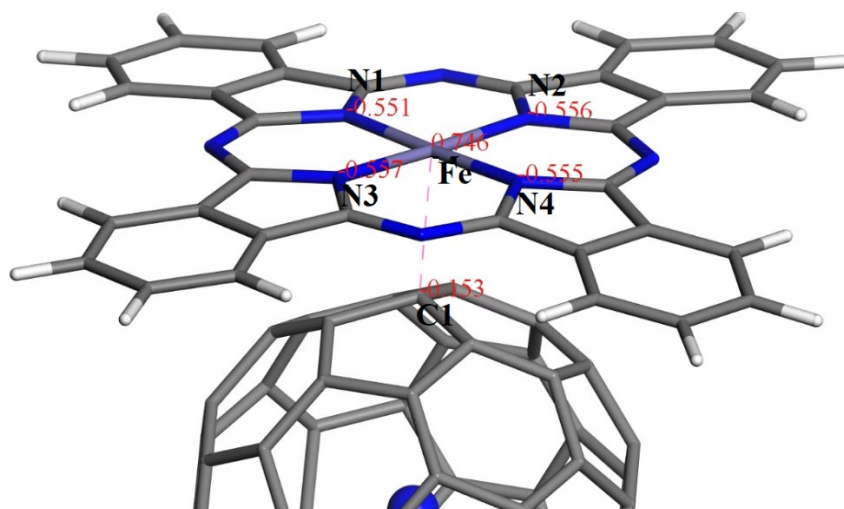


Fig 6.13 Estructura de FePc+N@C₆₀ con las cargas de los átomos más relevantes.

Se analizaron las cargas del complejo más estable de toda la serie de datos, MnPc+N₂@C₆₀ que además es el que tiene la menor distancia M···C₆₀ (-31.11 kcal/mol, 2.104 Å). El macrociclo MnPc tiene una carga atómica del manganeso de +0.762 *e* y al complejarse, el metal disminuye su carga a +0.625 *e*, las cargas de los N complejantes disminuyen de -(0.595-0.580) a -(0.538-0.526) *e*. El valor determinante es la carga del átomo de carbono del FE, en donde N₂@C₆₀ aislado tiene una carga promedio de sus átomos de C de -0.001 *e* pero al complejarse es de -0.113 y -0.082 *e* (complejo con formación de nuevos enlaces en dos átomos de carbono). La diada que tuvo el mayor cambio de carga de los átomos de carbono es MPc+Sc₃N@C₈₀, cambiando la carga de -0.043 *e* para el fullereno endoedral aislado a -0.171 *e* en el complejo.

En el caso de los FE aislados que contienen en su interior moléculas (H₂, N₂, CO, H₂O y Sc₃N), fueron tomadas en cuenta las cargas atómicas de los carbonos que están interaccionando con la ftalocianina de acuerdo con la posición predicha de la EE. Por ejemplo, H₂@C₆₀ en donde la molécula de hidrógeno está paralela a un par de hexágonos de la jaula cuando están interaccionando con Pc. Cabe señalar que en el caso del fullereno que atrapa agua, se observa un cambio de cargas en los átomos de carbono cercanos al oxígeno e hidrógenos encapsulados, observando una cierta transferencia de carga localizada en esas regiones.



Se tomó en cuenta el complejo $\text{CoPc}+\text{H}_2@\text{C}_{60}$ el cual tiene la EE perpendicular al macrociclo a diferencia del resto de complejos que están alineados paralelamente, no existe un cambio en la carga en $\text{C1}_{\text{C}_{60}}$ pero en el carbono adyacente cambia a $-0.038 e$, que puede estar relacionado a la alineación de la molécula de hidrógeno. También se analizó el complejo que tiene la esfera más alejada del macrociclo $\text{ZnPc}+\text{He}@\text{C}_{60}$, a pesar de la distancia muestra un cambio de carga notable. La carga de $\text{C1}_{\text{C}_{60}}$ en el FE aislado es de cero, mientras que en el complejo es de $-0.055 e$.

El cambio de la carga atómica en $\text{C1}_{\text{C}_{60}}$ podría mostrar una transferencia de carga y por lo tanto la interacción del Pc con la jaula, influenciada también por la especie endoedral.

En conclusión, existe una TC porque hay un cambio en la población total electrónica desde MPc a la jaula, considerado por el cambio de signo en la carga de $\text{C1}_{\text{C}_{60}}$. Es decir, el metal del macrociclo le transfiere carga al átomo de carbono más cercano de la jaula, por lo que los átomos de nitrógeno complejantes de Pc compensan esta transferencia brindando cierta cantidad de carga al metal. La compartición de carga del macrociclo a la nanoestructura de carbono afecta la planaridad de Pc.

6.4.3 Momento dipolar

Cuando existe una molécula polar o un ion molecular cercano a una molécula polar o no polar, la interacción entre ellas provoca que el momento dipolar (μ) del sistema resultante incremente. Las moléculas polares son capaces de polarizar a la jaula de carbono. En esta investigación se tienen dos especies endoedrales con dicha característica: CO y H₂O.

Al encapsular las EE polares se observa una disminución de μ . El momento dipolar de H₂O aislada es de aproximadamente 2.16 D, mientras que el fullereno C₆₀ vacío no tiene dipolo. En el presente estudio, la especie H₂O@C₆₀ aislada tiene un μ calculado de 1.43 D. Según estudios el dipolo apunta al centro de la jaula.¹⁵⁰ Se obtuvieron los momentos dipolares para los complejos $\text{MPc}+\text{CO}@\text{C}_{60}$ y $\text{MPc}+\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ (Tabla 6.9).



Tabla 6.9 Momento dipolar de los complejos no covalentes $\text{MPc}+\text{EE}@\text{C}_{60}$ polares. Los valores fueron obtenidos a partir del análisis de población de Mulliken.

	CO@C₆₀	H₂O@C₆₀
FE	0.15	1.43
H₂Pc	0.34	0.94
MnPc	0.82	2.05
FePc	0.53	1.77
CoPc	0.37	1.75
NiPc	0.52	1.62
CuPc	0.39	1.75
ZnPc	0.29	1.69

Se encontró que los complejos con las diferentes Pc generalmente aumentan el momento dipolar del fullereno endoedral, siendo el caso más significativo el de $\text{MnPc}+\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ con $\mu=2.05$ D. El complejo con la Pc de base libre disminuye el momento dipolar hasta 0.94 D. En el caso del monóxido de carbono existe un ligero incremento en μ , aunque no es tan representativo como en el caso de $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$.

El momento dipolar de los fullerenos polares se debe a cierta interacción de la especie endoedral con la jaula. El resultado del análisis de población de Mulliken en donde se observa un cambio en las cargas de los carbonos cercanos al oxígeno y los dos hidrógenos, es consecuencia de la polarización del fullereno.

6.5 Orbitales HOMO y LUMO

Uno de los parámetros que nos puede dar evidencia de la interacción entre el macrociclo y FE son los orbitales frontera HOMO-LUMO. La visualización de los orbitales moleculares muestra la localización de las regiones en donde se concentran los electrones en los niveles de mayor energía (HOMO) y aquellas regiones de mínima energía que están vacantes para aceptar electrones de una especie rica en densidad electrónica (LUMO). Los electrófilos podrán enlazarse al átomo donde el HOMO es



más fuerte (donde la densidad electrónica debido al par electrónico de más alta energía es más grande) y el nucleófilo deberían enlazarse al átomo donde LUMO está más disponible. Y la brecha HOMO-LUMO nos indica la diferencia en energía que existe entre estos orbitales frontera. los cuales nos ayudan a explicar la reactividad y propiedades electrónicas de los complejos.

6.5.1 Brecha HOMO-LUMO

Se obtuvieron las brechas HOMO-LUMO ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) para los fulerenos endoedrales sin complejar y complejados (Tabla 6.10). Los fulerenos C₆₀ y C₈₀ vacíos aislados tienen unos valores de brecha de 1.667 y 1.380 eV respectivamente.

La complejación de la esfera de carbono permite que la brecha disminuya con respecto a la del fullereno aislado, así como un ligero decremento en la brecha comparada con los complejos de fullereno vacío. Las MPcs sin complejar tienen una brecha con un rango desde 0.199 (FePc) a 1.467 eV (NiPc), donde la mayoría de las moléculas de ftalocianina tienen un valor de brecha HOMO-LUMO mayor a 1 eV.

Los valores de brecha HOMO-LUMO parten desde 0.057 a 1.189 eV. Para MPc+N@C₆₀ y MPc+P@C₆₀ se presenta una disminución drástica de los fulerenos endoedrales aislados (0.925 y 1.649 eV), comparada con sus complejos y con los otros sistemas, lo cual indica un efecto significativo de las especies endoedrales. Tal como lo presentan los conjugados ZnPc+N@C₆₀ y CoPc+P@C₆₀ con una brecha de 0.057 y 0.082 eV, los de menor valor en todo el conjunto de datos.

En donde también se encuentra un decremento considerable de la brecha en las diadas MPc+N₂@C₆₀, el FE aislado tiene una brecha de 3.012 eV, mientras que el híbrido con ftalocianina CoPc+N₂@C₆₀ resulta de 0.574 eV.



Tabla 6.10 Valores de la brecha HOMO-LUMO (eV) de las Pc y fulerenos endoedrales aislados, así como de los complejos correspondientes.

	Pc aislada	H@C ₆₀	H ₂ @C ₆₀	He@C ₆₀	He ₂ @C ₆₀	N@C ₆₀
FE		1.554	1.657	1.663	1.652	0.925
H₂Pc	1.393	0.792	0.903	0.890	0.876	0.163
MnPc	0.356	0.814	0.808	0.811	0.800	0.378
FePc	0.199	0.517	0.346	0.520	0.506	0.196
CoPc	1.018	0.618	0.438	0.441	0.438	0.106
NiPc	1.467	0.903	0.912	0.906	0.898	0.261
CuPc	1.105	0.795	0.441	0.702	0.694	0.112
ZnPc	1.418	0.582	0.721	0.721	0.713	0.057

	N ₂ @C ₆₀	P@C ₆₀	CO@C ₆₀	H ₂ O@C ₆₀	Sc ₃ N@C ₆₀
FE	3.012	1.562	1.649	1.633	1.380
H₂Pc	0.871	0.770	0.865	0.863	1.222
MnPc	0.819	0.811	0.819	0.830	0.835
FePc	0.688	0.678	0.601	0.678	0.903
CoPc	0.574	0.082	0.542	0.588	0.863
NiPc	0.890	0.884	0.893	0.879	1.189
CuPc	0.688	0.707	0.686	0.484	1.037
ZnPc	0.740	0.498	0.707	0.691	1.059

En la Tabla 6.10 se tienen resultados comparables para cada grupo de complejos variando el metal del macrociclo, aunque se presentan algunos valores que se distinguen del conjunto de datos por tener una mayor disminución de la brecha, los cuales se describen a continuación relacionando algunos parámetros mencionados anteriormente: ZnPc+P@C₆₀ (menor transferencia de carga que el resto de los complejos con zinc, tiene los átomos de nitrógeno más alejados al C₆₀ y una mayor distorsión en el macrociclo); CuPc+H₂@C₆₀ y CuPc+H₂O@C₆₀ (conservan la planaridad de Pc y tienen el metal de Pc más cercano al C₆₀); FePc+H₂@C₆₀ (distorsión del macrociclo) y CoPc+H₂@C₆₀ (alta transferencia de carga y EE alineada perpendicularmente, metal cercano al fullereno).

La brecha HOMO-LUMO se relaciona con la naturaleza de la especie endoedral, en el caso de las EE de capa abierta (H, N, P), encapsularlas dentro del C₆₀ provoca una



disminución de los valores. Entre menor sea la brecha, mayor será la reactividad de los complejos.

6.5 Distribución de los orbitales HOMO-LUMO

Se obtuvieron las gráficas de la distribución de orbitales HOMO-LUMO correspondientes de las ftalocianinas aisladas, así como de los complejos conformados por los diferentes tipos de fulerenos endoedrales (*Véase en Anexo 9.2*).

Algunos estudios computacionales de sistemas ftalocianina-fulereno C_{60} ,¹⁵¹ señalan que la distribución HOMO-LUMO se dispone de la siguiente manera: los orbitales HOMO se ubican en el macrociclo y LUMO en la esfera de carbono.

En general, la distribución de orbitales es de acuerdo a lo esperado (Figura 6.14), tal es el caso de sistemas constituidos por H_2Pc , $NiPc$, $CuPc$ y $ZnPc$. La cual permite conocer la reactividad de estos complejos, los orbitales frontera HOMO están asociados a la molécula de ftalocianina que será capaz de donar densidad electrónica y LUMO está delimitado a la jaula lo cual comprueba el carácter electroceptor del fullereno.

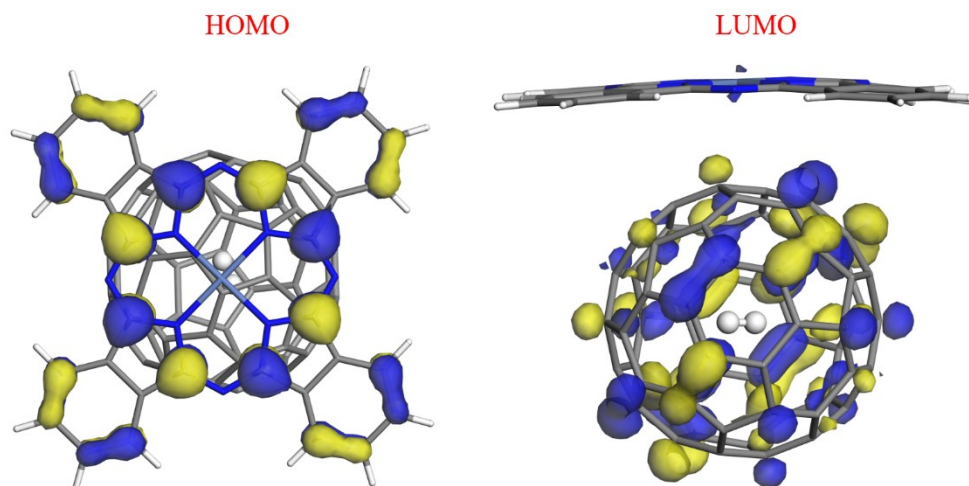


Fig 6.14 Distribución general de los orbitales HOMO y LUMO (valor de isosuperficies: 0.03 u.a.) para los complejos macrociclo-fulereno endoedral. Se muestra como ejemplo la diada $NiPc+H_2@C_{60}$.



En el caso de todos los híbridos con manganeso, ambos orbitales se encuentran en el macrociclo (Figura 6.15). Un comportamiento diferente a los híbridos de MnPc+C₆₀ vacío, donde se observa la separación de los orbitales descrita anteriormente. Este fenómeno también se presenta en FePc+CO@C₆₀, FePc+Sc₃N@C₈₀ y CuPc+Sc₃N@C₈₀. Los orbitales HOMO se ubican en los átomos de nitrógeno y en los átomos de carbono de los *o*-fenilenos y LUMO está localizado en el metal, por lo que será capaz de aceptar densidad electrónica. Tal comportamiento puede ser indicio de que el fullereno no participa en la distribución de los orbitales frontera.

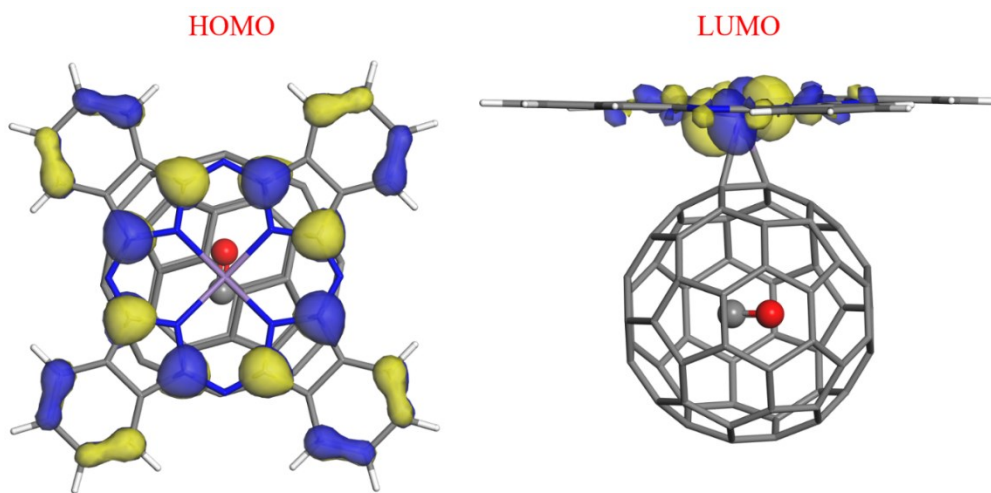


Fig 6.15 Distribución de los orbitales HOMO y LUMO (valor de isosuperficies: 0.03 u.a.) para los complejos con MnPc. Se muestra como ejemplo la diada MnPc+CO@C₆₀.

En la mayoría de los complejos que contienen FePc y CoPc, los orbitales LUMO se localizan principalmente en la esfera y se extienden hasta el átomo metálico de la Pc (Figura 6.16). Por lo que estos metales serán susceptibles a un ataque nucleofílico. Esta disposición es muy similar a los complejos análogos con C₆₀ vacío.

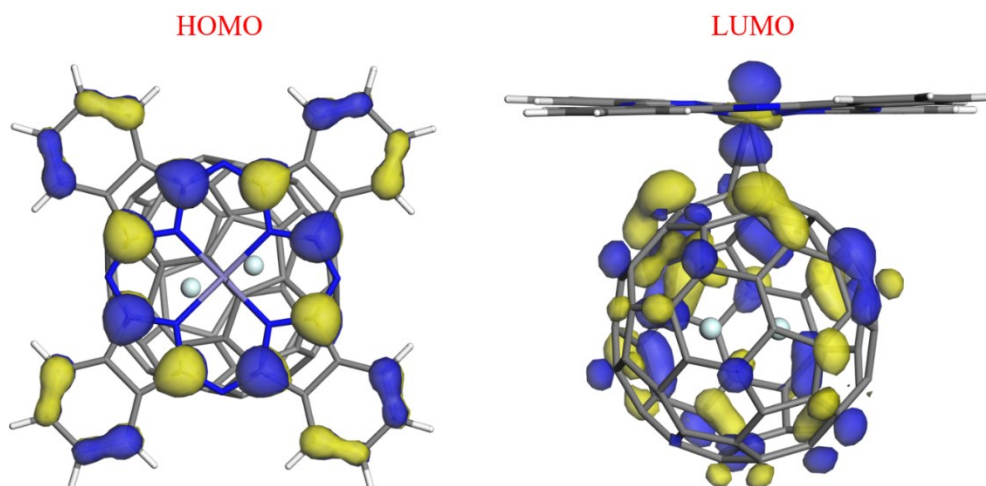


Fig 6.16 Distribución de los orbitales HOMO y LUMO (valor de isosuperficies: 0.03 u.a.) para los complejos con FePc y CoPc. Se muestra como ejemplo la diada FePc+He₂@C₆₀.

Tomando en cuenta la disminución de la brecha de los complejos MPc+N@C₆₀ y MPc+P@C₆₀, las gráficas HOMO y LUMO presentan características distintivas. La gráfica de orbitales LUMO para MPc+N@C₆₀ muestra dos grandes lóbulos exclusivamente en el átomo de nitrógeno contenido en la jaula de carbono, que es donde se localizan los orbitales de menor energía disponibles para aceptar densidad electrónica, un comportamiento razonable ya que el átomo de nitrógeno aislado es muy reactivo (Figura 6.17). Lo que podría indicar que este tipo de fullerenos endoedrales no tienen un comportamiento electroceptor en la superficie de la esfera.

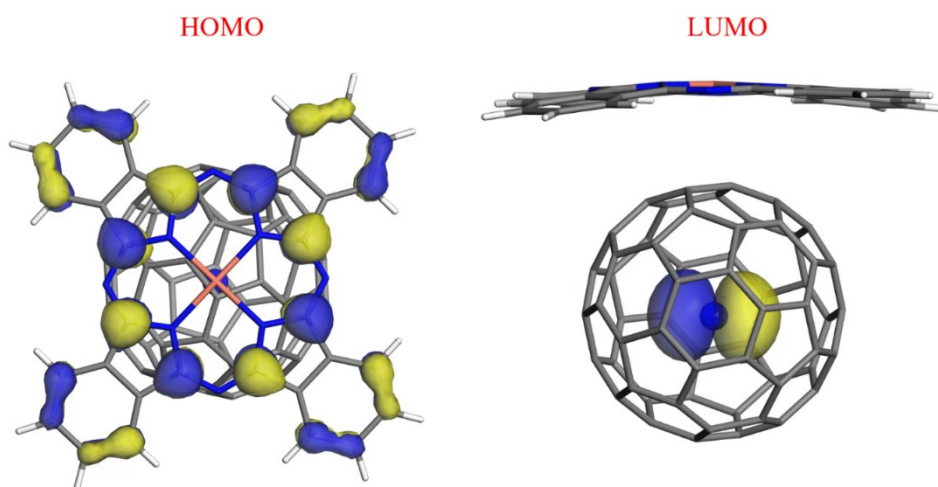


Fig 6.17 Distribución de los orbitales HOMO y LUMO (valor de isosuperficies: 0.03 u.a.) para los complejos MPc+N@C₆₀. Se muestra como ejemplo la diada CuPc+N@C₆₀.



La diferencia entre la distribución de orbitales de los complejos tipo $MPc+N@C_{60}$, es la orientación en la distribución de dichos lóbulos, en algunos casos se alinean horizontalmente con el macrociclo y en otro casos verticalmente. Esto se puede atribuir a la influencia del metal de transición en la especie endoédrica.

Por su parte, algunos complejos con fósforo ($H_2Pc+P@C_{60}$, $NiPc+P@C_{60}$ y $ZnPc+P@C_{60}$) ubican los orbitales HOMO en el macrociclo y LUMO en el fullereno tanto en su superficie como en P (Figura 6.18). Estas diadas son las que tienen los componentes $M\cdots C_{60}$ más alejados.

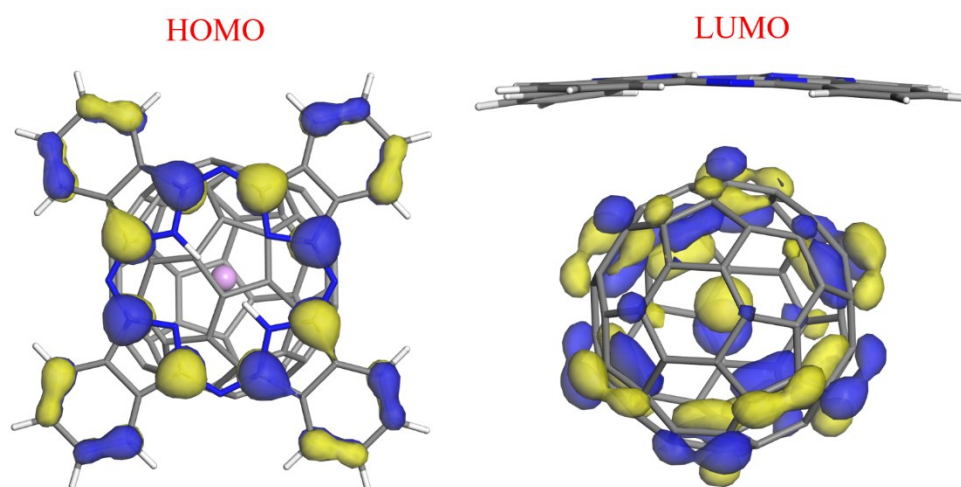


Fig 6.18 Distribución de los orbitales HOMO y LUMO (valor de isosuperficies: 0.03 u.a.) para los complejos $MPc+P@C_{60}$. Se muestra como ejemplo la diada $H_2Pc+P@C_{60}$.

Los complejos con $N@C_{60}$ y $P@C_{60}$ presentan una distribución similar a la de sus fullerenos aislados (Figura 16.19). En el primer caso, los orbitales LUMO permanecen solo en la especie endoedra, lo que indica que no hay algún cambio al interactuar con Pc, a pesar de la fuerte interacción y las distancias tan cortas entre $M\cdots C_{60}$. Y en el segundo caso los orbitales LUMO se distribuyen dentro del fullereno así como en la superficie esférica. La visualización de los orbitales frontera ilustra la diferencia de valores de la brecha HOMO-



LUMO entre ellos, en donde los complejos $MPc+N@C_{60}$ tiene unos valores desde 0.057 a 0.378 eV y $MPc+N@C_{60}$ un rango entre 0.498 a 0.884 eV.

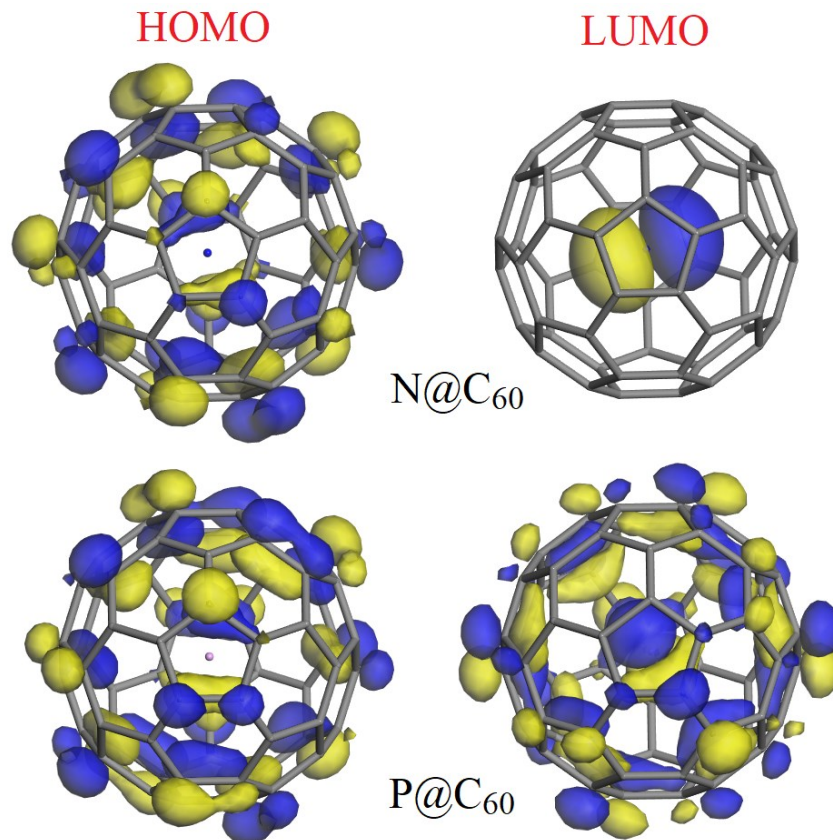


Fig 6.19 Distribución de los orbitales HOMO-LUMO (valor de isosuperficies: 0.03 u.a.) para los fulerenos endoedrales $N@C_{60}$ y $P@C_{60}$ aislados.

La distribución de orbitales frontera HOMO-LUMO se ve influenciada por el metal de la ftalocianina (Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) y por la especie endoedral de la jaula. De modo que brinda un panorama de la reactividad de los complejos para una derivatización química subsecuente.



6.7 Densidad de espín

La densidad de espín nos permite conocer la probabilidad de encontrar al electrón desapareado en los componentes del complejo y así conocer las zonas de mayor reactividad en los componentes de capa abierta: átomos metálicos de Pc (Mn, Co y Cu) y FE (H@C₆₀, N@C₆₀, P@C₆₀). El comportamiento del espín de las diadas MPc+EE@C₆₀ fue interpretado en términos de gráficas de la distribución de la densidad de espín en donde se grafican dos tipos de espín: espín hacia arriba y espín hacia abajo. Así como de los valores numéricos de espín

6.7.1 Valores de espín

Se extrajeron los valores de espín de las ftalocianinas aisladas y complejadas (Tabla 6.11). En los híbridos de manganeso se predice que el átomo metálico transfiere 2/3 de sus electrones desapareados a la jaula de carbono, manteniendo en promedio un valor de espín de 1.227 *e* (el espín de MnPc aislada es de 3.340 *e*). Excluyendo MnPc+CO@C₆₀ que disminuye hasta 1.127 *e*. Los complejos de CuPc+EE@C₆₀ casi no afectan el espín de cobre que permanece en 0.528 *e*.

En los complejos de cobalto con H@C₆₀, N@C₆₀, N₂@C₆₀ y P@C₆₀, se aprecia una disminución moderada en el espín entre 0.901 y 0.915 *e*. Mientras que para H₂@C₆₀, He@C₆₀, CO@C₆₀, H₂O@C₆₀ se encuentran entre 0.680 y 0.688 *e*, en donde se deduce que se transfiere la mitad de sus electrones desapareados al fullereno. Y He₂@C₆₀ que tiene un valor de 0.884 *e*. Los resultados con manganeso y cobalto están relacionados con la fuerte unión y la mejor distancia en estas diadas, facilitando la transferencia de electrones.



Tabla 6.11 Valores de espín (e) de los átomos paramagnéticos M (M = Mn, Co, Cu) en las ftalocianinas aisladas y con los diferentes fulerenos. Los valores fueron obtenidos a partir del análisis de población de Mulliken.

	MPc aislada	C₆₀	H@C₆₀	H₂@C₆₀	He@C₆₀	He₂@C₆₀
MnPc	3.340	1.261	1.227	1.227	1.230	1.226
CoPc	1.091	0.915	0.913	0.680	0.688	0.884
CuPc	0.530	0.528	0.528	0.528	0.528	0.528

	N@C₆₀	N₂@C₆₀	P@C₆₀	CO@C₆₀	H₂O@C₆₀
MnPc	1.229	1.227	1.223	1.127	1.227
CoPc	0.901	0.902	0.914	0.680	0.682
CuPc	0.528	0.529	0.528	0.528	0.528

Los fulerenos endoedrales de capa abierta H@C₆₀, N@C₆₀ y P@C₆₀ aislados tienen unos valores promedio de espín de los átomos H, N y P de 0.996, 2.985 y 2.988 e , respectivamente (Tabla 6.12). El espín permaneció sin variaciones considerables en cada una de las diadas correspondientes, con lo cual que concluye que no hay una transferencia de espín significativa a la jaula de C₆₀.

Tabla 6.12 Valores de espín (e) de las especies endoedrales de capa abierta EE (EE = H, N, P) de los fulerenos aislados, así como en los complejos correspondiente Los valores fueron obtenidos a partir del análisis de población de Mulliken.

	H@C₆₀	N@C₆₀	P@C₆₀
FE	0.996	2.985	2.988
H₂Pc	0.996	2.984	2.988
MnPc	0.995	2.983	2.987
FePc	0.996	2.971	2.982
CoPc	0.996	2.972	2.980
NiPc	0.996	2.979	2.986
CuPc	0.996	2.983	2.988
ZnPc	0.996	2.982	2.987

Los valores de espín están relacionados con la posibilidad de deslocalizar al electrón desapareado dependiendo del número de electrones desapareados, por lo que MnPc (d^5) es capaz de compartir en una mayor proporción su espín con la jaula. En



la molécula CoPc disminuye esta tendencia y para CuPc ya no se aprecia. El espín de la especie endoedraal no se modifica al complejarse con los macrociclos.

6.7.1 Distribución de la densidad de espín

Las gráficas de distribución de la densidad de espín muestran que dicha densidad se concentra comúnmente en el metal, extendiéndose a los átomos de nitrógeno de la esfera de coordinación MN_4 . Se compararon las gráficas de densidad de espín de las Pcs aisladas y complejadas (Véase en Anexo 9.3).

En las diadas de CuPc se tiene un solo tipo de electrones, la mayoría presenta del tipo espín hacia arriba a excepción de $CuPc+H_2O@C_{60}$ que muestra espín hacia arriba abajo (Figura 6.20). La densidad de espín también puede ser encontrada en los átomos de N de la esfera de coordinación, distribuida en gran cantidad en CuPc. Lo cual concuerda con los valores de espín, los cuales no son transferidos de Pc a la jaula.

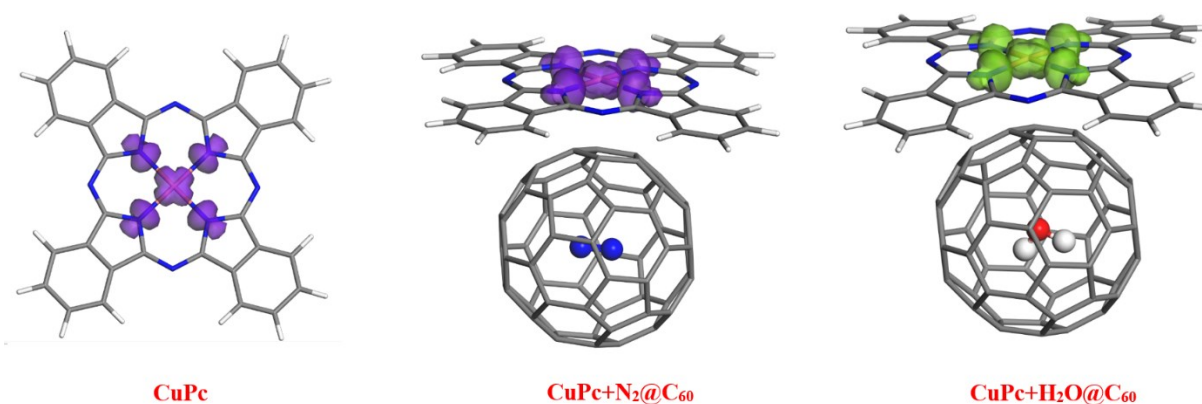


Figura 6.20 Distribución de la densidad de espín (valor de isosuperficies: 0.017 u.a.) de la ftalocianina de cobre aislada, así como de los complejos $CuPc+N_2@C_{60}$ y $CuPc+H_2O@C_{60}$ en donde se encuentra un solo tipo de electrones. Los lóbulos violetas corresponden al espín hacia arriba y los verdes al espín hacia abajo.



Mientras que para el resto de los complejos se pueden apreciar los espines en ambos sentidos. La forma general del lóbulo principal permanece esencialmente igual a la ftalocianina aislada correspondiente, aunque la dirección de espín puede ser invertida (Figura 6.21). Por ejemplo, los sistemas con manganeso que tienen en su mayoría el espín hacia arriba, aunque se invierte en $\text{MnPc}+\text{H}@C_{60}$. En todos los conjugados con MnPc los lóbulos se extienden ligeramente a dos átomos de carbono del fullereno. Lo cual nos indica en donde se encuentran los electrones desapareados.

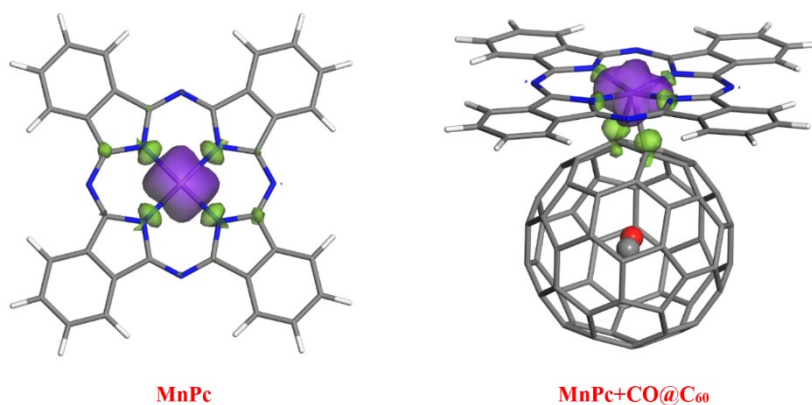


Figura 6.21 Distribución de la densidad de espín para MnPc aislada en comparación con $\text{MnPc}+\text{CO}@C_{60}$. (valor de isosuperficies: 0.017 u.a.). Los lóbulos violetas corresponden al espín hacia arriba y los verdes al espín hacia abajo.

La molécula de CoPc aislada tiene principalmente el espín hacia abajo y para sus híbridos, generalmente los complejos invierten la distribución del espín hacia arriba (Figura 6.22). Solo permanecen de esta forma en los casos de $\text{CoPc}+\text{N}@C_{60}$ y $\text{CoPc}+\text{P}@C_{60}$. Además, se observa que una porción de densidad de espín es transferida a la jaula. Esta distribución también está relacionada a la forma de los orbitales LUMO para los complejos con cobalto.

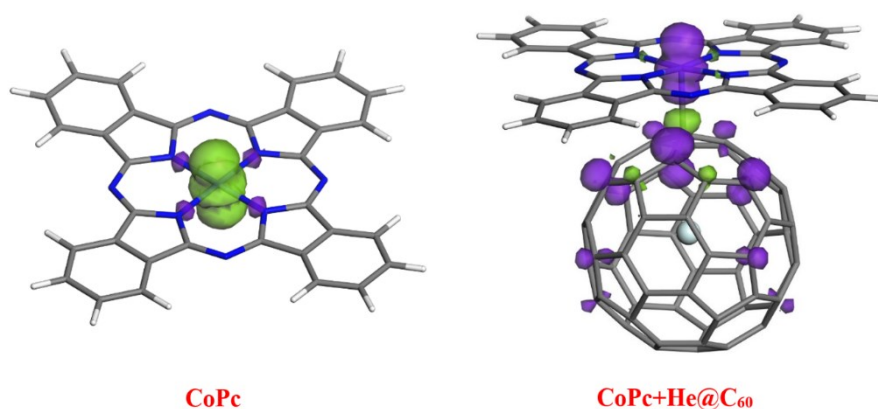


Figura 6.22 Distribución de la densidad de spin de CoPc aislada (espín hacia abajo) y de uno de sus complejos con fulereno CoPc+He@C₆₀ (valor de isosuperficies: 0.017 u.a.). Los lóbulos violetas corresponden al espín hacia arriba y los verdes al espín hacia abajo.

El carácter de capa abierta de algunas especies endoedrales origina un lóbulo adicional en donde la forma depende de la EE contenida, para H@C₆₀ y N@C₆₀ es esférica y en P@C₆₀ tiene forma de mancuerna con una gran dona alrededor (similar a un orbital d_{z^2}), donde la densidad electrónica del espín hacia arriba contribuye en la parte de la “dona” y la densidad electrónica del espín hacia abajo forma el componente “mancuerna” (Figura 6.23). Este comportamiento se encuentra descrito en la literatura, el cual está dado por la compresión de la densidad de espín de P cuando se encuentra desplazado fuera del centro de la jaula, el orbital $3p_z$ del fosforo se contrae.¹⁵² El complejo CoPc+P@C₆₀ es el que tiene la EE con un mayor desplazamiento del centro de la jaula, por lo que es el único con dicha forma y una ligera porción de espín es presentada en la superficie de la esfera.

Los lóbulos de las EE de capa abierta tienen una naturaleza invertida (espín hacia arriba o espín hacia abajo) a los lóbulos relacionados al metal de Pc, lo cual puede ser descrito como una compensación de la densidad de espín. Si se tiene una distribución de espín arriba en MPc, la EE tendrá una distribución de espín hacia abajo.

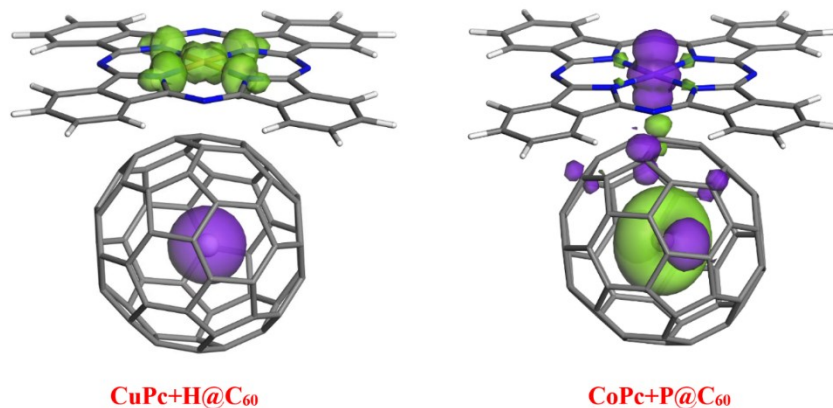


Figura 6.23 Distribución de la densidad de espín para especies endoedrales de capa abierta H, N y P (valor de isosuperficies: 0.017 u.a.). Como ejemplo se muestra CuPc+H@C₆₀ y CoPc+P@C₆₀. Los lóbulos violetas corresponden al espín hacia arriba y los verdes al espín hacia abajo.

Las diadas que contienen CuPc tienen un carácter simplemente aditivo, mientras que las formadas con ftalocianinas con Mn y Co, contienen nuevos lóbulos de spin en los átomos de carbono de la jaula en el sitio de enlace (MnPc) y adyacente al sitio de enlace (CoPc).

La distribución de la densidad de espín depende del número de electrones desapareados que tiene el metal de Pc, en lugar de estar relacionado directamente con la fuerza de la interacción en términos de energías de formación ΔE o con la distancia $M \cdots C_{60}$. Además, la especie endoedrales es capaz de compensar esta distribución cambiando su carácter de tipo de espín (espín arriba o espín abajo). Por lo tanto, los electrones desapareados de las dos entidades que forman los complejos (Pc y fullereno) se encuentran interaccionando, es decir se están acoplando.



Capítulo

7

7. Conclusiones

- (1) Es posible la formación de los complejos no covalentes de fulerenos endoedrales $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$, $He@C_{60}$, $He_2@C_{60}$, $N@C_{60}$, $N_2@C_{60}$, $CO@C_{60}$, $P@C_{60}$, $H_2O@C_{60}$ y $Sc_3N@I_h-C_{80}$ con ftalocianinas metálicas $3d(II)$ y de base libre, de acuerdo con los cálculos de las energías de formación que van desde -31.15 a -14.35 kcal/mol.
- (2) De acuerdo con los cálculos de estructura electrónica existen cuatro tipos de patrones de coordinación ftalocianina con los fulerenos endoedrales no metálicos y tres para los fulerenos endoedrales metálicos: 1) los dos átomos de hidrógeno centrales de la Pc base libre interaccionan con la unión 5:6:6 y 5:6:6 (o 6:6:6) del fullereno endoedral; 2) MnPc interacciona en la unión 6,6; 3) CoPc con la unión 5:6:6 y 4) la mayoría de los complejos con FePc, NiPc, CuPc y ZnPc interaccionan con la unión 5:6:6 del fullereno en FEnM y en 6:6:6 para FEM, siendo este patrón de coordinación el más común entre la serie de metales de transición $3d$.



- (3) Los complejos con manganeso, hierro y cobalto son capaces de formar nuevos enlaces con la jaula de carbono debido a que son más pequeños que el resto de los metales.
- (4) Las distancias de enlace en las especies endoedrales son la mismas que las moléculas por sí solas (H_2 , He_2 , N_2 , CO , H_2O), lo que indica que no se ve afectada por la complejación de la jaula.
- (5) La planaridad de la ftalocianina se ve afectada por la complejación con fulerenos endoedrales debido a la cercanía entre los átomos de Pc y la jaula de carbono, esto debido a una mayor atracción entre el metal y el sistema π de la nanoestructura de carbono provoca una mayor distorsión.
- (6) Las energías de formación de los complejos $MPc+EE@C_{60}$ del presente trabajo son comparables con aquellas que tienen fulerenos vacíos, aunque los fulerenos endoedrales forman complejos más estables. Los parámetros geométricos como la distancia $M\cdots C_{C60}$, $N\cdots C_{C60}$ y la planaridad del macrociclo también están correlacionados.
- (7) El potencial electrostático nos permite encontrar las zonas cargadas positiva y negativamente, con una riqueza o deficiencia electrónica. Los resultados muestran ligeras variaciones entre las ftalocianinas aisladas y los complejos Pc-fulereno. En el fullereno endoedral pueden ocurrir adiciones electrofílicas de otra especie rica en electrones (región positiva) y MPc es capaz donar densidad electrónica (región negativa). A excepción de los complejos con agua, en donde la distribución de cargas no solamente permanece en el macrociclo, sino dentro de la jaula.
- (8) De acuerdo con el análisis de población de Mulliken, la transferencia de carga se da del macrociclo a la nanoestructura de carbono, que está relacionado con la energía de formación de los complejos y la distancia entre el metal de Pc y el fullereno endoedral.



Aquellos que sean más estables y tengan la menor distancia entre dichos átomos, tendrán la mayor transferencia de carga. Un cambio en la carga del átomo de carbono de FE que interacciona directamente con el metal de Pc podría demostrar que se encuentran interaccionando, lo que también se ve influenciado por la especie endoedral. La compartición de carga del macrociclo a la nanoestructura de carbono afecta la planaridad de Pc.

- (9) La encapsulación de moléculas polares en el fullereno (MPc+CO@C₆₀ y MPc+H₂O) provoca una polarización de la jaula. El momento dipolar aumenta de acuerdo con las diferentes ftalocianinas, el agua provoca un mayor cambio en μ que CO.
- (10) La brecha HOMO-LUMO se relaciona con la naturaleza de la especie endoedral, en el caso de las de capa abierta (H, N, P) encapsularlas dentro del C₆₀ provoca una disminución en los valores. Entre menor sea la brecha, mayor será la reactividad de los complejos.
- (11) La distribución de orbitales frontera HOMO-LUMO se ve influenciada por el metal de la ftalocianina (Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) y por la especie endoedral de la jaula. Los orbitales HOMO se encuentran generalmente ubicados en el macrociclo por lo tanto serán capaces de donar densidad electrónica y LUMO está localizado en el fullereno, con lo que se confirma su naturaleza electroceptora. Este análisis permite conocer la reactividad de los complejos para una derivatización química subsecuente.
- (12) Las tres ftalocianinas de capa abierta (MnPc, CoPc y CuPc) tienen un comportamiento en su estado de espín diferente: el átomo de manganeso es capaz de transferir 2/3 partes de sus electrones desapareados al fullereno, mientras que cobalto solo la mitad y Cu no se ve afectado. La especie endoedral de capa abierta (H, N y P) no tienen cambios tangibles en su valor de espín al ser complejadas con Pc.



- (13) La forma en que se distribuye la densidad de espín de las Pc depende del número de electrones desapareados que tiene el metal de Pc y de la especie endoedral de capa abierta del fullereno, la cual compensa el carácter de tipo de espín lo que indica que se encuentran interaccionando. Este comportamiento se puede aprovechar para aplicaciones que requieran de un carácter de espín específico.



Capítulo



8. *Perspectivas*

El proyecto de investigación “*Estudios teóricos de la interacción de ftalocianinas con fulerenos endoedrales*” puede ser enriquecido mediante distintos recursos. De acuerdo con los resultados de energías de formación se conoce la estabilidad de los complejos, por lo que sería interesante desarrollar una estrategia para su síntesis y caracterización.

Los resultados de la presente tesis brindan un panorama general de la formación de complejos no covalentes macrociclo-fulereno endoedral, aunque se podría profundizar su estudio variando algunos parámetros y buscando nuevas propiedades. Además del estudio de nuevas diadas con fulerenos endoedrales que contengan otros elementos químicos tales como tierras raras o variando el macrociclo empleando, por ejemplo, la porfirina con las condiciones establecidas anteriormente.

El empleo de otras metodologías más sofisticadas para el cálculo de estructura electrónica de estos sistemas está poco explorado, así como el análisis posterior para la



obtención de propiedades locales, lo cual abre un amplio campo de estudio para interacciones no covalentes de los sistemas propuestos.

Los resultados de la distribución del potencial electrostático, así como de los orbitales HOMO-LUMO permiten conocer la reactividad de los complejos, por lo que se podría realizar una derivatización subsecuentes para mejorar algunas de sus propiedades como la transferencia electrónica.

Los complejos que contienen fulerenos endoedrales de capa abierta $MPc+N@C_{60}$ y $MPc+P@C_{60}$ son candidatos para ser aplicados en dispositivos que requieren de un comportamiento de espín característico, ya que se observó que el espín de cada componente (MPc y EE de capa abierta) interacciona entre sí, es decir se están acoplando.

Capítulo

9

9. Anexo



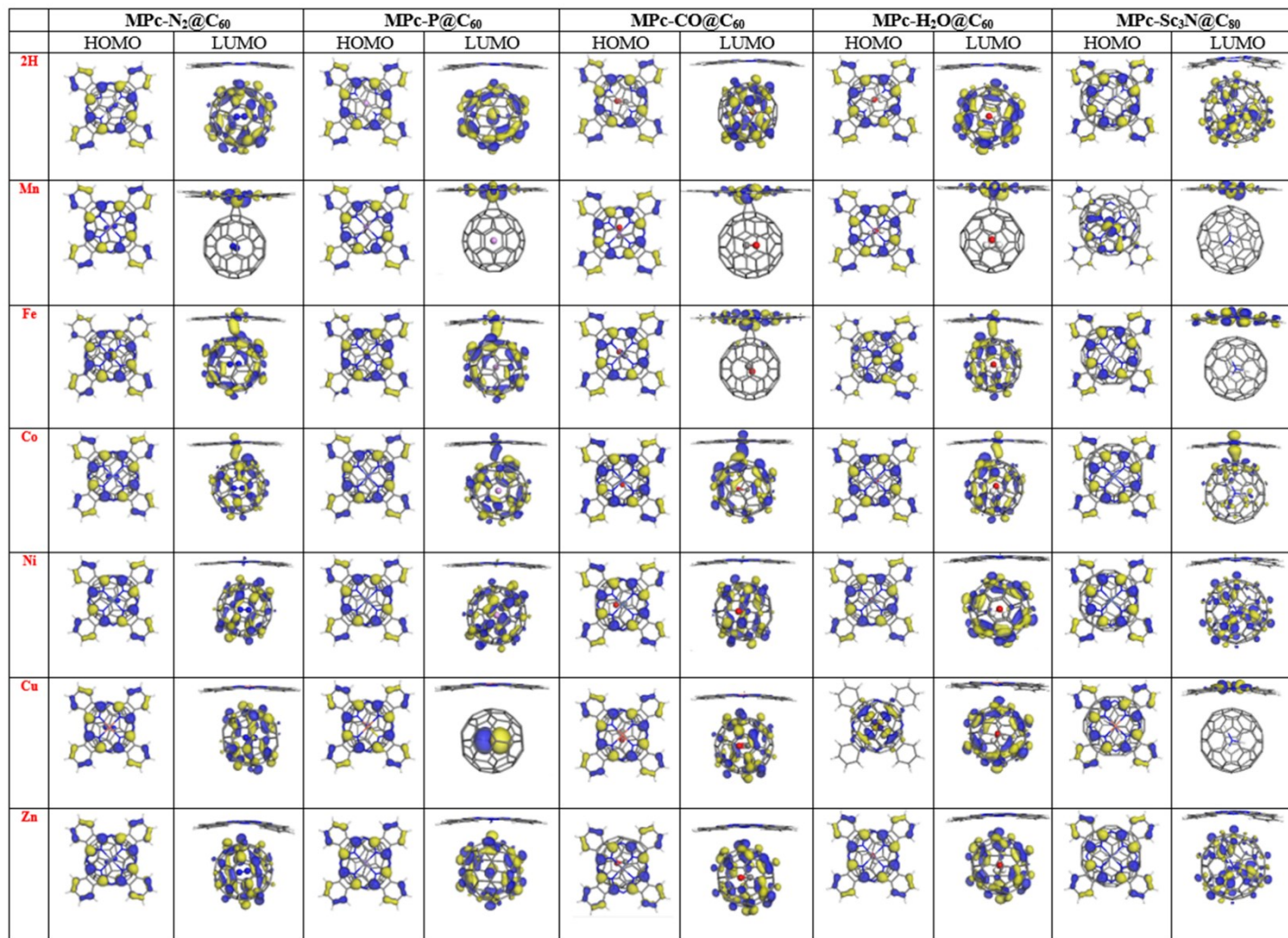
9.1 Tabla de parámetros obtenidos de los cálculos en la paquetería Materials Studio 6.0, utilizando el funcional PBE dentro de GGA, considerando la corrección a la dispersión de Grimme. Se muestran las energías totales (en Ha) de las Pc aisladas y de todos los complejos, las energías de formación ΔE (kcal/mol), energías HOMO-LUMO y brecha HOMO-LUMO (eV), distancia M...CC₆₀ y N...CC₆₀ más corta entre MPc y el complejo (Å), así como los ángulos de distorsión N-M-N en las moléculas MPc.

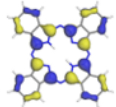
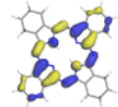
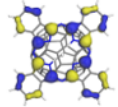
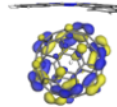
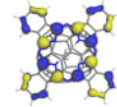
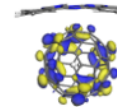
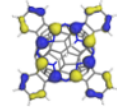
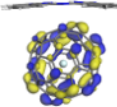
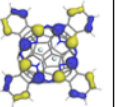
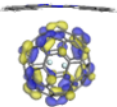
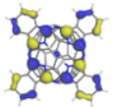
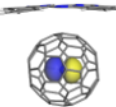
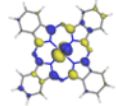
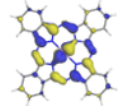
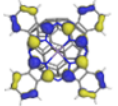
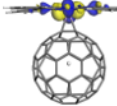
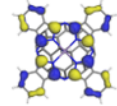
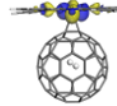
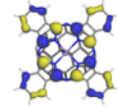
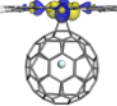
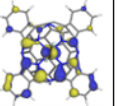
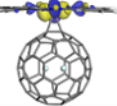
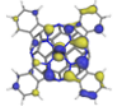
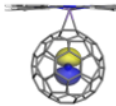
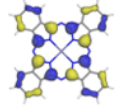
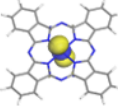
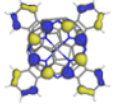
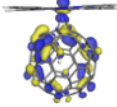
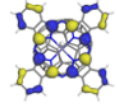
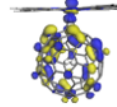
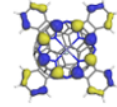
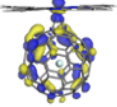
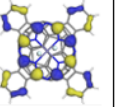
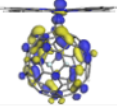
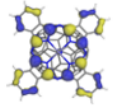
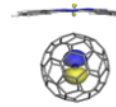
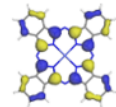
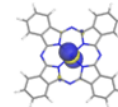
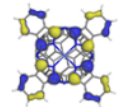
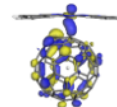
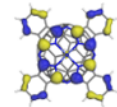
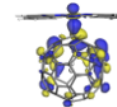
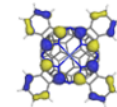
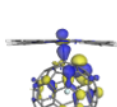
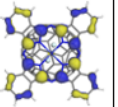
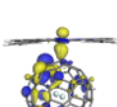
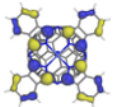
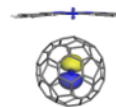
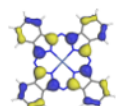
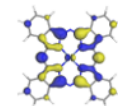
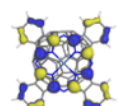
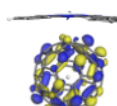
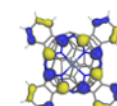
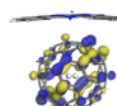
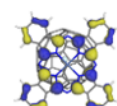
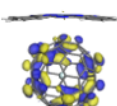
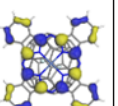
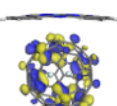
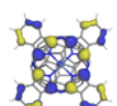
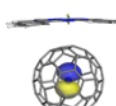
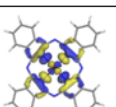
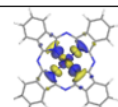
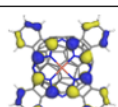
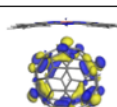
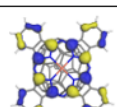
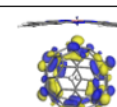
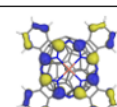
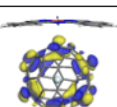
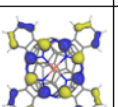
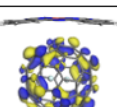
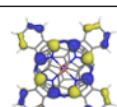
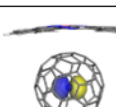
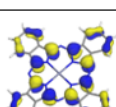
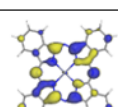
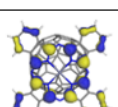
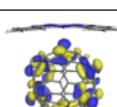
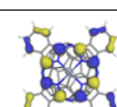
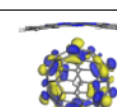
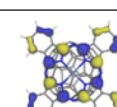
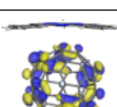
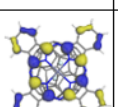
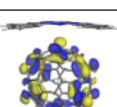
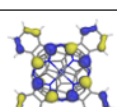
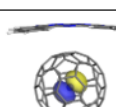
Compuesto	Etotal, Ha	ΔE , kcal/mol	EHOMO, eV	ELUMO, eV	Egap, eV	M...CC60 (Å)	N...CC60 (Å)	N-M-N (°)
H@C ₆₀	-2284.8712435		-6.1525	-4.5987	1.554			
H ₂ @C ₆₀	-2285.5435562		-6.1879	-4.5307	1.657			
He@C ₆₀	-2287.2646536		-6.1879	-4.5253	1.663			
He ₂ @C ₆₀	-2290.1541589		-6.1906	-4.5389	1.652			
H2Pc	-1666.9856580		-5.0940	-3.7008	1.393			178.8, 179.0
MnPc	-2816.7468451		-4.4681	-4.1116	0.356			179.4, 179.9
FePc	-2929.4557902		-5.0259	-4.8273	0.199			180.0, 180.0
CoPc	-3048.5589266		-5.0450	-4.0273	1.018			179.5, 179.6
NiPc	-3174.1074704		-5.0640	-3.5973	1.467			180.0, 180.0
CuPc	-3306.2221326		-5.0668	-3.9620	1.105			179.7, 179.9
ZnPc	-3445.0597030		-5.0668	-3.6490	1.418			180.0, 180.0
H ₂ Pc+H@C ₆₀	-3951.8855189	-17.96	-5.1756	-4.3838	0.792	2.843, 2.941	3.019	173.2, 176.9
MnPc+H@C ₆₀	-5101.6653045	-29.63	-5.2491	-4.4355	0.814	2.126, 2.146	2.667	165.8, 161.5
FePc+H@C ₆₀	-5214.3875920	-17.15	-5.1212	-4.6042	0.517	2.199, 2.206	2.625	169.6, 163.2
CoPc+H@C ₆₀	-5333.4696105	-24.75	-5.1103	-4.4926	0.618	2.407	2.924	175.9, 176.9
NiPc+H@C ₆₀	-5459.0075357	-18.09	-5.1756	-4.2722	0.903	2.773	2.999	179.0, 178.6
CuPc+H@C ₆₀	-5591.1252751	-20.02	-5.1321	-4.3375	0.795	2.823	3.033	177.7, 178.4
ZnPc+H@C ₆₀	-5729.9612418	-19.01	-5.0913	-4.5089	0.582	2.738	3.055	177.8, 176.9
H ₂ Pc+H ₂ @C ₆₀	-3952.5578579	-17.97	-5.1756	-4.2722	0.903	2.832, 2.932	2.969	169.1, 172.6
MnPc+H ₂ @C ₆₀	-5102.3363806	-28.85	-5.2464	-4.4382	0.808	2.127, 2.147	2.666	161.3, 165.7
FePc+H ₂ @C ₆₀	-5215.0586574	-16.37	-4.9525	-4.6069	0.346	2.201, 2.207	2.638	163.5, 169.6
CoPc+H ₂ @C ₆₀	-5334.1376231	-22.05	-5.1511	-4.7130	0.438	2.220	2.915	174.0, 173.8
NiPc+H ₂ @C ₆₀	-5459.6787081	-17.37	-5.1783	-4.2667	0.912	2.773	3.002	179.0, 178.5
CuPc+H ₂ @C ₆₀	-5591.7955469	-18.74	-5.1484	-4.7076	0.441	2.410	2.923	180.0, 179.5
ZnPc+H ₂ @C ₆₀	-5730.6340862	-19.34	-5.1049	-4.3838	0.721	2.863	3.069	176.8, 177.9
H ₂ Pc+He@C ₆₀	-3954.2789850	-17.99	-5.1783	-4.2885	0.890	2.865, 2.952	3.025	173.2, 176.7
MnPc+He@C ₆₀	-5104.0573370	-28.76	-5.2464	-4.4355	0.811	2.125, 2.146	2.663	161.4, 165.8
FePc+He@C ₆₀	-5216.7796579	-37.16	-5.1212	-4.6014	0.520	2.205, 2.206	2.638	163.6, 169.7
CoPc+He@C ₆₀	-5335.8584554	-21.88	-5.1511	-4.7103	0.441	2.221	2.907	174.0, 174.0
NiPc+He@C ₆₀	-5461.3997997	-17.37	-5.1756	-4.2695	0.906	2.772	3.000	178.6, 179.1
CuPc+He@C ₆₀	-5593.5159904	-18.33	-5.1321	-4.4300	0.702	2.788	3.042	179.5, 180.0
ZnPc+He@C ₆₀	-5732.3551402	-19.32	-5.1021	-4.3810	0.721	2.865	3.072	176.7, 178.0
H ₂ Pc+He ₂ @C ₆₀	-3957.1684599	-17.97	-5.1811	-4.3048	0.876	2.851, 2.946	3.020	173.1, 176.9
MnPc+He ₂ @C ₆₀	-5106.9460667	-28.28	-5.2491	-4.4491	0.800	2.118, 2.155	2.682	161.5, 165.9
FePc+He ₂ @C ₆₀	-5219.6692612	-16.37	-5.1212	-4.6151	0.506	2.202	2.637	163.5, 169.6
CoPc+He ₂ @C ₆₀	-5338.7479567	-21.88	-5.1511	-4.7130	0.438	2.225	2.944	173.7, 174.1
NiPc+He ₂ @C ₆₀	-5464.2894653	-17.47	-5.1783	-4.2804	0.898	2.758	2.997	178.6, 179.2
CuPc+He ₂ @C ₆₀	-5596.4057100	-18.46	-5.1321	-4.4382	0.694	2.789	3.044	179.0, 179.8
ZnPc+He ₂ @C ₆₀	-5735.2449150	-19.49	-5.1049	-4.3919	0.713	2.856	3.065	176.5, 177.8



Compuesto	Etotal, Ha	ΔE, kcal/mol	EHOMO, eV	ELUMO, eV	Egap, eV	M--CC60 (Å)	N--CC60 (Å)	N-M-N (°)
N@C ₆₀	-2338.9155531		-6.1824	-5.2572	0.925			
N ₂ @C ₆₀	-2393.8348425		-7.5620	-4.5497	3.012			
P@C ₆₀	-2625.4960516		-6.1797	-4.6178	1.562			
CO@C ₆₀	-2397.6158456		-6.2015	-4.5525	1.649			
H ₂ O@C ₆₀	-2360.7724545		-6.1770	-4.5443	1.633			
Sc ₃ N@C ₆₀	-5382.6510328		-5.747	-4.367	1.380			
H ₂ Pc+N@C ₆₀	-4005.9294973	-17.75	-5.1702	-5.0069	0.163	2.783, 2.901	2.998	179.1, 174.6
MnPc+N@C ₆₀	-5155.7082638	-28.78	-5.2464	-4.8681	0.378	2.129, 2.144	2.679	161.3, 165.6
FePc+N@C ₆₀	-5268.4343033	-18.66	-5.1381	-4.9416	0.196	2.468	2.944	177.9, 178.3
CoPc+N@C ₆₀	-5387.5130189	-24.18	-5.1130	-5.0069	0.106	2.401	2.918	175.3, 176.3
NiPc+N@C ₆₀	-5513.0512234	-17.70	-5.1811	-4.9198	0.261	2.761	2.996	178.6, 179.2
CuPc+N@C ₆₀	-5645.1658299	-17.66	-5.1076	-4.9960	0.112	2.846	3.037	175.5, 177.1
ZnPc+N@C ₆₀	-5784.0063096	-19.49	-5.1049	-5.0477	0.057	2.851	3.069	177.3, 178.6
H ₂ Pc+N ₂ @C ₆₀	-4060.8497818	-18.37	-5.1811	-4.3103	0.871	2.853, 2.944	3.018	176.7, 173.1
MnPc+N ₂ @C ₆₀	-5210.6312668	-31.11	-5.2409	-4.4219	0.819	2.104, 2.125	2.622	159.5, 168.1
FePc+N ₂ @C ₆₀	-5323.3519173	-17.61	-5.1402	-4.4518	0.688	2.478	2.911	178.0, 178.2
CoPc+N ₂ @C ₆₀	-5442.4311842	-23.48	-5.1185	-4.5443	0.574	2.361	2.914	175.4, 176.3
NiPc+N ₂ @C ₆₀	-5567.9704466	-17.65	-5.1783	-4.2885	0.890	2.769	2.997	178.6, 179.1
CuPc+N ₂ @C ₆₀	-5700.0863767	-18.45	-5.1348	-4.4463	0.688	2.806	3.046	179.2, 179.9
ZnPc+N ₂ @C ₆₀	-5838.9270946	-20.42	-5.1239	-4.3838	0.740	2.796	3.018	174.3, 176.1
H ₂ Pc+P@C ₆₀	-4292.5103222	-17.95	-5.1702	-4.4001	0.770	2.802, 2.923	3.018	174.6, 179.3
MnPc+P@C ₆₀	-5442.2925317	-31.15	-5.2545	-4.4436	0.811	2.128, 2.143	2.678	160.9, 165.4
FePc+P@C ₆₀	-5555.0165393	-19.75	-5.1430	-4.4654	0.678	2.476	2.909	178.2, 178.3
CoPc+P@C ₆₀	-5674.0946364	-24.89	-5.1021	-5.0205	0.082	2.410	2.929	175.0, 176.1
NiPc+P@C ₆₀	-5799.6350823	-19.80	-5.1838	-4.2994	0.884	2.766	2.996	178.7, 179.2
CuPc+P@C ₆₀	-5931.7500479	-19.99	-5.1157	-4.4082	0.707	2.833	3.044	177.6, 178.3
ZnPc+P@C ₆₀	-6070.5847326	-18.18	-5.0640	-4.5661	0.498	2.614	3.077	168.7, 170.3
H ₂ Pc+CO@C ₆₀	-4064.6306579	-18.29	-5.1811	-4.3157	0.865	2.847, 2.944	3.019	173.0, 176.8
MnPc+CO@C ₆₀	-5214.4119241	-30.89	-5.2382	-4.4191	0.819	2.105, 2.126	2.617	159.9, 168.0
FePc+CO@C ₆₀	-5327.1332995	-17.84	-5.1919	-4.5906	0.601	2.261, 2.283	2.707	163.9, 169.8
CoPc+CO@C ₆₀	-5446.2114299	-23.00	-5.1293	-4.5878	0.542	2.309	2.904	174.7, 175.5
NiPc+CO@C ₆₀	-5571.7514482	-17.65	-5.1811	-4.2885	0.893	2.767	2.999	178.6, 179.2
CuPc+CO@C ₆₀	-5703.8675961	-18.59	-5.1348	-4.4491	0.686	2.803	3.043	179.2, 179.9
ZnPc+CO@C ₆₀	-5842.7066883	-19.54	-5.1076	-4.4001	0.707	2.858	3.067	176.7, 178.0
H ₂ Pc+H ₂ O@C ₆₀	-4027.786978	-18.11	-5.1702	-4.3076	0.863	2.840, 2.952	3.012	176.1, 171.8
MnPc+H ₂ O@C ₆₀	-5177.567927	-30.51	-5.2191	-4.3892	0.830	2.109, 2.128	2.615	160.1, 168.0
FePc+H ₂ O@C ₆₀	-5290.288679	-17.07	-5.1185	-4.4409	0.678	2.486	2.918	178.3, 178.3
CoPc+H ₂ O@C ₆₀	-5409.368671	-23.40	-5.0967	-4.5089	0.588	2.390	2.921	175.7, 176.7
NiPc+H ₂ O@C ₆₀	-5534.907553	-17.34	-5.1647	-4.2858	0.879	2.751	2.993	178.6, 179.1
CuPc+H ₂ O@C ₆₀	-5667.017458	-14.35	-4.8273	-4.3429	0.484	2.780	3.000	176.5, 179.2
ZnPc+H ₂ O@C ₆₀	-5805.862912	-19.30	-5.0913	-4.4001	0.691	2.854	3.065	178.0, 176.8
H ₂ Pc+Sc ₃ N@C ₆₀	-7049.6860930	-26.18	-5.2763	-4.0545	1.222	2.874, 2.867	2.967	169.3, 174.0
MnPc+Sc ₃ N@C ₆₀	-8199.4489687	-26.65	-5.2464	-4.4110	0.835	2.132	2.609	171.8, 172.8
FePc+Sc ₃ N@C ₆₀	-8312.1863489	-27.66	-5.1783	-4.2749	0.903	2.649	3.003	178.8, 177.9
CoPc+Sc ₃ N@C ₆₀	-8431.2632524	-28.08	-5.1702	-4.3076	0.863	2.612	2.975	177.0, 175.2
NiPc+Sc ₃ N@C ₆₀	-8556.8058125	-24.33	-5.2436	-4.0545	1.189	2.693	3.004	174.8, 174.5
CuPc+Sc ₃ N@C ₆₀	-8688.9242659	-26.90	-5.2083	-4.1715	1.037	2.765	3.032	172.9, 173.0
ZnPc+Sc ₃ N@C ₆₀	-8827.7621214	-27.20	-5.1811	-4.1225	1.059	2.839	3.062	170.9, 171.1

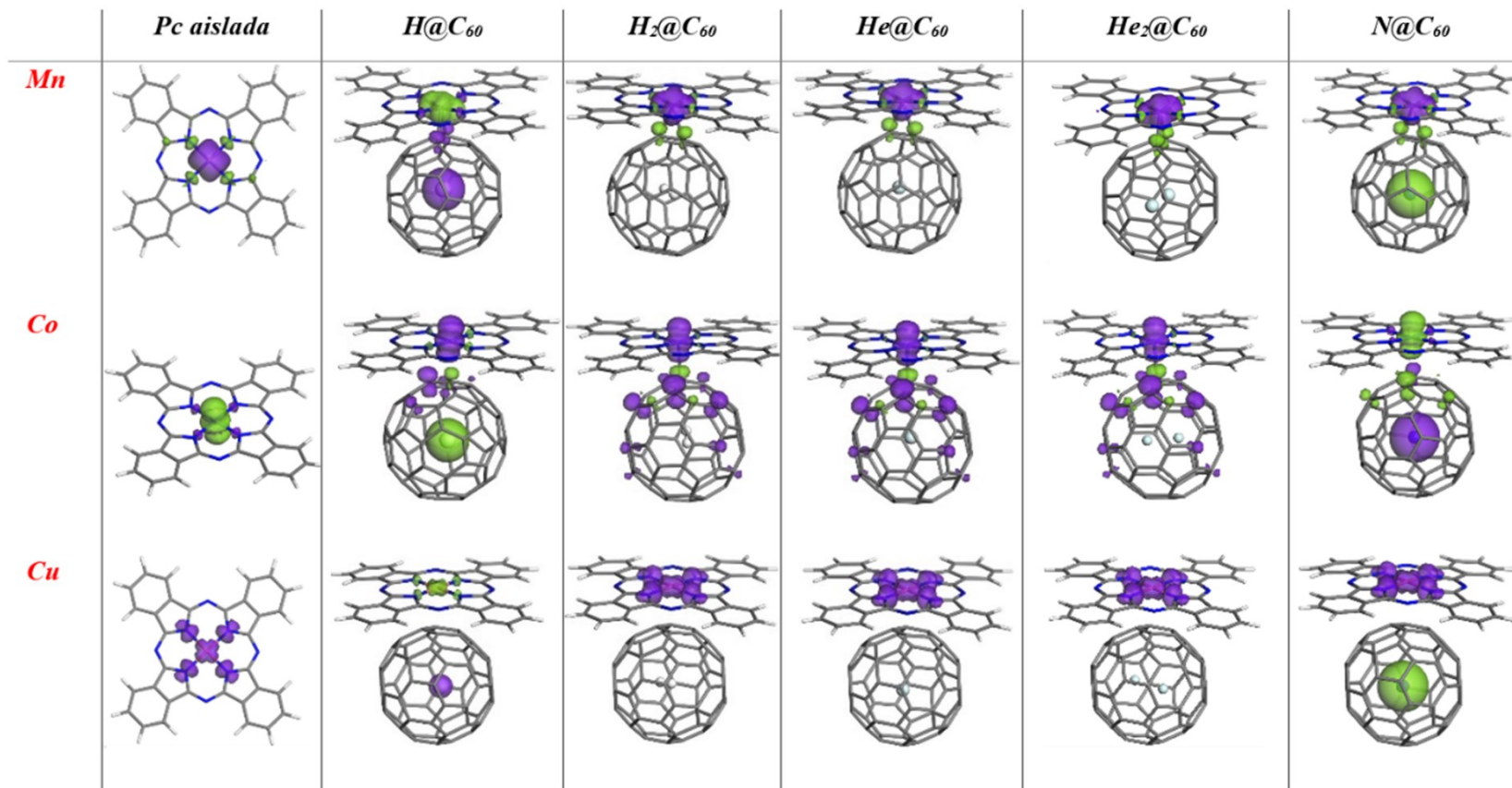
9.2 Gráficas de la distribución de los orbitales HOMO y LUMO (isosuperficies en 0.03 u.a.) para las ftalocianinas base libre y con metales de

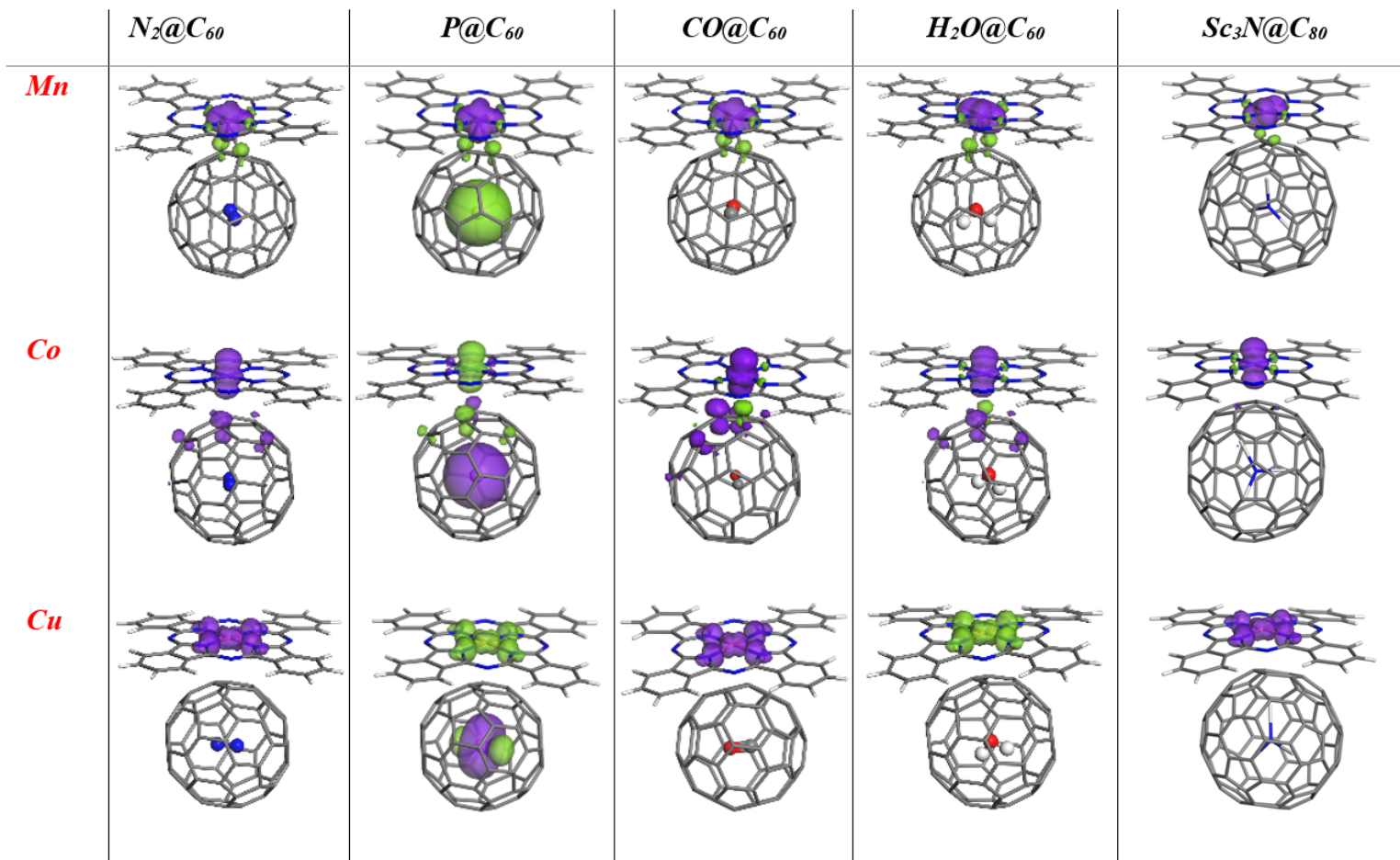


	MPc aislada		MPc-H@C ₆₀		MPc-H ₂ @C ₆₀		MPc-He@C ₆₀		MPc-He ₂ @C ₆₀		MPc-N@C ₆₀	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
2H												
Mn												
Fe												
Co												
Ni												
Cu												
Zn												



9.3 Gráficas de la densidad de spin (isosuperficies en 0.017 u.a.) de las ftalocianinas de capa abierta Mn(II), Co(II) y Cu(II) aisladas en comparación con las de los complejos de los fullerenos endoedrales correspondientes. Los lóbulos violetas y verdes correspondiente a los



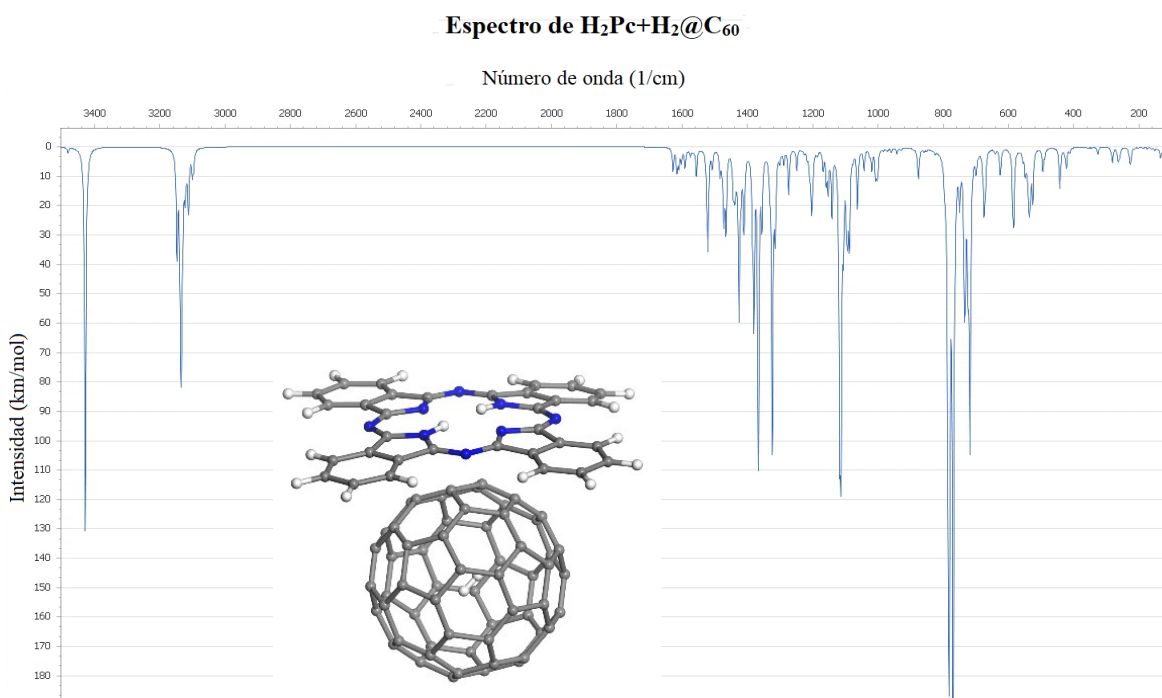


9.4 Frecuencias vibracionales

Se llevó a cabo el análisis vibracional del complejo con la estructura más simple $H_2Pc+H_2@C_{60}$, que está compuesta por 120 átomos. Se obtuvieron las frecuencias vibracionales armónicas.

El cálculo tuvo un costo computacional de 150 horas. Para los 87 complejos reportados en este trabajo serían necesarias al menos 13,050 hrs. de cálculo, tomando en cuenta los recursos del grupo de investigación. Debido a la cantidad de complejos estudiados, el análisis vibracional para cada uno conllevaría un tiempo de cálculo extenso y un poder de cómputo mucho más grande. Teniendo como resultado un amplio proyecto tan solo para analizar la superficie de energía potencial (SEP).

A continuación, se muestra el espectro con las frecuencias asociadas.



Los valores de frecuencia se encuentran en la siguiente tabla con las intensidades respectivas.



Tabla de frecuencias (cm^{-1}) de la geometría optimizada del complejo $\text{H}_2\text{Pc}+\text{H}_2@\text{C}_{60}$ y la intensidad asociada (km/mol). Los valores fueron obtenidos cálculos en la paquetería Materials Studio 6.0 utilizando el funcional PBE dentro de GGA, considerando la corrección a la dispersión de Grimme.

Frecuencia	Intensidad
-12.15	0.19
-5.46	0.05
-0.39	0.02
-0.15	0.11
-0.09	0.01
9.65	0.03
18.17	0.18
19.44	0.09
25.66	0.07
29.24	0.03
34.11	0.05
35.06	0.06
36.84	0.08
61.29	0.10
70.16	0.41
80.70	4.60
92.56	0.01
93.75	0.03
122.84	0.53
127.68	1.72
129.82	0.09
132.65	0.92
134.98	2.92
142.89	0.64
152.47	1.17
160.89	0.35
163.55	0.33
174.59	0.04
174.82	0.46
188.42	0.49
202.74	0.37
214.47	0.32
225.68	3.24
226.89	1.31
228.09	1.82
230.85	1.15
244.64	0.02
259.60	2.93
261.28	0.11
263.39	1.33
264.15	2.55
265.17	0.24
266.76	0.08
267.78	0.11
268.24	0.55
281.69	5.19
287.06	0.31
326.40	2.34
339.35	0.06
344.63	0.21
349.47	0.10
351.76	0.08
354.00	0.02
357.28	0.36
359.67	0.05
401.69	0.02
403.87	0.02
404.56	0.01
405.41	0.01
407.80	0.02

Frecuencia	Intensidad
412.63	1.63
423.04	6.54
428.08	1.15
428.82	0.02
431.47	0.19
436.13	0.04
438.19	0.27
440.95	1.87
443.22	12.15
443.56	0.87
481.84	0.40
482.88	0.05
486.07	0.07
487.90	0.07
489.00	0.07
489.57	2.31
493.26	0.12
494.88	2.66
495.30	5.01
510.24	0.12
525.71	16.65
528.87	0.39
532.48	8.49
535.45	11.60
537.42	6.71
538.42	5.22
541.88	4.63
542.09	0.06
545.73	2.12
549.20	7.21
550.85	0.17
555.96	0.13
556.28	3.33
559.43	0.10
562.47	0.06
565.72	0.46
567.22	0.07
568.16	0.08
569.69	0.02
572.39	0.18
572.52	0.06
574.77	0.03
576.55	0.01
582.08	0.13
583.70	12.12
584.77	10.83
587.30	12.09
599.35	0.19
622.62	1.54
625.31	7.70
627.31	1.13
638.58	0.60
641.79	1.27
670.27	0.74
671.02	8.40
671.45	0.02
672.00	0.02
674.48	0.70
674.65	18.28

Frecuencia	Intensidad
676.92	1.14
678.04	0.11
679.48	2.87
692.09	0.86
699.33	6.22
703.23	0.20
710.03	0.14
711.77	0.10
715.14	0.64
717.65	10.01
718.16	87.27
720.85	1.13
722.40	4.09
722.70	0.26
723.20	0.06
724.44	33.80
732.33	30.81
735.43	39.80
738.86	0.04
742.66	0.45
745.88	0.06
748.61	0.12
749.91	14.03
751.08	0.33
753.06	0.08
754.55	0.13
756.25	0.02
756.84	0.03
758.73	0.17
759.10	0.10
762.67	1.14
763.44	11.46
765.92	0.41
767.74	0.23
769.83	163.28
770.62	46.79
772.68	0.09
776.69	0.23
779.27	1.15
780.43	17.92
780.97	1.37
781.31	72.53
782.60	51.10
782.87	1.22
783.65	37.71
784.08	5.90
784.36	0.17
785.52	45.98
785.90	5.00
786.33	0.85
787.11	0.12
789.98	0.92
792.42	0.07
793.40	1.85
794.55	1.26
796.12	4.97
798.80	0.11
800.33	0.01
802.22	0.03
824.74	1.00



Frecuencia	Intensidad
833.47	0.11
833.60	0.03
838.01	0.08
840.34	0.01
850.67	0.62
858.38	1.04
875.36	8.82
877.30	1.90
879.68	1.77
890.34	0.47
928.46	0.99
932.70	0.14
942.25	1.96
959.23	1.44
959.87	0.01
967.49	0.08
970.10	0.30
971.31	0.38
972.43	0.40
973.85	0.02
980.04	0.12
981.70	0.23
983.84	0.40
986.43	0.28
988.93	0.04
998.58	0.07
1000.58	5.92
1003.36	6.08
1007.31	8.36
1018.85	7.03
1025.82	2.10
1042.50	7.16
1062.83	19.73
1076.28	1.89
1087.44	28.82
1092.89	21.29
1096.45	16.92
1098.01	0.06
1099.25	0.05
1103.11	0.09
1105.81	25.59
1109.31	0.04
1112.27	18.08
1112.35	7.99
1112.73	0.86
1113.59	67.13
1116.51	0.25
1117.15	79.23
1118.44	1.28
1122.62	0.52
1141.20	21.86
1152.49	12.94
1158.33	10.03
1168.25	6.53
1183.46	0.90
1186.84	1.55
1192.85	0.21
1197.82	1.98
1200.85	7.64
1203.22	3.62

Frecuencia	Intensidad
1203.59	12.86
1205.00	2.19
1208.67	2.39
1209.86	4.71
1216.67	2.78
1222.54	0.20
1224.39	0.39
1225.07	0.19
1226.50	0.96
1229.70	0.04
1233.47	0.32
1248.77	7.21
1256.31	0.03
1262.70	0.01
1263.75	0.05
1270.68	0.56
1273.46	15.37
1274.09	0.06
1284.62	0.04
1288.36	4.55
1293.07	0.01
1293.52	0.22
1301.08	3.37
1314.15	1.35
1314.44	6.38
1314.71	17.42
1316.87	0.80
1316.96	0.85
1319.45	0.11
1319.66	0.18
1322.68	0.01
1323.51	66.47
1324.10	36.13
1326.95	0.37
1332.06	7.64
1346.37	0.05
1347.91	0.04
1351.24	0.05
1353.02	0.15
1355.48	22.47
1355.90	0.13
1360.63	0.07
1363.76	0.03
1365.81	1.11
1366.54	106.69
1380.01	55.03
1384.71	18.48
1408.58	11.99
1411.30	20.22
1419.12	8.43
1423.85	0.07
1425.14	46.12
1425.48	10.15
1428.93	0.86
1431.52	2.52
1433.36	1.94
1434.67	0.96
1435.16	1.89
1438.12	9.02
1438.88	0.56

Frecuencia	Intensidad
1439.40	1.51
1441.49	6.20
1442.96	0.55
1444.14	9.48
1447.14	0.63
1465.42	26.11
1470.93	10.36
1472.95	16.45
1478.17	0.62
1478.98	1.95
1483.91	7.85
1494.22	0.03
1500.39	0.01
1502.01	0.05
1504.63	0.01
1507.64	5.97
1519.55	0.53
1520.81	31.09
1522.49	0.14
1524.53	10.38
1525.20	0.33
1543.62	0.42
1554.79	0.15
1556.26	9.42
1558.60	0.08
1559.00	0.09
1561.36	0.01
1564.07	0.16
1565.12	0.26
1566.95	0.09
1568.02	0.63
1568.49	0.11
1569.81	0.03
1573.01	0.23
1574.89	2.51
1582.55	0.55
1590.62	4.50
1591.49	2.31
1602.17	4.65
1609.95	5.78
1615.68	7.78
1627.77	7.65
3095.87	5.66
3100.17	7.82
3107.85	1.19
3112.20	18.09
3112.51	1.43
3112.62	0.31
3116.62	1.83
3119.41	2.35
3122.42	11.97
3129.18	15.41
3132.30	17.17
3134.25	3.59
3134.52	46.67
3136.56	21.71
3138.70	15.46
3147.12	33.66
3427.95	131.00
3481.20	1.78
4328.52	0.05



Se encontraron algunas frecuencias imaginarias con un número de onda e intensidad bajos. La SEP para moléculas no lineales tiene $3N-6$ dimensiones, donde N es el número de átomos. Para los sistemas estudiados en este proyecto, el número promedio de átomos es de 120 átomos por lo que se tienen 354 grados de libertad. En estos complejos de gran tamaño es difícil alcanzar un mínimo de energía potencial. Es decir se tienen máximos y mínimos muy cercanos en energía, con lo que se puede pensar que la SEP tiene un comportamiento relativamente plano.



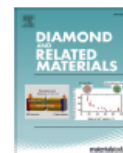
9.5 Artículos publicados

Diamond & Related Materials 126 (2022) 109075



Contents lists available at ScienceDirect

Diamond & Related Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/diamondInteraction of free-base and 3d metal(II) phthalocyanines with open-shell endohedral fullerenes species N@C₆₀ and P@C₆₀

Diana E. Tahuilan-Anguiano, Vladimir A. Basiuk*

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 Cd. México, México

ARTICLE INFO

Keywords:
Phthalocyanines
Endohedral fullerenes
N@C₆₀
P@C₆₀
Complexes

ABSTRACT

We studied theoretically the interactions of phthalocyanines (Pcs) of general formula MPc (M = 2H, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) with endohedral fullerenes (EFs) N@C₆₀ and P@C₆₀, at the PBE-D/DNP theoretical level. All MPcs can form stable noncovalent complexes with both N@C₆₀ and P@C₆₀. The binding energies vary between -17.7 and -31.1 kcal/mol. Complexation pattern depends on the central atom of MPc, but not on the endohedral species (N or P): for H₂Pc, two central H atoms approach the carbon atoms of C₆₀ of adjacent 5:6:6 junctions; for MnPc, manganese atom coordinates to two carbon atoms of 6,6 C-C bond; for other MPcs, the central metal coordinates to 5:6:6 junction of fullerene. In MPc+N@C₆₀ HOMO is localized exclusively on phthalocyanine, with LUMO found mostly on fullerene. In MPc+P@C₆₀ complexes, HOMO has essentially the same localization and shape, but LUMO distribution is variable. After complexation with MPcs, no tangible changes are observed in the N and P spin state. MnPc, CoPc and CuPc having open-shell metal atoms behave differently: while the complexation has almost no effect on Cu spin, and causes only a moderate decrease in Co spin, Mn atom transfers roughly two-thirds of its unpaired electrons to fullerene.

1. Introduction

Open-shell endohedral fullerenes (EFs) incorporating group V atoms (N, P and As) exhibit unique properties, which make them attractive materials for such potential scientific and technological applications as spin quantum computers [1]. While it is well known that both nitrogen and phosphorus individual atoms are extremely reactive chemical species, inside the carbon cage they are stabilized and well-protected from the external environment. In the case of C₆₀ fullerene, both are localized in the very center of the cage [2]. According to Almeida Murphy et al. [3], who first observed N@C₆₀ molecules in nitrogen-implanted solid C₆₀, the nitrogen atom is found in an isotropic environment due to high symmetry of C₆₀, keeping all the characteristics of a free atomic species, without forming covalent N—C bonds with fullerene cage [3]. Interestingly, despite of the existence of three unpaired 2p electrons, no significant charge transfer can be found between N and C₆₀, so that spin density remains mainly on nitrogen atom [4]. The ion implantation was also employed to produce P@C₆₀, where fullerene was vapor-deposited onto a solid substrate with simultaneous bombardment by accelerated ion beam using phosphine gas as a P ion source [5]. The electron spin of phosphorus atom exhibits long coherence times and magnetic dipolar

coupling, which can be controlled by external magnetic field. The latter factors can serve as prerequisites for using such EFs as 'qubits' for high-efficiency information processing [6].

Among potential building blocks for the creation of molecular quantum computers, where adjustable dipolar coupling is essential, one should mention the molecular complexes between paramagnetic EFs and such macrocyclic compounds as metal complexes of phthalocyanines (Pcs). The idea of combining two so different paramagnetic species was implemented by Zhou et al. [7], who synthesized and characterized covalently linked dyads of N@C₆₀ with substituted copper(II) Pcs. The two paramagnetic units were linked through a spacer group of variable length, which enabled the tuning of the dipolar coupling strength in N@C₆₀-CuPc system.

While the covalent linking of phthalocyanines to fullerenes (including EFs) represents interest from certain points of view, there are also aspects where detailed knowledge about their noncovalent analogues is important. This was explained in our recent works [8–10], where we studied theoretically the interactions of unsubstituted free-base H₂Pc and its 3d transition metal complexes with empty-cage C₆₀ [8], its endohedral derivatives H@C₆₀, H₂@C₆₀ and He@C₆₀ [9], as well as Sc₃N@C₈₀ [10]. We observed that the interaction pattern and

* Corresponding author.

E-mail address: basiuk@nucleares.unam.mx (V.A. Basiuk).<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109075>

Received 7 April 2022; Received in revised form 21 April 2022; Accepted 28 April 2022

Available online 1 May 2022

0925-9635/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

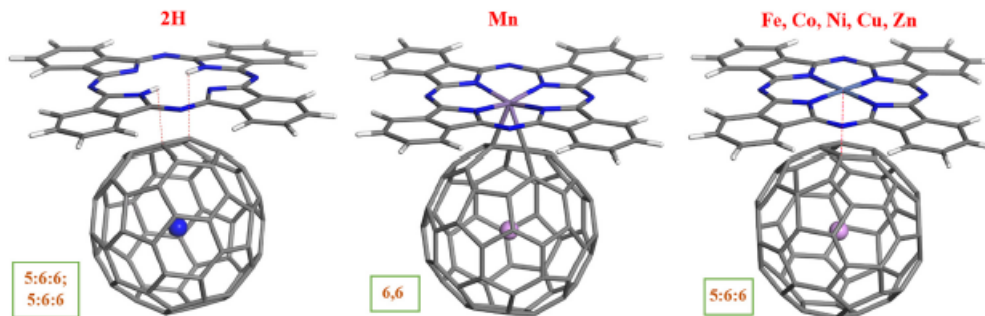


Fig. 1. Different coordination patterns (marked with green frames) of phthalocyanine molecules, including free-base H₂Pc and its 3d metal(II) complexes, with open-shell endohedral species N@C₆₀ and P@C₆₀. The coordination pattern is independent of the V-group atom (N or P). Atom colors: gray, carbon; white, hydrogen; blue, nitrogen; violet, 3d metal; pink, phosphorus. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

electronic properties of the resulting noncovalent complexes strongly depend on the central atom in MPc, where some of the metal species (in particular, Mn and Fe) can coordinate to the C atoms of fullerene cage, giving rise to a different degree of distortion of the normally planar macrocyclic ligand and to variability of the frontier orbital and spin distribution.

The present report, being a logical continuation of the above theoretical works [9,10], considers MPc interactions with much more interesting (due to a particularly high spin state) EF species N@C₆₀ and P@C₆₀. The characteristics analyzed include bonding strength between MPc and EF, geometry of the noncovalent dyads formed, frontier orbital parameters, as well as distribution of electrostatic potential and spin.

2. Computational details

The density functional theory (DFT) calculation were carried out using the Materials Studio 6.0 software package, namely, its DFT module DMol³ [11–14]. Since we were interested in a comparison with our

previous results on noncovalent interactions of the same MPc series with empty and endohedral C₆₀ and C₈₀ fullerenes [8–10,15], the computational approach we chose was the general gradient approximation functional by Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) [16], in conjunction with the dispersion correction introduced by Grimme [17] and the DNP double-numerical basis set, which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms and a polarization *p*-function added on all H atoms: we found this combination optimal for similar porphyrin and phthalocyanine dyads with fullerenes in our previous works [18–20]. For uniformity, the global orbital cutoff in all calculations was set to 4.7 Å; such a high value was imposed by the presence of manganese atom in MnPc, MnPc+N@C₆₀ and MnPc+P@C₆₀. Other settings employed for full geometry optimization and computation of electronic parameters included ‘fine’ quality and convergence criteria, all-electron core treatment, and Fermi orbital occupancy. To account for possible basis set superposition error (BSSE), we carried out the corresponding counterpoise correction by means of single-point computations on the optimized complex geometries, as implemented in DMol³ module.

Table 1

The energy, geometry and electronic parameters for noncovalent MPc+N@C₆₀ and MPc+P@C₆₀ complexes, calculated by using PBE GGA functional with Grimme’s dispersion correction in conjunction with the DNP basis set, including: total energies, HOMO, LUMO and HOMO-LUMO gap energies for the complexes and isolated components, formation energies Δ*E* for the complexes, the shortest M–C₆₀ and N–C₆₀ distances between MPc and endohedral fullerene, as well as N–M–N angles in MPc molecules (only isoindole N atoms are considered).

Compound	<i>E</i> _{total} , Ha	Δ <i>E</i> , kcal/mol ^a	<i>E</i> _{HOMO} , eV	<i>E</i> _{LUMO} , eV	<i>E</i> _{gap} , eV	M•••C ₆₀ (Å)	N•••C ₆₀ (Å)	N–M–N (°)
N@C ₆₀	-2330.9155531		-6.102	-5.257	0.925			
P@C ₆₀	-2625.4960516		-6.202	-4.553	1.649			
H ₂ Pc	-1666.9056500		-5.094	-3.701	1.393			178.0, 179.0
MnPc	-2016.7460451		-4.460	-4.112	0.356			179.4, 179.9
FePc	-2929.4557902		-5.026	-4.027	0.199			100.0, 100.0
CoPc	-3048.5509266		-5.045	-4.027	1.010			179.5, 179.6
NiPc	-3174.1074704		-5.064	-3.597	1.467			100.0, 100.0
CuPc	-3306.2221326		-5.067	-3.962	1.105			179.7, 179.9
ZnPc	-3445.0597030		-5.067	-3.649	1.410			100.0, 100.0
H ₂ Pc+N@C ₆₀	-4005.9294973	-17.7 (-14.9)	-5.170	-5.007	0.163	2.703, 2.901	2.990	179.1, 174.6
MnPc+N@C ₆₀	-5155.7002630	-28.0 (-24.0)	-5.246	-4.060	0.370	2.129, 2.144	2.679	161.3, 165.6
FePc+N@C ₆₀	-5260.4343033	-10.7 (-14.9)	-5.130	-4.942	0.196	2.460	2.944	177.9, 170.3
CoPc+N@C ₆₀	-5307.5130109	-24.2 (-20.2)	-5.113	-5.007	0.106	2.401	2.913	175.3, 176.3
NiPc+N@C ₆₀	-5513.0512234	-17.7 (-14.5)	-5.101	-4.920	0.261	2.761	2.996	178.6, 179.2
CuPc+N@C ₆₀	-5645.1650299	-17.7 (-14.4)	-5.100	-4.996	0.112	2.046	3.037	175.5, 177.1
ZnPc+N@C ₆₀	-5734.0063096	-19.5 (-16.5)	-5.105	-5.040	0.057	2.031	3.069	177.3, 170.6
H ₂ Pc+P@C ₆₀	-4292.5103222	-18.0 (-15.1)	-5.170	-4.400	0.770	2.802, 2.923	3.010	174.6, 179.3
MnPc+P@C ₆₀	-5442.2925317	-31.1 (-26.3)	-5.255	-4.444	0.811	2.120, 2.143	2.670	160.9, 165.4
FePc+P@C ₆₀	-5555.0165393	-19.7 (-14.7)	-5.143	-4.465	0.670	2.476	2.909	178.2, 170.3
CoPc+P@C ₆₀	-5674.0946364	-24.9 (-20.0)	-5.102	-5.021	0.002	2.410	2.929	175.0, 176.1
NiPc+P@C ₆₀	-5799.6350023	-19.0 (-16.5)	-5.104	-4.299	0.804	2.766	2.996	170.7, 179.2
CuPc+P@C ₆₀	-5931.7500479	-20.0 (-16.3)	-5.116	-4.400	0.707	2.033	3.044	177.6, 170.3
ZnPc+P@C ₆₀	-6070.5047326	-18.2 (-15.1)	-5.064	-4.566	0.490	2.614	3.077	160.7, 170.3

^a The Δ*E* values in parenthesis are BSSE-corrected.

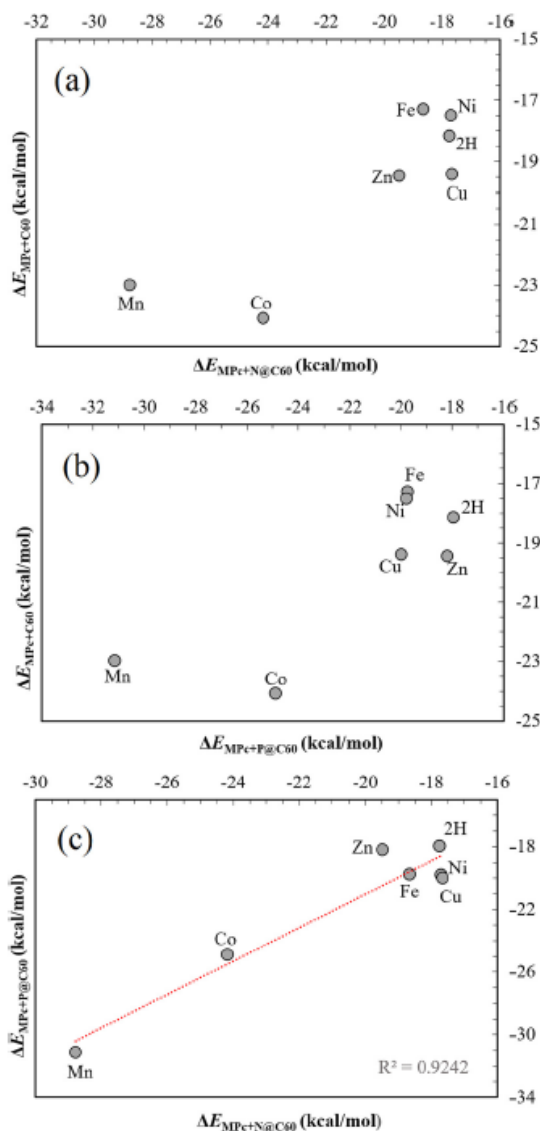


Fig. 2. Graphical comparison of formation energies ΔE calculated for noncovalent complexes of MPcs: (a) $\text{MPc}+N@C_{60}$ vs. $\text{MPc}+C_{60}$ [8]; (b) $\text{MPc}+P@C_{60}$ vs. $\text{MPc}+C_{60}$; (c) $\text{MPc}+N@C_{60}$ vs. $\text{MPc}+P@C_{60}$.

To obtain the formation energies for noncovalent $\text{MPc}+X@C_{60}$ complexes $\Delta E_{\text{MPc}+X@C_{60}}$ (hereafter simply ΔE), we used the supermolecular approach equation:

$$\Delta E_{\text{MPc}+X@C_{60}} = E_{\text{MPc}+X@C_{60}} - (E_{\text{MPc}} + E_{X@C_{60}})$$

where E_i is the corresponding absolute energy, and X is N or P.

3. Results and discussion

The phthalocyanine species studied included the free base H_2Pc and its 3d transition metal(II) complexes with Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn; MnPc, CoPc and CuPc being open-shell, and FePc, NiPc and ZnPc,

closed-shell species. Three general patterns of MPc coordination to $N@C_{60}$ and $P@C_{60}$ cages were found, which are summarized in Fig. 1. (Cartesian coordinates of all the complexes can be found in Table S1 of Electronic Supplementary Information.) They turn to be independent of whether the encapsulated atom is N or P. The two central hydrogen atoms of free base approach the carbon atoms of C_{60} of adjacent 5:6:6 (pentagon/hexagon/hexagon) junctions, at distances of about 2.8–2.9 Å (Table 1). The second type of interaction is unique for MnPc, where manganese atom coordinates to two carbon atoms of 6,6 C–C bond, with the resulting very short $M\cdots C_{60}$ contacts of 2.129 and 2.144 Å (for $N@C_{60}$), 2.128 and 2.143 Å (for $P@C_{60}$). Here one should note that the complexation pattern observed previously [8] for empty-cage ‘parent’ analogue $\text{MnPc}+C_{60}$ was to 5:6:6 C atom of fullerene instead of 6,6 junction. All the remaining five MPc species behave in a similar way: the central metal atom approaches 5:6:6 junction of fullerene cage at a distance spanning from 2.401 ($\text{CoPc}+N@C_{60}$) to 2.851 Å ($\text{ZnPc}+N@C_{60}$). The $N\cdots C_{60}$ shortest contacts (for isoindole N atoms) change less dramatically, from 2.678 ($\text{MnPc}+P@C_{60}$) to 3.077 Å ($\text{ZnPc}+P@C_{60}$). As a whole, in terms of shortest $M\cdots C_{60}$ and $N\cdots C_{60}$ distances, the results are very similar between phthalocyanine dyads with $N@C_{60}$ and $P@C_{60}$, being also very close to the corresponding parameters calculated for empty C_{60} cage [8].

As a result of coordination to EF cage, the usually planar phthalocyanine macrocycle suffers distortion to a variable degree, which can be characterized by the values of N–M–N angles (Table 1). In the optimized geometry of isolated MPc molecules, they are equal or very close to 180°. The strongest distortion, which correlates with the shortest $M\cdots C_{60}$ distances, can be observed for $\text{MnPc}+P@C_{60}$, with N–M–N values of 160.9° and 165.4°, followed by $\text{MnPc}+N@C_{60}$ with very similar angles of 161.3° and 165.6°. Interestingly, a notable difference can be observed between $\text{ZnPc}+N@C_{60}$ and $\text{ZnPc}+P@C_{60}$ geometries, which is more distorted from planarity in the latter case, with N–M–N angles of 168.7° and 170.3° vs. 177.3° and 178.6°, respectively; this correlates with a much shorter $M\cdots C_{60}$ contact of 2.614 Å in $\text{ZnPc}+P@C_{60}$ compared to 2.851 Å in $\text{ZnPc}+N@C_{60}$.

As regards of $\text{MPc}+X@C_{60}$ complex stability, the strongest bonding was found for manganese complexes with ΔE values (Table 1) of –28.8 and –31.1 kcal/mol for $\text{MnPc}+N@C_{60}$ and $\text{MnPc}+P@C_{60}$, respectively. (While we calculated and specify in Table 1 BSSE-corrected formation energies, we will focus on the uncorrected values, since the procedure implemented in DMol³ module contemplates single-point energy calculations only, without geometry optimization. As one can see from Table 1, the BSSE-corrected energies are higher by roughly 3–5 kcal/mol.) On the other extreme are H_2Pc , NiPc and CuPc dyads with $N@C_{60}$, which all have ΔE values of –17.7 kcal/mol, regardless of whether phthalocyanine component is closed-shell (H_2Pc and NiPc) or open-shell species (CuPc). The dyads of open-shell CoPc exhibit intermediate stability with formation energy of –24.2 ($\text{CoPc}+N@C_{60}$) and –24.9 kcal/mol ($\text{CoPc}+P@C_{60}$). As a whole, the dyads with $P@C_{60}$ are more stable compared to their counterparts with $N@C_{60}$.

Generally, the nature of endohedral species has an insignificant effect on the bonding strength, which can be illustrated by an almost linear correlation between the two data sets (Fig. 2c). At the same time, when comparing the present results with those obtained previously for MPc complexes with empty C_{60} cage [8], in none of the two cases (that is, $N@C_{60}$ and $P@C_{60}$) a similar trend was observed (Fig. 2a,b). The magnitude of the effect of endohedral species vary broadly. For example, while it is negligible when comparing $\text{NiPc}+N@C_{60}$ (–17.7 kcal/mol) and $\text{NiPc}+C_{60}$ (–17.5 kcal/mol), the difference in the case of manganese dyads $\text{MnPc}+P@C_{60}$ (–31.1 kcal/mol) and $\text{MnPc}+C_{60}$ (–23.0 kcal/mol) is about 8 kcal/mol. This cannot be attributed to whether MPc is closed or open-shell species, since in the case of CoPc (another open-shell complex) the ΔE values differ insignificantly: –24.2 and –24.9 kcal/mol for $\text{CoPc}+N@C_{60}$ and $\text{CoPc}+P@C_{60}$, respectively, vs. –24.1 kcal/mol for $\text{CoPc}+C_{60}$.

One of the electronic properties tested is the distribution of

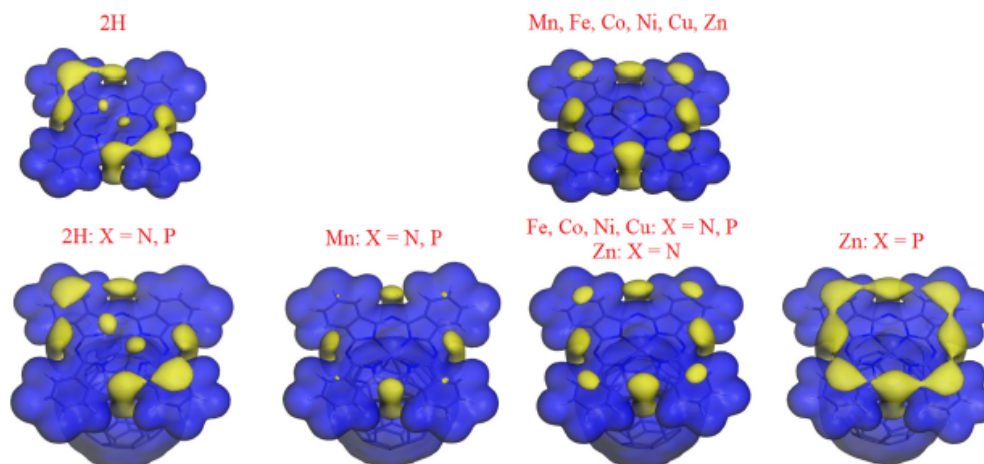


Fig. 3. Different patterns of electrostatic potential plots (isosurfaces at 0.016 a.u.) for MPc+X@C₆₀ dyads (bottom row; X = N, P) in comparison with plots for the corresponding isolated phthalocyanine molecules (upper row). Lobe colour: blue, positive potential; yellow, negative potential. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2

Spin of X (X = N, P) and paramagnetic M (M = Mn, Co, Cu) atoms, as well as charge transfer from MPc to X@C₆₀ unit in noncovalent MPc+X@C₆₀ complexes, calculated by using PBE GGA functional with Grimme's dispersion correction in conjunction with the DNP basis set. The values were obtained from Mulliken population analysis.

Compound	Spin of X (e) ^a	Spin of M (e) ^a	Charge transfer (e)
N@C ₆₀	2.985		
P@C ₆₀	2.988		
MnPc		3.340	
CoPc		1.091	
CuPc		0.530	
H ₂ Pc+N@C ₆₀	2.984		0.052
MnPc+N@C ₆₀	2.983	1.229	0.144
FePc+N@C ₆₀	2.971		0.000
CoPc+N@C ₆₀	2.972	0.901	0.023
NiPc+N@C ₆₀	2.979		0.090
CuPc+N@C ₆₀	2.963	0.528	0.033
ZnPc+N@C ₆₀	2.982		0.024
H ₂ Pc+P@C ₆₀	2.988		0.053
MnPc+P@C ₆₀	2.987	1.223	0.152
FePc+P@C ₆₀	2.982		0.089
CoPc+P@C ₆₀	2.990	0.914	0.025
NiPc+P@C ₆₀	2.986		0.092
CuPc+P@C ₆₀	2.988	0.528	0.045
ZnPc+P@C ₆₀	2.987		0.001

^a Absolute values.

electrostatic potential (ESP) in MPc+X@C₆₀ dyads, compared to that in isolated phthalocyanine molecules (Fig. 3). The main differences are found in the localization and size of negative lobes due to a higher electron density. In the case of isolated H₂Pc, they are associated with all four meso-N atoms, both N(H) atoms and the o-phenylene rings of the same isoindole fragments. After complexation with EFs, the lobes at N (H) notably increase, and all others slightly decrease in both H₂Pc+N@C₆₀ and H₂Pc+P@C₆₀. Most metal-containing dyads exhibit essentially the same ESP pattern as in the corresponding isolated MPcs. There are three exceptions from the latter trend. One is ZnPc+P@C₆₀ dyad, in which all the negative lobes dramatically increase compared to both isolated ZnPc and ZnPc+N@C₆₀. Other two exceptions are both manganese-containing dyads, in which an opposite effect is seen: the negative lobes here are smallest of all the systems analyzed, especially the ones located on o-phenylene rings; evidently, this phenomenon is

associated with the shortest M...C₆₀ distances in MnPc+N@C₆₀ and MnPc+P@C₆₀, which in turn must facilitate the transfer of electron density from phthalocyanine to EF.

In this connection, we analyzed the degree of charge transfer within dyads. From the values presented in Table 2 one can see that it is always from MPc to EF, as could be expected, and span from 0.001 e (that is, almost no transfer) for ZnPc+P@C₆₀ to 0.152 e for MnPc+P@C₆₀ (for MnPc+N@C₆₀, a very close value of 0.144 e was obtained). In other words, the above qualitative changes in negative ESP lobes are directly associated with the degree of charge transfer in MPc+X@C₆₀ dyads. One should emphasize that the values calculated for MPc+P@C₆₀ series generally correlate with the ones obtained for MPc+N@C₆₀ dyads, with only one bright exception of ZnPc, for which the degree of charge transfer is 0.024 e in ZnPc+N@C₆₀, and only 0.001 e in ZnPc+P@C₆₀.

The calculated HOMO-LUMO gap energies are compiled in Table 1. The isolated N@C₆₀ and P@C₆₀ EFs have the values of 0.925 and 1.649 eV, which are indicative of a significant effect of endohedral species; the latter is rather close to the gap energy of 1.660 eV for empty C₆₀ [8]. For isolated MPcs its values span from 0.199 (FePc) to 1.467 eV (NiPc), where most phthalocyanine molecules have band gap of >1 eV. The complexation with EFs reduces gap energy in most cases, so that for MPc+N@C₆₀ series it varies within 0.057–0.378 eV, and for MPc+P@C₆₀ series, within 0.082–0.884 eV. The exceptions are MnPc+N@C₆₀ (0.378 vs. 0.356 eV for isolated MnPc), MnPc+P@C₆₀ (0.811 eV) and FePc+P@C₆₀ (0.678 eV), for which HOMO-LUMO gap broadens. However, in all cases it narrows compared to the gap energy for isolated N@C₆₀ and P@C₆₀.

Taking into account the difference in gap energy for N@C₆₀ and P@C₆₀, it is not surprising that the corresponding HOMO and LUMO plots (Fig. 4) exhibit distinctive features. The patterns of HOMO distribution are very similar for the two EFs, which reflects very close HOMO energies of -6.182 and -6.202 eV (Table 1), respectively. At the same time, the LUMO energies are not, being -5.257 eV for N@C₆₀ and -4.553 eV for P@C₆₀, which gives rise to very different LUMO plots: in the former case, two large lobes are localized exclusively on N atom, whereas for P@C₆₀ LUMO is distributed over both the endohedral species and fullerene cage. As one can see in Fig. 5, MPc+N@C₆₀ dyads exemplify the 'classical' pattern of HOMO-LUMO distribution [8–10], according to which HOMO is localized exclusively on phthalocyanine component (generally matching the HOMO shape in isolated MPcs; Fig. 5), with LUMO found mostly on fullerene components (in this

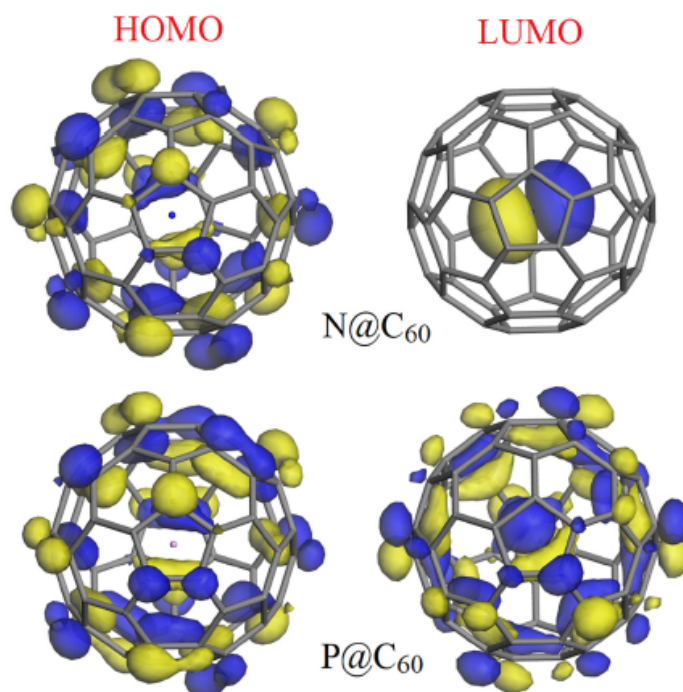


Fig. 4. HOMO and LUMO plots (isosurfaces at 0.03 a.u.) calculated for isolated endohedral fullerenes $N@C_{60}$ and $P@C_{60}$.

particular series, it reproduces the LUMO shape in isolated $N@C_{60}$. One should note that it remains the same even for $MnPc+N@C_{60}$, despite of particularly strong interaction and very short $M\cdots C_{60}$ distances. The only case where the patterns of frontier orbital distribution almost coincide for the two series is $CuPc$ -containing dyads. In all other $MPc+P@C_{60}$ complexes HOMO has the same localization and shape, but depending on LUMO distribution they can be classified into three groups. For $M = 2H, Ni$ and Zn , where $M\cdots C_{60}$ distances are relatively long, LUMO is found on EF (mainly on C_{60} cage). For $FePc+P@C_{60}$ and $CoPc+P@C_{60}$, in which $M\cdots C_{60}$ distances decrease to below 2.5 Å (Table 1), additional LUMO lobes appear on central metal atom. For $MnPc+P@C_{60}$, showing the strongest bonding and shortest $M\cdots C_{60}$ distances, LUMO is found totally on $MnPc$ component, which is strikingly different to what is observed for its counterpart $MnPc+N@C_{60}$.

The spin behavior of $MPc+X@C_{60}$ dyads, which are all open-shell systems, was interpreted in terms of spin density plots (Fig. 6) and numerical spin values of open-shell central metal atoms, N and P (Table 2). The calculated spin of N and P atoms (both having three unpaired p electrons) in EF_6 is 2.985 and 2.988 e , respectively; that is, almost no spin density is transferred to C_{60} cage. The corresponding isosurfaces have symmetric spherical shape (not shown in Fig. 6, but similar to that in the dyads). After complexation with MPc , no tangible changes are observed in the N and P spin state. The three phthalocyanines having open-shell metal atoms are $MnPc$, $CoPc$ and $CuPc$, for which the spin of M in isolated MPc is 3.340, 1.091 and 0.530 e , respectively. While complexation with EF_6 has almost no effect on Cu spin (0.528 e in both dyads) and causes only a moderate decrease in Co spin (to 0.901 e in $CoPc+N@C_{60}$ and 0.914 e in $CoPc+P@C_{60}$), manganese atom transfers roughly two-thirds of its unpaired electrons to fullerene cage, keeping only 1.229 e in $MnPc+N@C_{60}$ and 1.223 e in $MnPc+P@C_{60}$. The latter fact correlates with the strongest bonding and shortest $M\cdots C_{60}$ distances in these dyads, facilitating electron transfer.

What the plots for isolated $MnPc$, $CoPc$ and $CuPc$ (Fig. 6) have in

common is that in all of them unpaired electron density is localized on the MN_4 coordination sphere. The two main differences are that in $MnPc$ and $CoPc$ the major lobes are found on metal with much smaller lobes on N atoms (in the case of $MnPc$ there is also a minor contribution from two adjacent C atoms), and that the lobes on metal and N atoms are due to electrons with opposite spin directions, whereas in $CuPc$ all the lobes are of comparable size, being due to spin-up electrons only. (The simultaneous contribution of both spin-up and spin-down electrons into the entire spin population is rather common for 3d transition metal(II) Pcs [9,21–23].) The above characteristics are generally reproduced in the dyads with both $N@C_{60}$ and $P@C_{60}$. At the same time, new features are to be mentioned. In $MnPc+N@C_{60}$, $MnPc+P@C_{60}$, $CoPc+N@C_{60}$ and $CoPc+P@C_{60}$ new lobes appear on the C atoms at (for $MnPc$) and at-plus-around (for $CoPc$) the bonding site, due to spin-down electrons for $MnPc$, and to both types of electrons for $CoPc$. In the case of dyads with $CuPc$, no such new contribution can be observed. At the same time, in $CuPc+P@C_{60}$ the spin direction on MN_4 coordination sphere inverts, and the isosurface on encapsulated P atom acquires a shape, which is very different to the one found here in all other systems containing $N@C_{60}$ and $P@C_{60}$. Namely, it is not spherical anymore, but instead has a combined dumbbell-doughnut configuration (similar to that of a d_{x^2} electron cloud), with spin-up electron density contributing into the ‘doughnut’ part, and spin-down electron density forming the ‘dumbbell’ component.

4. Conclusions

The most important findings can be briefly summarized as follows:

- (1) Phthalocyanines can form stable noncovalent complexes with endohedral fullerenes $N@C_{60}$ and $P@C_{60}$.

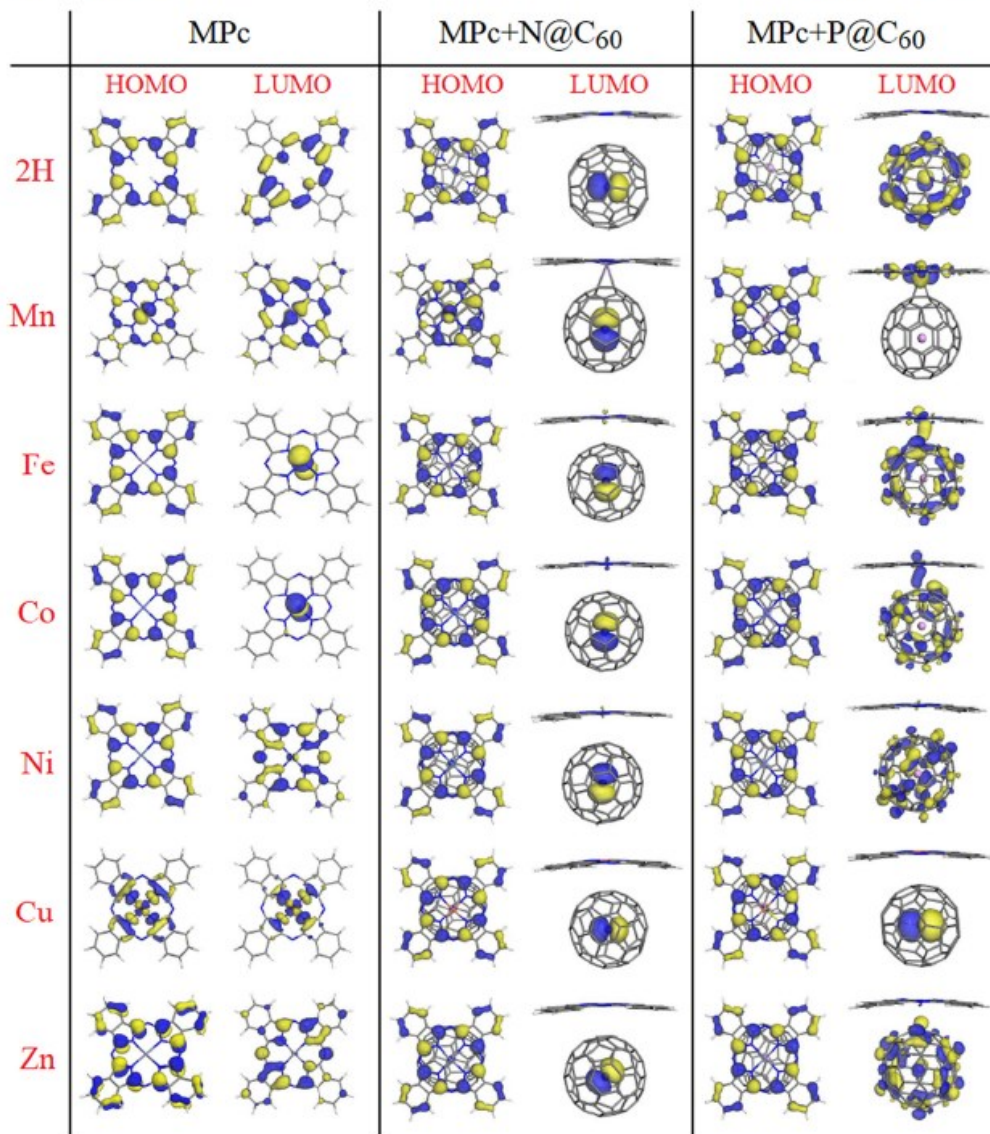


Fig. 5. Comparison of HOMO and LUMO plots (isosurfaces at 0.03 a.u.) calculated for noncovalent dyads $\text{MPc}+\text{N}@\text{C}_{60}$ (central column) and $\text{MPc}+\text{P}@\text{C}_{60}$ (right column) with those for free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines (left column).

- (2) Complexation pattern depends on the central atom of MPc, but not on the endohedral species (N or P). The three patterns found are as follows:
- for free-base H_2Pc , two central hydrogen atoms approach the carbon atoms of C_{60} of adjacent 5:6:6 (pentagon/hexagon/hexagon) junctions;
 - for MnPc , manganese atom coordinates to two carbon atoms of 6,6 C-C bond;
 - for all the remaining MPc species, the central metal coordinates to 5:6:6 junction of fullerene.
- (3) The values of binding energies vary between -17.7 and -31.1 kcal/mol. The dyads with $\text{P}@\text{C}_{60}$ are slightly more stable compared to their counterparts with $\text{N}@\text{C}_{60}$.
- (4) $\text{MPc}+\text{N}@\text{C}_{60}$ dyads exhibit the 'classical' pattern of HOMO-LUMO distribution, where HOMO is localized exclusively on phthalocyanine component, with LUMO found mostly on fullerene component. In the case of $\text{MPc}+\text{P}@\text{C}_{60}$ complexes, HOMO has essentially the same localization and shape, but LUMO distribution is broadly variable.
- (5) After complexation with MPcs, no tangible changes are observed in the N and P spin state. The three phthalocyanines having open-shell metal atoms (MnPc , CoPc and CuPc) behave differently.

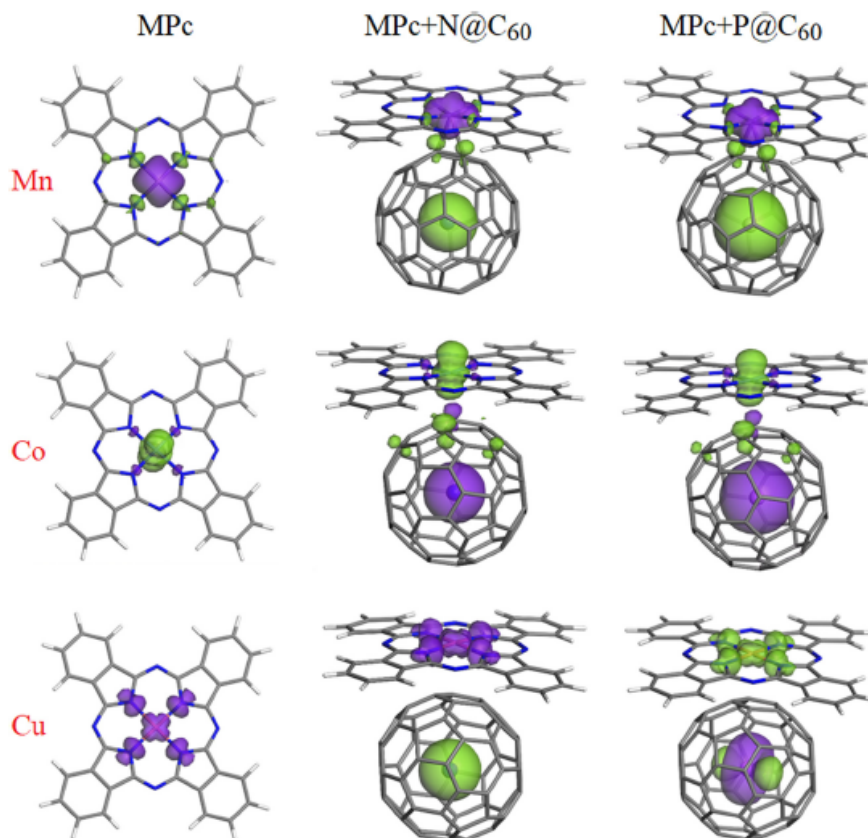


Fig. 6. Comparison of spin density plots (isosurfaces at 0.017 a.u.) for isolated open-shell phthalocyanines MnPc, CoPc and CuPc, and for their noncovalent dyads with N@C₆₀ and P@C₆₀ endohedral fullerenes. Lobe colour: violet, spin-up electrons; green, spin-down electrons. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

While the complexation with EFs has almost no effect on Cu spin, and causes only a moderate decrease in Co spin, manganese atom transfers roughly two-thirds of its unpaired electrons to fullerene cage.

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109075>.

CRedit authorship contribution statement

Diana E. Tahuilan-Anguiano: Investigation, Data curation, Formal analysis, Validation, Visualization, Writing – original draft. Vladimir A. Baziuk: Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing – review & editing, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Financial support from the National Autonomous University of

Mexico (UNAM, grant DGAPA-IN103622) is greatly appreciated. D. E. T.-A. is grateful to the Postgraduate Program in Chemical Sciences of UNAM and the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT) for a PhD scholarship.

References

- [1] C. Meyer, W. Harnett, B. Naydenov, K. Lips, A. Weidinger, N@C₆₀ and P@C₆₀ as quantum bits, *Appl. Magn. Reson.* 27 (2004) 123, <https://doi.org/10.1007/BF03166307>.
- [2] T. Akazaka, N. Shigeru, Endofullerenes, in: A. Weidinger, K.P. Dinse, A. Hirsch (Eds.), *Group V endohedral fullerenes: N@C₆₀ N@C₇₀ and P@C₆₀*, Springer, Hungary, 2002, pp. 13–65.
- [3] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.M. Speth, Observation of atomlike nitrogen in nitrogen-implanted solid C₆₀, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1075, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.1075>.
- [4] E. Diestel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruz, K. P. Dinse, Atomic nitrogen encapsulated in fullerene: effects of cage variations, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 2432, <https://doi.org/10.1021/ja993012a>.
- [5] C. Knapp, N. Weiden, H. Kass, K.P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, Electron paramagnetic resonance study of atomic phosphorus encapsulated in [60] fullerene, *Mol. Phys.* 95 (1998) 999, <https://doi.org/10.1080/00268979809483233>.
- [6] W. Harnett, Fullerene-based electron-spin quantum computer, *Phys. Rev. A* 65 (2002), 032322, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.65.032322>.
- [7] S. Zhou, M. Yamamoto, G. Adrew, D. Briggs, H. Imahori, K. Porfyrakis, Probing the dipolar coupling in a heterospin endohedral fullerene–phthalocyanine dyad, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 1313, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11641>.
- [8] V.A. Baziuk, E.V. Baziuk, Complexation of free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines with fullerene C₆₀: a dispersion-corrected DFT study, *Fullerenes*,

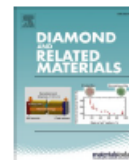


- Nanotubes, Carbon Nanostruct. 25 (2017) 410, <https://doi.org/10.1000/1536383X.2017.1325363>.
- [9] D.E. Tahuilan-Anguiano, V.A. Baziuk, Complexation of free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines with endohedral fullerenes H@C60, H2@C60 and He@C60: the effect of encapsulated species, Diam. Relat. Mater. 118 (2021), 108510, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108510>.
- [10] V.A. Baziuk, D.E. Tahuilan-Anguiano, Complexation of free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines with endohedral fullerene Sc3N@C80, Chem. Phys. Lett. 722 (2019) 146, <https://doi.org/10.1016/j.cpl.2019.03.019>.
- [11] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, J. Chem. Phys. 92 (1990) 508, <https://doi.org/10.1063/1.450452>.
- [12] B. Delley, Fast calculations of electrostatics in crystals and large molecules, J. Phys. Chem. 100 (1996) 6107, <https://doi.org/10.1021/jp952713n>.
- [13] B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach, J. Chem. Phys. 113 (2000) 7756, <https://doi.org/10.1063/1.1316015>.
- [14] B. Delley, D.E. Ellis, A.J. Freeman, E.J. Baerends, D. Post, Binding energy and electronic structure of small copper particles, Phys. Rev. B 27 (1983) 2132, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.2132>.
- [15] V.A. Baziuk, E.V. Baziuk, Noncovalent complexes of ih-C80 fullerene with phthalocyanines, Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 26 (2018) 69, <https://doi.org/10.1000/1536383X.2017.1356823>.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [17] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, J. Comput. Chem. 27 (2006) 787, <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [18] V.A. Baziuk, L.V. Henao-Holguín, Dispersion-corrected DFT calculations of meso-tetraphenylporphine-C60 complex by using DMol3 module, J. Comput. Theor. Nanosci. 11 (2014) 1609-1615, <https://doi.org/10.1166/jctn.2014.3539>.
- [19] E. Chávez-Colorado, V.A. Baziuk, Noncovalent interactions of free-base phthalocyanine with elongated fullerenes as carbon nanotube models, Struct. Chem. 28 (2017) 1765-1773, <https://doi.org/10.1007/s11234-017-0955-6>.
- [20] V.A. Baziuk, E. Chávez-Colorado, Adsorption of free-base phthalocyanine on Stone-Wales defect-containing carbon nanotubes: a DFT study, Diam. Relat. Mater. 97 (1-8) (2019), 107443, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107443>.
- [21] Q. Sun, Y. Dai, Y. Ma, W. Wei, L. Yu, B. Huang, Ideal spintronics in molecule-based novel organometallic nanowires, Sci. Rep. 5 (1-11) (2015), 12772, <https://doi.org/10.1038/srep12772>.
- [22] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, Y. Kawazoe, P. Jena, Strain-induced spin crossover in phthalocyanine-based organometallic sheets, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 3109-3114, <https://doi.org/10.1021/jz301303t>.
- [23] X. Sun, Z.Y. Li, M. Jibrán, A. Pratt, Y. Yamauchi, B. Wang, Reversible switching of the spin state in a manganese phthalocyanine molecule by atomic nitrogen, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (1-8) (2017), 32655, <https://doi.org/10.1039/c7cp06641d>.



Contents lists available at ScienceDirect

Diamond & Related Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/diamond

Complexation of free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines with endohedral fullerenes H@C₆₀, H₂@C₆₀ and He@C₆₀: The effect of encapsulated species

Diana E. Tahuilan-Anguiano^{*}, Vladimir A. Basiuk^{*}

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, C.U., 04510 Cd. México, México

ARTICLE INFO

Keywords:
Endohedral fullerenes
H@C₆₀
H₂@C₆₀
He@C₆₀
Phthalocyanines
Complexation

ABSTRACT

We studied theoretically the bonding of unsubstituted free-base phthalocyanine H₂Pc and its 3d transition metal complexes MPc (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) with endohedral non-metalofullerenes H@C₆₀, H₂@C₆₀ and He@C₆₀, by using PBE functional with Grimme's dispersion correction and DNP basis set. The calculated formation energies, geometries and electronic parameters (energies and distribution of HOMO and LUMO orbitals, electrostatic potential and spin density plots) were analyzed and compared to those of the dyads formed between the same series of unsubstituted Pcs and empty-cage C₆₀. Particular differences were found in MnPc coordination pattern and the resulting frontier orbital distribution.

1. Introduction

The discovery of fullerenes in 1985 [1] posed a vast variety of questions regarding the structure and properties of these unique spherical carbon nanostructures. Among the most important and intriguing ones, whose implications were difficult to imagine from the very beginning, are related to the ability of fullerenes to accommodate diverse atomic, molecular and ionic species in their interiors, with the resulting structures referred to as endohedral fullerenes (EFs) [2]. Particular features of the latter naturally depend on the cage size, with a possibility to form two general types of EFs: endohedral metallofullerenes (MEFs) and non-metalofullerenes (nMEFs). In turn, nMEFs can incorporate individual atoms (noble gases, hydrogen, nitrogen, etc.) or simple molecules (H₂, H₂O, HF, CO, etc.).

For example, in the case of the most stable C₆₀, no bonding exists between the cage and endohedral species (ES), which is found confined within the cage, isolated from the external environment, but with the possibility of free rotation [3]. The smallest ES possible is a hydrogen atom (hereafter referred to as H@C₆₀), which mixes its electron density with that of fullerene interior. At the same time, this does not affect the cage size. The possibility of encapsulation of H₂ molecule (H₂@C₆₀) exists as well [4].

As a whole, among nMEFs, the most studied ones are those encapsulating noble gases. It was shown that all the stable noble gas atoms, up

to Xe, can exist within C₆₀ cavity [5]. Weiske et al. [6] in 1991 were first to discover helium encapsulated within C₆₀ (He@C₆₀). And nowadays, understanding of the electronic properties of EFs incorporating He species is envisioned as a key to their possible future applications as one-electron and quantum devices [7].

On the other hand, supramolecular complexes of EFs with macrocyclic compounds such as calixarenes, crown ethers and porphyrines were synthesized by different research groups [8,9]. Among the most important macrocyclic systems, one should mention also phthalocyanines (Pcs), which can contain two central H atoms (free-base H₂Pc) or different types of metal ions (MPc). By varying the central metal ion, one can tune molecular parameters of MPcs, and consequently, their electronic properties [10]. A good illustration is our previous theoretical studies on phthalocyanine interactions with C₆₀ [11], empty-cage C₈₀-I_h [12], endohedral fullerene Sc₃N@C₈₀-I_h [13] and fulleroid models for carbon nanotubes [14]. We found that some of the central 3d metal atoms (in particular, Mn and Fe) are capable of forming coordination bonds with the carbon atoms of fullerene cage [11–13]. In addition, a different degree of distortion of the flat Pc ligand was observed, as well as variability of the frontier orbital distribution, depending on the central atom [11–14].

Due to the typical extremely low solubility of unsubstituted Pcs (summed up to similar characteristics of underivatized fullerene cages), theoretical tools such as density functional theory (DFT) remain to be

^{*} Corresponding authors.

E-mail addresses: detahuilan@gmail.com (D.E. Tahuilan-Anguiano), basiuk@nucleares.unam.mx (V.A. Basiuk).

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108510>

Received 23 March 2021; Accepted 22 June 2021

Available online 24 June 2021

0925-9635/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

essentially the only source of information on the structure and electronic properties of phthalocyanine–fullerene dyads. Furthermore, to the best of our knowledge, our previous study on the interactions of H_2Pc and its 3d transition metal complexes with C_{60} – I_h [13] is the only one which addressed the possibility of Pc complexation with EFs as a whole. The goal of the present study was to provide further insight into this interesting and important topic, by analyzing formation energies, geometries and electronic parameters (energies and distribution of HOMO and LUMO orbitals, electrostatic potential and spin density plots) of the dyads formed between the same series of unsubstituted Pcs [11–14] and three nMEFs, namely, $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$ and $He@C_{60}$.

2. Computational details

The choice of adequate computational tool is a key step in the studies of bonding between diverse chemical species and carbon nanoclusters, due to inevitably large size of the resulting model systems and, especially, when noncovalent interactions play an important role. Based on our own and other researchers' experience, the functional of choice was PBE in the frame of general gradient approximation, complemented with the empirical dispersion correction by Grimme and the double numerical basis set DNP (for extensive referencing, see the works [11–15]). All the results were obtained by using the DMol³ DFT module

of Materials Studio 6.0 package. For the sake of a valid comparison, the calculation parameters were set exactly at the same values as in our previous works [11–14]. In addition, we contemplated the possibility of notable basis set superposition error (BSSE), and performed the corresponding counterpoise correction (single-point computations on the optimized complex geometries).

The formation energies $\Delta E_{MPC+nMEF}$ (hereafter simply ΔE) for the complexes between MPCs and nMEFs $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$ and $He@C_{60}$ were calculated according to the following generalized equation:

$$\Delta E_{MPC+nMEF} = E_{MPC+nMEF} - (E_{MPC} + E_{nMEF})$$

where E_i is the corresponding absolute energy.

3. Results and discussion

When preparing the input geometries, we started from the supposition that interactions between MPC ($M=2H, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) and nMEF ($H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$ and $He@C_{60}$) are noncovalent in all cases, regardless of the central atom in Pc and endohedral species in nMEFs. When modeling species containing $H@C_{60}$ and $He@C_{60}$, the endohedral atoms were centered within the fullerene cage, which was reported to be the most stable configuration [16]. As regards $H_2@C_{60}$, the same computational studies found that the hydrogen molecule is oriented in

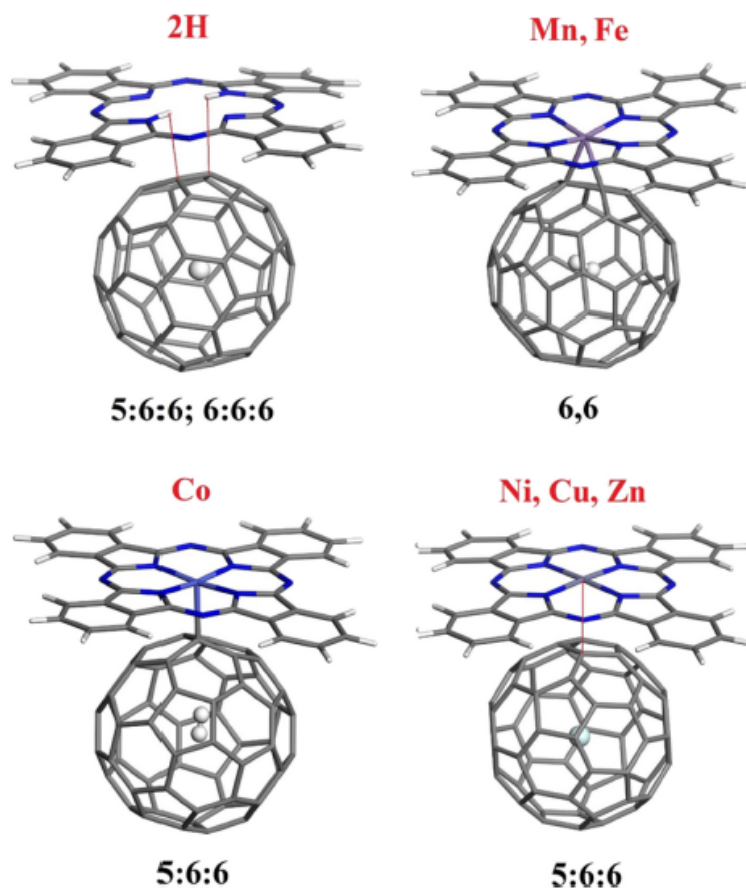


Fig. 1. General patterns of complexation of phthalocyanines MPC ($M=2H, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) to endohedral fullerenes $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$ and $He@C_{60}$. Atom colors: grey, carbon; white, hydrogen; blue, nitrogen; violet, metal.



parallel to a 6:6 C–C bond of C_{60} . It is this orientation which was found in almost all the respective optimized geometries. The only exceptions were $CoPc+H_2@C_{60}$ dyad, in which H_2 molecule turned to be perpendicular to the macrocyclic plane, and $H_2Pc + H_2@C_{60}$, with an intermediate (inclined) orientation of H_2 . The H–H bond length of 0.752 Å obtained for isolated $H_2@C_{60}$ was not affected by complexation in all cases but $CuPc+H_2@C_{60}$ (slightly increased to 0.768 Å).

The Pc-to-fullerene complexation patterns observed in the optimized geometries can be classified into four groups (Fig. 1). Two central H atoms of H_2Pc coordinate to adjacent 5:6:6 (pentagon/hexagon/hexagon unit) and 6:6:6 (hexagon/hexagon/hexagon unit) carbon atoms of C_{60} . Central metal atoms can bond to fullerene cage in three ways: (1) to 6,6 junction with a close $M\cdots C_{60}$ approach of <2.5 Å (for Mn and Fe); (2) to 5:6:6 carbon atom with a similar close $M\cdots C_{60}$ approach (for Co); and (3) to 5:6:6 carbon atom, but without approaching closely (for Ni, Cu and Zn). In the cases (1) and (2), the $M\cdots C_{60}$ distances are so shortened that they can be qualified as coordination bonds. Free-base H_2Pc molecule has two central hydrogen atoms at the opposite pyrrole units of the macrocycle. The average shortest $H\cdots C_{60}$ distances were calculated to be 2.853 and 2.935 Å. Among the metal-containing complexes, the one which exhibited the closest $Mn\cdots C_{60}$ approaches is $MnPc+He@C_{60}$: of 2.125 and 2.146 Å. All the iron-containing dyads are very similar, with somewhat longer $Fe\cdots C_{60}$ distances of 2.199–2.207 Å. Next follow the cobalt-containing dyads with $H_2@C_{60}$, $He@C_{60}$ and $H@C_{60}$, where $Co\cdots C_{60}$ distances are 2.220, 2.221 and 2.407 Å, respectively. From comparing these values one can see that the lone hydrogen atom induces a notable repelling effect, whereas the closed-shell ESs do not, without any notable difference between diatomic H_2 and monoatomic He. Interestingly, no such effect was observed for the manganese and iron-containing dyads. One should also note that the complexation pattern observed previously [11] for empty-cage analogue $MnPc+C_{60}$ was to 5:6:6 C atom of fullerene, and not to 6,6 junction (Fig. 1).

An additional geometric criterion for the interaction strength is the shortest distance $N\cdots C_{60}$, where the smallest value of 2.625 Å was obtained for $FePc+H@C_{60}$. Furthermore, Pc macrocycle is characterized by a high degree of planarity due an extended aza[18]annulene system, which can be strongly influenced by the interaction with fullerene cage [11–13]. Correspondingly, changes in the N–M–N angles in MPc upon complexation (that is, bending distortion of MPc molecule) can serve as an addition measure of the interaction strength. In isolated MPcs, these angles approach 180°. In particular, N–Mn–N angles in isolated $MnPc$ are 179.4° and 179.9°, decreasing to 161.3° and 169.0° in $MnPc+H_2@C_{60}$, as an extreme case. In general, the changes in N–M–N angles in the present study were found to be very similar to those reported for MPc interaction with empty-cage C_{60} [11].

Table 1 summarizes formation energies for the complexes of MPcs with $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$ and $He@C_{60}$. Even though calculation results obtained with the use of the spherical basis sets like DNP tend to be less affected by BSSE (for example, compared to their Pople-type analogues), we specify the corresponding corrected values in parenthesis, but focus on the main (uncorrected) data set. All the complexes exhibit stability similar to that of MPcs with empty C_{60} and C_{80-I_h} cages [11,12], as well

Table 1

Formation energies ΔE (in kcal/mol) for the complexes of MPcs with endohedral fullerenes $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$ and $He@C_{60}$. The BSSE-corrected values are shown in parenthesis.

	$H@C_{60}$	$H_2@C_{60}$	$He@C_{60}$
H_2Pc	–17.96 (–15.09)	–17.97 (–15.11)	–17.99 (–15.16)
$MnPc$	–29.63 (–24.78)	–22.05 (–24.03)	–22.76 (–23.95)
$FePc$	–17.15 (–12.69)	–16.37 (–11.93)	–16.31 (–11.84)
$CoPc$	–24.75 (–20.78)	–22.05 (–17.33)	–21.88 (–17.73)
$NiPc$	–18.09 (–14.92)	–17.37 (–14.20)	–17.37 (–14.18)
$CuPc$	–20.02 (–16.87)	–18.74 (–15.61)	–18.33 (–15.17)
$ZnPc$	–19.01 (–15.97)	–19.34 (–16.41)	–19.32 (–16.39)

as with $Sc_3N@C_{80-I_h}$ [13]. The least stable is $FePc+He@C_{60}$ (–16.31 kcal/mol), and the most stable, $MnPc+H@C_{60}$ (–29.63 kcal/mol).

An important numerical characteristic of the phthalocyanine–fullerene complexation is a change in HOMO–LUMO gap. For the isolated nMEFs studied, the gap energies obtained are 1.554, 1.657 and 1.663 eV for $H@C_{60}$, $H_2@C_{60}$ and $He@C_{60}$, respectively. In other words, compared to empty-cage C_{60} , whose HOMO–LUMO gap calculated at the same theoretical level is 1.665 eV [11], only $H@C_{60}$ exhibits a tangible gap narrowing, apparently due to an open-shell nature of this EF. After the complexation, the lowest gap value of 0.346 eV was computed for $FePc+H_2@C_{60}$, and the highest one of 0.992 eV, for two dyads $H_2Pc + H_2@C_{60}$ and $NiPc+H_2@C_{60}$, which is a slightly broader range compared to that observed for similar complexes with empty-cage C_{60} [11]. Thus, in all the cases HOMO–LUMO gap of fullerene component decreases by roughly 2–3 times upon complexation, toward the gap values (or even below) found for isolated MPcs [11].

Plotting electrostatic potential (ESP) maps allows for visualization of the charged domains, and thus for providing an additional information on the interactions between Pc and fullerene components. The external surface of nMEFs is charged positively, whereas the plots for isolated Pcs (Fig. 2a) contain both positive and negative ESP lobes. The former are dominating, whereas the latter are distributed depending on whether central species in MPc is hydrogen or metal atom. In all cases, negative lobes can be found on γ -N atoms of macrocyclic ring. However, for H_2Pc additional negative lobes are associated with isoindol moieties having central H atoms, being especially clearly seen at *o*-phenylene rings and N (H) atoms. Whereas for the metal phthalocyanines, all four *o*-phenylene rings exhibit negative lobes of the same size, and the entire plots are D_{4h} symmetrical. The ESP distribution obtained for MPc–nMEF complexes (Fig. 2b) depends only on central atoms in phthalocyanine, but not on endohedral species. For most metals (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn), the changes (if any) compared to the plots in isolated MPcs (Fig. 2a) are minimal; the entire plots are merely additive, as one could expect for noncovalently bonded complexes. For coordinately bonded $MnPc$ –nMEF dyads, a significant fraction of negative potential disappears from $MnPc$ component, especially from its *o*-phenylene rings. The changes which can be seen in the case of free-base H_2Pc complexation are more evident than for M=Fe, Co, Ni, Cu and Zn, but less pronounced than in the case of $MnPc$.

According to the previous computational studies on phthalocyanine– C_{60} dyads [11,17], the most common distribution of frontier orbitals is the one where HOMO is localized on macrocycle, and LUMO, on fullerene cage: this is indicative of relatively weak charge transfer. Majority of the dyads studied in the present work follow this general rule, as exemplified by $H_2Pc + H@C_{60}$ and $ZnPc+H@C_{60}$ in Fig. 3. Noteworthy, while it would be logical to expect that the open-shell H atom contributes somehow to frontier orbitals of the dyads with $H@C_{60}$, this does not happen. As a result, each group of the complexes reproduces the same general features, which, in the end, depend on $M\cdots C_{60}$ distance and complexation pattern (Fig. 1) rather than on the interaction strength in terms of ΔE (Table 1). In other words, for M=2H, Ni, Cu and Zn the frontier orbitals are totally separated, with HOMO localized on macrocycle and LUMO, on fullerene cage. For $MnPc$ dyads (exemplified by $MnPc+H_2@C_{60}$ in Fig. 3) both of them are found on the macrocyclic system: this is opposite to what was reported for the empty-cage analogue $MnPc+C_{60}$ [11], and similar to the orbital plots found for $MnPc+Sc_3N@C_{80-I_h}$ [13]. For M=Fe and Co (exemplified by $CoPc+He@C_{60}$ in Fig. 3), regardless of endohedral species, HOMO is localized totally on MPc, whereas LUMO is found on fullerene cage with a considerable extension onto central metal atom, as in empty-cage dyads with C_{60} [11].

One more property of interest is the distribution of spin in the complexes containing open-shell metal species Mn, Co and Cu. In general, spin density concentrates on metal atom extending to nitrogen atoms of MN_4 coordination sphere, as is typical for transition metal complexes [18]. We compared the corresponding spin density plots for

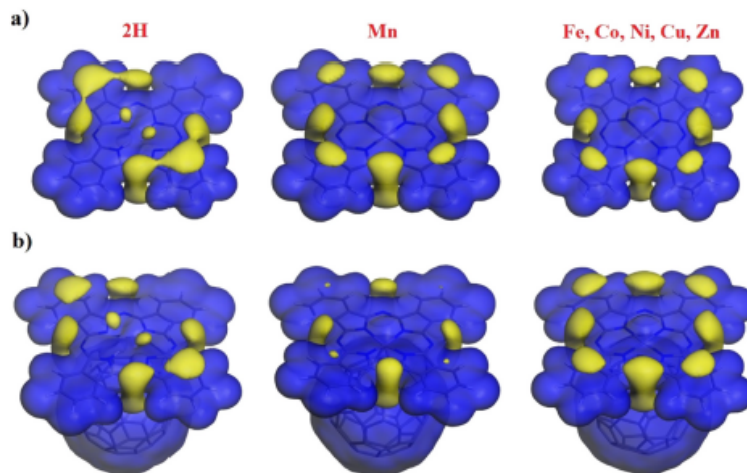


Fig. 2. Plots of electrostatic potential (isosurfaces at 0.016 a.u.) for isolated MPc molecules (a), in comparison with the plots for MPc + H@C₆₀, MPc + H₂@C₆₀ and MPc + He@C₆₀ complexes (b). Blue and yellow lobes correspond to positive and negative potential, respectively.

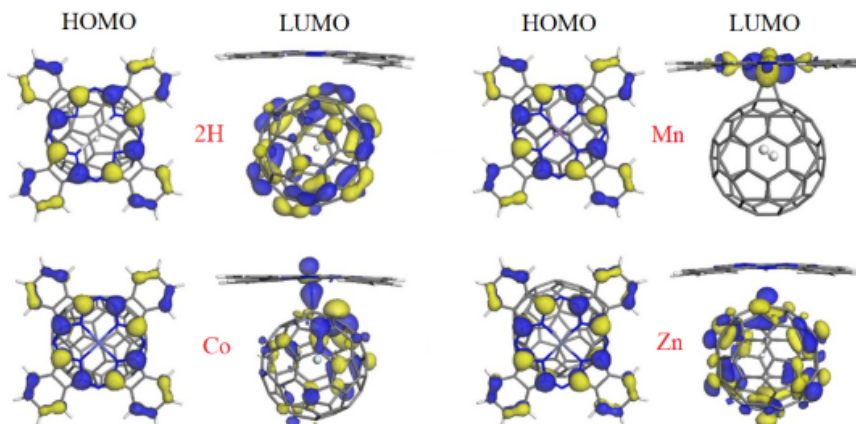


Fig. 3. Plots of HOMO and LUMO orbital distribution (isosurfaces at 0.03 a.u.) for some representative MPc complexes with endohedral fullerenes: H₂Pc + H@C₆₀, MnPc+H₂@C₆₀, CoPc+He@C₆₀, and ZnPc+H@C₆₀.

isolated MPcs and for their dyads with H@C₆₀, H₂@C₆₀ and He@C₆₀ (Fig. 4). Within the group of isolated MPcs, it is interesting to note that only in the case of CuPc the entire spin population is represented by spin-up electrons, whereas for MnPc and CoPc both spin directions can be observed. The general shape of spin lobes in their dyads with nMEFs remains essentially the same, although the spin direction can be inverted. For example, the principal lobe on manganese and copper atoms is spin-up in isolated MPcs, MPc + H₂@C₆₀ and MPc + He@C₆₀, but is spin-down in MPc + H@C₆₀ dyads. In isolated CoPc it is spin-down, but becomes spin-up in all three respective dyads. Noticeable spin density can be also found on the N atoms of coordination sphere, which are especially large in CuPc, CuPc+H₂@C₆₀ and CuPc+He@C₆₀. The open-shell character of hydrogen atom in species containing H@C₆₀ is the origin of an additional spherical lobe on this H atom. Compared to MnPc+H@C₆₀ and CoPc+H@C₆₀, its size in CuPc+H@C₆₀ is relatively small; taken together with reduced size of the lobes due to CuN₄ coordination sphere, this ‘shrinking’ can be explained by mutual compensation of spin-up and spin-down density. One more distinctive feature of

CuPc-containing dyads is that they have merely additive character, whereas the ones formed by Mn and Co phthalocyanines contain new spin lobes on the carbon atoms of C₆₀ cage at (for MnPc) and adjacent to (for CoPc) the bonding site. As a whole, similarly to the case of HOMO and LUMO plots, the particular details of spin density plots depend on M⁺-C₆₀ distance and complexation pattern (Fig. 1), instead of being directly related to the interaction strength in terms of bonding energies ΔE (Table 1).

4. Conclusions

The pattern of MPc complexation with nMEF depends on central atom in phthalocyanine, but not on endohedral species (H, H₂ or He). Central metal atoms can bond to fullerene cage in three ways: (1) for MnPc and FePc, to 6,6 junction with a close M⁺-C₆₀ approach of <2.5 Å; (2) for CoPc, to 5:6:6 carbon atom with a similar close M⁺-C₆₀ approach; and (3) for NiPc, CuPc and ZnPc, to 5:6:6 C atom, but without approaching closely. Two central H atoms of H₂Pc coordinate to

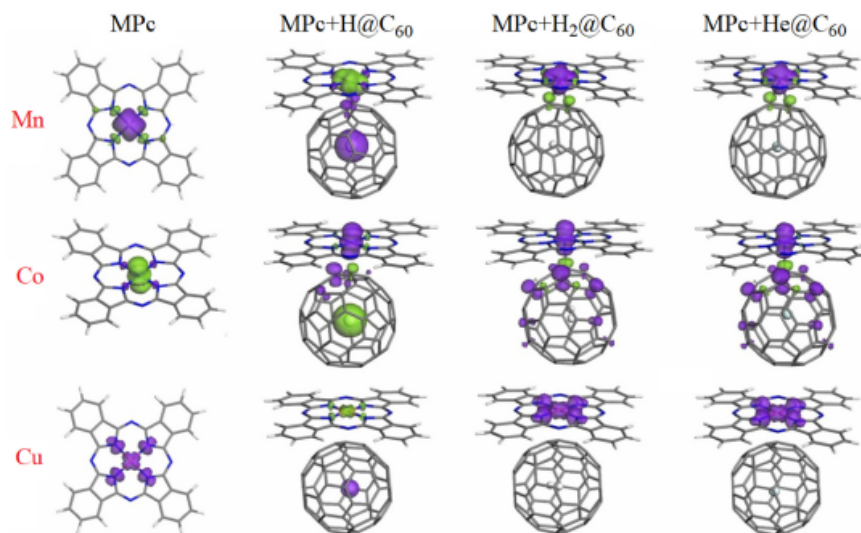


Fig. 4. Spin density plots (isosurfaces at 0.017 a.u.) for isolated open-shell phthalocyanines MnPc, CoPc and CuPc, in comparison with their complexes with endohedral fullerenes H@C₆₀, H₂@C₆₀ and He@C₆₀. Violet and green lobes correspond to spin-up and spin-down electrons, respectively.

adjacent 5:6:6 and 6:6:6 carbon atoms of C₆₀, with H...C₆₀ distances comparable to those for the cases of M=Ni, Cu and Zn. All MPc + nMEF complexes studied are stable, with bonding energies ranging from -16.31 (FePc+He@C₆₀) to -29.63 kcal/mol (MnPc+H@C₆₀). In these terms they are similar to the dyads with empty C₆₀ [11]. At the same time, the complexation observed previously for empty-cage MnPc+C₆₀ was to 5:6:6 C atom of fullerene [11], and not to 6,6 junction. Another important difference between the MnPc-containing dyads with H@C₆₀, H₂@C₆₀ and He@C₆₀ studied here and their empty-cage analogue MnPc+C₆₀ [11] was found in the frontier orbital plots: in the present case, both HOMO and LUMO are localized on the macrocyclic system, and not the other way [11], being similar to the orbital plots reported for MnPc+Sc₃N@C₈₀-I_h [13]. Finally, the presence of open-shell H atom in the complexes of MnPc, CoPc and CuPc with H@C₆₀ makes the corresponding spin density plots very different from those calculated for their dyads with H₂@C₆₀, He@C₆₀ and empty-cage C₆₀ [11].

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM, grant DGAPA-IN203219) is greatly appreciated. D. E.

T.-A. is indebted to the Doctorate Degree Program in Chemical Sciences of UNAM and to CONACyT for PhD scholarship.

References

- [1] J.R. Heath, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Trittel, R.E. Smalley, S. C. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7779.
- [2] J. Ciolekowski, E.D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3730.
- [3] M.H. Levitt, A.J. Horne, *Phil. Trans. R. Soc. A* 371 (2013) 1.
- [4] A.J. Eitenehr, R. Maesono, R.L. Melingui Melono, O. Motapon, *Chem. Phys. Lett.* 685 (2017) 395.
- [5] M. Saumden, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, S. Mroczkowski, M.L. Gross, D. E. Giblin, R.J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2193.
- [6] T. Weiske, D.K. Bohme, J. Hrusak, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 834.
- [7] Z. Wang, D. Liu, K. Su, H. Fan, Y. Li, Z. Wen, *Chem. Phys.* 331 (2007) 309.
- [8] T. Tsuchiya, K. Sato, H. Kurihara, T. Wakahara, T. Nakahodo, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Okubo, S. Fukuzumi, T. Kato, N. Misorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6699.
- [9] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M.R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M.M. Olmstead, K. Maitra, A.J. Fisher, A.L. Balch, H.C. Dorn, *Nature* 401 (1999) 55.
- [10] T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, *Progr. Surf. Sci.* 89 (2014) 127.
- [11] V.A. Baziuk, E.V. Baziuk, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 25 (2017) 410.
- [12] V.A. Baziuk, E.V. Baziuk, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 26 (2018) 68.
- [13] V.A. Baziuk, D.E. Tahuilan-Anguiano, *Chem. Phys. Lett.* 722 (2019) 146.
- [14] E.V. Baziuk, L. Huerta, V.A. Baziuk, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 622.
- [15] V.A. Baziuk, L.V. Henao-Holguín, *J. Comput. Theor. Nanoosci.* 11 (2014) 1609.
- [16] S. Rishi, P. Pourhossein, A. Zolfaghari, M. Reza, H. Zolfaghari, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 17 (2009) 159.
- [17] A. Ray, K. Santhosh, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 11979.
- [18] E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 2649.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Research paper

Complexation of free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines with endohedral fullerene Sc₃N@C₈₀

Vladimir A. Basiuk*, Diana Elena Tahuilan-Anguiano

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 Cd. México, México

HIGHLIGHTS

- Phthalocyanines form noncovalent complexes with Sc₃N@C₈₀.
- Interaction pattern depends on phthalocyanine structure (free base or metal complex).
- The values of binding energies span from –24.33 to –42.89 kcal/mol.

ARTICLE INFO

Keywords:
Endohedral fullerenes
Sc₃N@C₈₀
Noncovalent complexes
Phthalocyanines
Density functional theory

ABSTRACT

We performed systematic theoretical analysis of noncovalent interactions of free-base phthalocyanine H₂Pc and its 3d transition metal(II) complexes (MnPc, singlet and triplet FePc, CoPc, NiPc, CuPc and ZnPc) with endohedral fullerene Sc₃N@I_h-C₈₀. In terms of the optimized geometries and variability of bonding pattern, electrostatic potential plots, frontier orbital features and spin density distribution, the calculated characteristics of noncovalent MPc + Sc₃N@C₈₀ conjugates are generally more similar to the corresponding properties of MPc + C₆₀ than of MPc + C₈₀ dyads studied previously. However, the magnitude of binding strength for MPc + Sc₃N@C₈₀ dyads matches more closely the interaction strength in MPc + C₈₀ series than the one for MPc + C₆₀ dyads.

1. Introduction

The hybrids of empty-cage fullerenes and phthalocyanines (Pcs) are extensively studied with an emphasis on the design and fabrication of organic solar cells mimicking natural photosynthetic systems [1–21]. While considerable research effort has been made to synthesize covalent Pc–fullerene conjugates [1–4], main attention is given to the studies of related noncovalent hybrids [1,2,5–21]. Experimental characterization of the systems of such a high level of complexity remains to be a challenging task, and is often aided by the use of quantum chemical calculations, which are capable of providing a valuable insight into the geometry, stability and electronic characteristics of Pc–fullerene dyads [8–21].

The computational methodologies used up to now to study noncovalent Pc–fullerene conjugates span from relatively simple semi-empirical [13] to periodic density functional theory (DFT) calculations [19,21]. One of the most important features of the systems under discussion is a crucial role of van der Waals (vdW) forces in the interactions between Pc and fullerene units, which puts special requirements

on the choice of appropriate computational technique. In this context, one should say that only a few reports [16,17,19] employed long-range dispersion-corrected DFT functionals, whereas most researchers performed HF and B3LYP calculations [8–12,14,15,18,21] which are known to be unsuitable to render noncovalently bonded systems. Furthermore, usually only one kind of central atom is considered, namely, hydrogen (unsubstituted or substituted free-base H₂Pc) [10,21], cobalt(II) (CoPc) [17], copper(II) (CuPc) [16,19] or zinc(II) (ZnPc) [8,9,11,13,18]. Or at most, a free-base ligand along with one [12,14] or two [15] of its metal complexes are analyzed for comparison. As a result, important aspects including relative stability and electronic characteristics of Pc–fullerene hybrids containing different central metal atoms are missed, due to the fact that the relevant data were obtained by different authors using different theoretical levels. Especially scarce information was available on the variability of intermolecular distances and type of central metal–fullerene coordination [8,16,17].

Recently [22] we attempted to fill the above gaps (at least partially) by performing a more systematic theoretical study of noncovalent interactions of unsubstituted free-base H₂Pc and a series of its 3d

* Corresponding author.

E-mail address: basiuk@nucleares.unam.mx (V.A. Basiuk).<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.019>

Received 5 February 2019; Received in revised form 6 March 2019; Accepted 7 March 2019

Available online 11 March 2019

0009-2614/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



transition metal(II) complexes (MnPc, singlet and triplet FePc, CoPc, NiPc, CuPc and ZnPc) with empty-cage fullerene C_{60} , by employing a DFT technique accounting for vdW interactions (PBE correlation functional with a long-range dispersion correction by Grimme, commonly referred to as PBE-D). As the most important result, we found a strong effect of the nature (including spin state for FePc) of central metal ion on the pattern of phthalocyanine bonding to C_{60} cage. Subsequent comparative theoretical analysis [23] for similar noncovalent dyads formed by the same Pc series with open-shell I_h - C_{80} fullerene revealed a rather interesting difference from the case of C_{60} : the coordination pattern always remained the same, regardless of the nature of central atom in phthalocyanine molecule.

One should note, however, that the latter systems represent a hypothetical interest only due to extreme instability of empty I_h - C_{80} [24–26]. On the other hand, this fullerene cage can be strongly stabilized by means of encapsulation of a broad variety of atoms, molecules and some otherwise unstable chemical species, forming endohedral fullerenes (EHFs), in which electrons are transferred from the encapsulated atom(s) to I_h - C_{80} (see, for example, the review [27] and references therein). This stabilizing effect can be so strong that some rare-earth EHFs can be obtained in a few per cent yield by arc-discharge technique [28]: a particularly important case is trimetallic nitride cluster derivative $Sc_3N@I_h$ - C_{80} , which turns to be the most abundant fullerene after C_{60} and C_{70} [27].

Thus, it is not surprising that during recent years a number of research reports treated both covalent and noncovalent conjugates of unsubstituted and substituted Pcs, porphyrins and related compounds with rare-earth EHFs [29–37], including a few studies employing theoretical calculations [29,31,32,35–37]. At the same time, the only one which addressed selected properties of noncovalent dyads of Pcs (limited to H_2Pc and $ZnPc$) with $Sc_3N@I_h$ - C_{80} is the recent paper by Amerikheirabadi et al. [37].

The main goal of the present work is to further explore this interesting and important aspect of the chemistry of Pc–fullerene conjugates, through systematic theoretical analysis of noncovalent interactions of unsubstituted free-base H_2Pc and its 3d transition metal(II) complexes (MnPc, singlet and triplet FePc, CoPc, NiPc, CuPc and ZnPc) with trimetallic nitride cluster EHF $Sc_3N@I_h$ - C_{80} , by employing PBE-D technique accounting for vdW interactions, and comparison of the results obtained with those reported previously for the same Pc series interacting with empty-cage C_{60} [22] and I_h - C_{80} [23] fullerenes.

2. Computational details

The numerical-based DFT module DMol³ [38–41], available within the Materials Studio 6.0 software package, was used in all calculations. The Perdew-Burke-Ernzerhof correlation functional [42] with a long-range dispersion correction by Grimme [43] (PBE-D) was employed. The quality and convergence criteria for full geometry optimization and calculations of electronic parameters were set to ‘fine’. All-electron core treatment and Fermi orbital occupation (that is, no thermal smearing) was used. The value of 5.4 Å for global orbital cutoff was defined by the presence of Sc atoms. PBE-D functional was employed in conjunction with the double numerical basis set DNP (version 3.5 of the basis file), which adds a polarization *d*-function on all non-H atoms and a polarization *p*-function on all H atoms. This choice of computational technique was based on the previous analysis of results obtained for a similar dyad *meso*-tetraphenylporphyrine + C_{60} [44] by varying DFT functionals and dispersion correction schemes, and was followed for a valid comparison with the data obtained for noncovalent conjugates of the same Pc series with empty-cage C_{60} [22] and I_h - C_{80} [23]. In addition, in some regards it is similar to the computational methodology used by Sai et al. [19] to describe CuPc + C_{60} interface, and by Amerikheirabadi et al. [37] to study H_2Pc + $Sc_3N@I_h$ - C_{80} and $ZnPc$ + $Sc_3N@I_h$ - C_{80} dyads.

In addition to total energies produced by simple geometry

optimization, we attempted to account for basis set superposition error (BSSE) by using counterpoise technique, even though the exact DFT spherical atomic orbitals in DNP basis set are known to minimize BSSE [38]. At the same time, since BSSE-corrected geometry optimization is not supported in DMol³ module, the correction was done by means of single point calculations. As a result, PBE-D geometries did not change, frontier orbital energies varied insignificantly, and only total (and therefore binding) energies notably changed.

The formation energies $\Delta E_{MPC+Sc_3N@C_{80}}$ (ΔE hereafter for simplicity) for noncovalent Pc–EHF dyads were calculated according to the following general formula:

$$\Delta E_{MPC+Sc_3N@C_{80}} = E_{MPC+Sc_3N@C_{80}} - (E_{MPC} + E_{Sc_3N@C_{80}})$$

where E_i is the respective absolute energy.

3. Results and discussion

EHF $Sc_3N@C_{80}$ is a closed-shell system, so that the choice of spin-restricted versus unrestricted calculations was based on the spin state of central atom in Pc component. Accordingly, H_2Pc , H_2Pc + $Sc_3N@C_{80}$, NiPc, NiPc + $Sc_3N@C_{80}$, ZnPc and ZnPc + $Sc_3N@C_{80}$ were treated as closed-shell systems, whereas MnPc, MnPc + $Sc_3N@C_{80}$, CoPc, CoPc + $Sc_3N@C_{80}$, CuPc and CuPc + $Sc_3N@C_{80}$, as open-shell systems. In the case of FePc and FePc + $Sc_3N@C_{80}$, a triplet state was considered as the main state [45,46] (referred to as *t*-FePc and *t*-FePc + $Sc_3N@C_{80}$); although for comparison we also performed computations for the respective closed-shell counterparts (*s*-FePc and *s*-FePc + $Sc_3N@C_{80}$).

The choice of Sc_3N unit orientation with respect to MPC molecule was based on the observation [36] that noncovalent binding of $Sc_3N@C_{80}$ with zinc *meso*-tetraphenylporphyrine is slightly stronger when Sc_3N is perpendicular to porphyrin plane than when the two units are found in parallel position. The general perpendicular orientation did not change during geometry optimization, though minor in-plane rotation of Sc_3N moiety could be observed.

Comparison of the optimized geometries of noncovalent MPC + $Sc_3N@C_{80}$ dyads reveals three different patterns of phthalocyanine interaction with C_{80} cage (Fig. 1). The central metal atom coordinates to a fullerene carbon atom of 5:6:6 (pentagon/hexagon/hexagon) unit in the case of MnPc and *s*-FePc, whereas a preferred coordination site for the majority of MPCs (*t*-FePc, CoPc, NiPc, CuPc and ZnPc) turns to be a C atom of 6:6:6 unit. Free-base H_2Pc has two central H atoms, one of which coordinates to a 5:6:6 C atom, and another one, to an adjacent 6:6:6 carbon atom. The corresponding H... C_{80} distances obtained are 2.874 and 2.867 Å, respectively (Table 1). The closest N... C_{80} approach for H_2Pc + $Sc_3N@C_{80}$ conjugate is 2.967 Å. The shortest M... C_{80} and N... C_{80} distances were found in the case of *s*-FePc + $Sc_3N@C_{80}$, which are 2.104 and 2.606 Å, respectively. On the other extreme are the corresponding values of 2.839 and 3.062 Å measured for ZnPc + $Sc_3N@C_{80}$ dyad.

Also, it is interesting to analyze the variability of intra-EHF Sc ... C_{80} distances for different conjugates. In the case of isolated $Sc_3N@C_{80}$, the smallest values for the three scandium atoms are 2.720, 2.276 and 2.273 Å. For most MPC + $Sc_3N@C_{80}$ dyads, these approaches remain rather constant within about 0.01 Å. The only two evident exceptions are the conjugates of MnPc (2.309, 2.286 and 2.280 Å) and *s*-FePc (2.314, 2.284 and 2.280 Å), where the first (largest) value corresponds to Sc atom positioned against central metal atom of phthalocyanine complex. This observation can be interpreted as a ‘repelling’ effect between metal cations belonging to Sc_3N unit and MPC, when the latter approaches too close to EHF cage.

The distortion of macrocyclic plane due to strong noncovalent interaction can be expressed as a change in *trans*-N–M–N angles in MPC molecule [22,23]. For metal derivatives, its magnitude is the highest for the case of Mn, for which N–Mn–N angles decrease from 179.5° and 179.9° in isolated MnPc to 161.9° and 168.5° in the corresponding

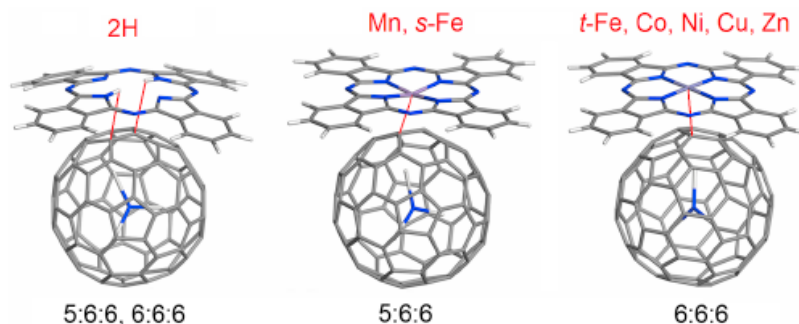


Fig. 1. Optimized geometries for the complexes of free-base and 3d transition metal (II) phthalocyanines with EHF $\text{Sc}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$, showing different coordination (red lines) patterns. Atom colors: grey, carbon; white, hydrogen and scandium; blue, nitrogen; violet blue, metal in MPc. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

conjugate $\text{MnPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (Table 1), and almost to the same degree, for the case of $s\text{-FePc}$. The least distortion of macrocyclic ring can be observed in the case of CoPc , where N-Co-N angles decrease from 179.9° and 180° to 178.9° and 179.7° . Phthalocyanine plane in H_2Pc suffers some distortion as well, with a decrease in N-H-N angles from 179.1° and 179.2° for isolated free base to 169.3° and 174.0° in $\text{H}_2\text{Pc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$.

The energies of formation for $\text{MPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ conjugates are presented in Table 1. Here, both uncorrected and BSSE-corrected values are presented. Since the goal of the present work contemplated comparison of the results obtained with those reported previously for the same Pc series interacting with empty-cage C_{60} [22] and $I_h\text{-C}_{80}$ [23] fullerenes, which were obtained without BSSE correction, we will focus in our discussion on the uncorrected data set. We will only mention that BSSE correction decreases the interaction strength by roughly 6–7 kcal/mol in all cases, except for $\text{MnPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (increases by 8.03 kcal/mol) and $\text{CuPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (slightly increases by 0.46 kcal/mol). The latter unexpected effect can be attributed to intrinsic basis set

incompleteness (discussed in detail by Brauer et al. [47]), which did not manifest itself for other $\text{MPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ conjugates under discussion.

As one can see from the BSSE-uncorrected energies, the noncovalent bonding is rather strong and increases in the series of $\text{Ni} < 2\text{H} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Zn} < t\text{-Fe} < \text{Co} < s\text{-Fe}$. The highest ΔE value of -24.33 kcal/mol, corresponding to the weakest interaction, was obtained for $\text{NiPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ dyad, whereas the lowest one of -42.89 kcal/mol, for $s\text{-FePc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$. Changing spin state for the Fe derivative causes dramatic decrease in bonding strength, with the ΔE value of -27.66 kcal/mol calculated for $t\text{-FePc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$. In other words, the singlet state for Fe-containing conjugate is much more favorable thermodynamically than the triplet state, despite of the fact that for Fe(II) phthalocyanine the ground state is believed to be triplet [45,46].

The BSSE-uncorrected binding energies obtained here for $\text{H}_2\text{Pc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (-26.18 kcal/mol) and $\text{ZnPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (-27.20 kcal/mol) were compared to the corresponding values of -0.42 eV (-9.69 kcal/mol) and -0.44 eV (-10.15 kcal/mol)

Table 1

Total energies (in Ha) for separated components and noncovalent complexes $\text{MPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$,^a formation energies ΔE (in kcal/mol) for the complexes, HOMO, LUMO and HOMO-LUMO gap energies (in eV), the shortest $\text{M}\cdots\text{C}_{80}$ and $\text{N}\cdots\text{C}_{80}$ distances between MPc and C_{80} and three shortest $\text{Sc}\cdots\text{C}_{80}$ distances (in Å), as well as *trans*- N-M-N angles in MPc molecules, calculated by using PBE GGA functional with Grimme dispersion correction in conjunction with DNP basis set.

Compound	E_{total} , Ha	ΔE , kcal/mol	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	E_{gap} , eV	$\text{M}\cdots\text{C}_{80}$ (Å)	$\text{N}\cdots\text{C}_{80}$ (Å)	$\text{Sc}\cdots\text{C}_{80}$ (Å)	N-M-N (°)
$\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-5382.6510328		-5.747	-4.367	1.380			2.272, 2.276, 2.273	
H_2Pc	-1666.9933459		-5.121	-3.725	1.396				179.1, 179.2 ^c
$\text{H}_2\text{Pc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-7049.6860930	-26.18	-5.276	-4.054	1.222	2.874, 2.867	2.967	2.272, 2.276, 2.273	169.3, 174.0 ^c
	(-7049.676280) ^b	(-20.02) ^b							
MnPc	-2816.7554640		-4.495	-4.136	0.359				179.5, 179.9
$\text{MnPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-8199.4489687	-26.65	-5.246	-4.411	0.835	2.132	2.609	2.309, 2.286, 2.280	161.9, 168.5
	(-8199.461759)	(-34.68)							
$s\text{-FePc}$ ^d	-2929.4681056		-5.056	-4.618	0.438				180, 180
$s\text{-FePc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-8312.1874859	-42.89	-5.227	-4.318	0.909	2.104	2.606	2.314, 2.284, 2.278	162.5, 168.3
	(-8312.176064)	(-35.72)							
$t\text{-FePc}$	-2929.4912426		-5.069	-4.120	0.950				180, 180
$t\text{-FePc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-8312.1863489	-27.66	-5.178	-4.275	0.903	2.649	3.003	2.275, 2.275, 2.275	177.9, 178.8
	(-8312.176848)	(-21.69)							
CoPc	-3048.5674675		-5.072	-4.049	1.023				179.9, 180
$\text{CoPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-8431.2632524	-28.08	-5.170	-4.308	0.863	2.612	2.975	2.275, 2.274, 2.274	178.9, 179.7
	(-8431.253348)	(-21.87)							
NiPc	-3174.1160091		-5.091	-3.622	1.469				180, 180
$\text{NiPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-8556.8058125	-24.33	-5.244	-4.054	1.189	2.693	3.004	2.273, 2.275, 2.275	176.5, 178.6
	(-8556.796319)	(-18.37)							
CuPc	-3306.2303639		-5.089	-3.984	1.105				179.8, 179.9
$\text{CuPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-8688.9242659	-26.90	-5.208	-4.172	1.037	2.765	3.032	2.273, 2.275, 2.275	175.8, 176.8
	(-8688.925006)	(-27.36)							
ZnPc	-3445.0677355		-5.094	-3.674	1.420				180, 180
$\text{ZnPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	-8827.7621214	-27.20	-5.181	-4.123	1.059	2.839	3.062	2.273, 2.275, 2.275	173.9, 174.6
	(-8827.753072)	(-21.53)							

^a For H_2Pc , $\text{M} = 2\text{H}^+$.

^b In parenthesis, BSSE-corrected values are specified.

^c $\text{N(H)}\cdots\text{H-N}$ and $\text{N-H}\cdots(\text{H})\text{N}$ angles.

^d s , Singlet state; t , triplet state.

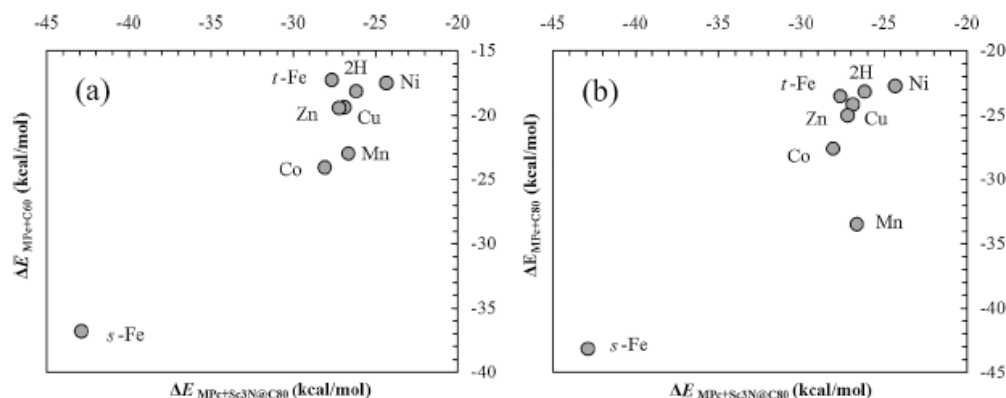


Fig. 2. Graphical comparison of formation energies ΔE (BSSE-uncorrected) calculated for noncovalent MPC + Sc₃N@C₈₀ complexes versus the corresponding values obtained previously for (a) MPC + C₆₀ [22] and (b) MPC + C₈₀ dyads [23].

reported by Amerikheirabadi et al. [37]. The difference of > 15 kcal/mol for both conjugates can be explained by the use of a different basis set (the NRLMOL default basis set) in the latter work. On the other hand, the two conjugates turn to have very similar stability both in our and in Amerikheirabadi et al.'s [37] calculations.

Thus, one can say that the behavior of MPC + Sc₃N@C₈₀ dyads in terms of optimized geometries and coordination patterns is more similar to that found for MPC + C₆₀ conjugates [22] than for the one observed for dyads with empty I_h-C₈₀ cage [23], where the coordination pattern always remained the same, regardless of the nature of central atom in phthalocyanine molecule. Nevertheless, when making graphical comparison between formation energies ΔE calculated for the present series of conjugates and for their empty-cage analogues (Fig. 2), no evident correlation can be found in both cases. However, the magnitude of binding strength for MPC + Sc₃N@C₈₀ dyads (-24.33 to -42.89 kcal/mol) matches more closely the interaction strength in MPC + C₈₀ series (-22.73 to -43.16 kcal/mol) than the one for MPC + C₆₀ dyads (-17.27 to -36.79 kcal/mol).

Regardless of structural variations within MPC + Sc₃N@C₈₀ series, the plots of electrostatic potential distribution (Fig. 3) remain rather constant and similar to those typical for isolated metal phthalocyanines.

One can see distinctive features for isolated H₂Pc and H₂Pc + Sc₃N@C₈₀ as compared to its metal derivatives, due to the presence of negative potential lobes associated with central H atoms, four meso-N atoms and two o-phenylene rings. The negative lobes can be found on four o-phenylene rings in all other cases, except for MnPc + Sc₃N@C₈₀ conjugate, where they become invisible, at least in the isosurfaces at 0.016 a.u. In this regard, the latter dyad is more similar to MnPc + C₈₀ [23] and not to MnPc + C₆₀ [22], unlike all other metal Pc complexes.

We also performed analysis of calculated HOMO, LUMO and HOMO-LUMO gap energies, as well as of the corresponding plots. First of all, we would like to mention that the gap energy for isolated Sc₃N@C₈₀ computed in our work is 1.380 eV (Table 1). Thus, it falls between the values of 1.305 eV obtained earlier by Zhu et al. [48], who used Perdew-Wang exchange-correlation functional and pseudopotentials, and 1.44 eV obtained in recent PBE-D3 calculations by Basurto et al. [36]. The optical gap of Sc₃N@I_h-C₈₀, experimentally determined by Krause and Dunsch, is somewhat higher, of 1.86 eV [49].

The general trend found is that complexation with EHF results in lower HOMO-LUMO gap energies as compared to those for both isolated phthalocyanines and Sc₃N@C₈₀. The only two exceptions are the

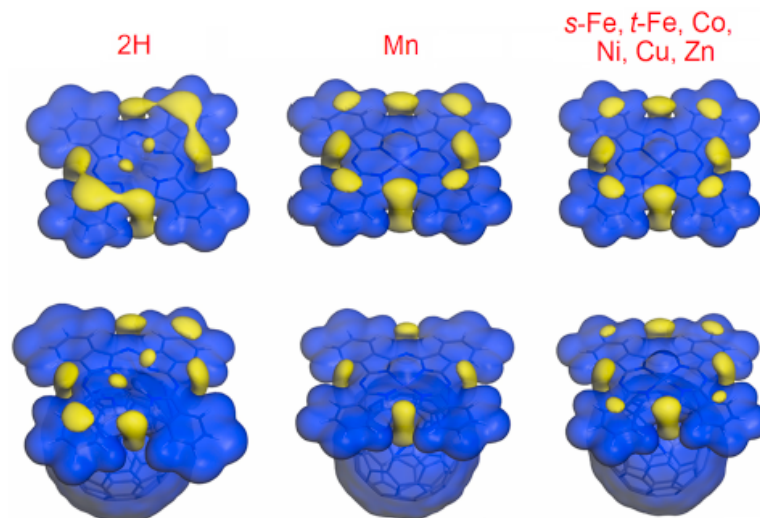


Fig. 3. Different patterns of electrostatic potential plots (isosurfaces at 0.016 a.u.) for MPC + Sc₃N@I_h-C₈₀ complexes (bottom row) in comparison with plots for the corresponding isolated Pc components (upper row). Blue and yellow lobes correspond to positive and negative potential, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

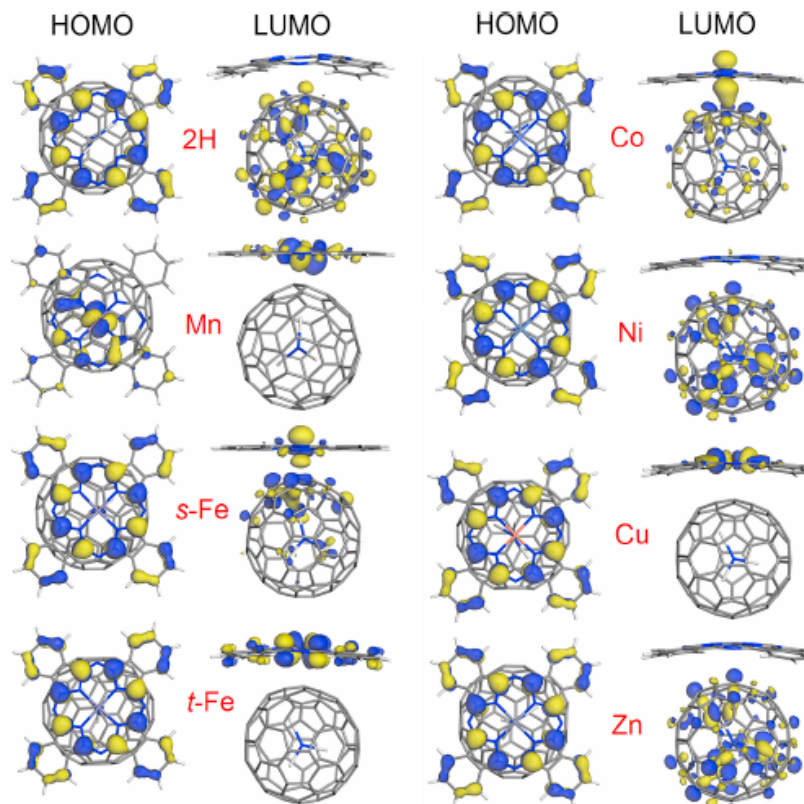


Fig. 4. HOMO and LUMO plots (isosurfaces at 0.03 a.u.) for the noncovalent complexes of free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines with EHF $\text{Sc}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$.

cases of MnPc and $s\text{-FePc}$, where gap broadens from 0.359 to 0.835 eV, and from 0.438 to 0.909 eV, respectively. The largest gap energy of all conjugates was calculated for $\text{H}_2\text{Pc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$, of 1.222 eV. [It is very close to the one of 1.32 eV reported by Amerikheirabadi et al. [37]; likewise, for $\text{ZnPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ our value of 1.059 eV matches well the one of 1.14 eV reported in the latter work]. The value of 1.222 eV, however, is insignificantly higher than those for the remaining dyads, which fluctuate around 1 eV. For comparison, in the case of $\text{MPc} + C_{60}$, HOMO-LUMO gap energies are found between 0.520 ($s\text{-FePc} + C_{60}$) and 0.911 eV ($\text{NiPc} + C_{60}$) [22], and for $\text{MPc} + C_{80}$ analogues, between 0.085 ($\text{CoPc} + C_{80}$) and 0.124 eV ($\text{ZnPc} + C_{60}$) [23]. In other words, in this regard $\text{MPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ dyads are, again, more similar to $\text{MPc} + C_{60}$ dyads.

The similarity between $\text{MPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ and $\text{MPc} + C_{60}$ conjugates is even more evident when HOMO-LUMO plots are analyzed (Fig. 4). The general picture, typical for noncovalent dyads of porphyrins and phthalocyanines with carbon nanoclusters (see Refs. 22,23 and literature cited therein), including porphyrin and Pc complexes with $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ [36,37], is the one where HOMO is localized totally on polyazamacrocyclic molecule and LUMO, on fullerene component, which is indicative of weak charge transfer interactions. Like in the case of $\text{MPc} + C_{60}$ [22], this rule is fulfilled for closed-shell systems with $M = 2\text{H}, \text{Ni}$ and Zn . Similarly to $\text{MPc} + C_{60}$ analogues, for $M = \text{Mn}, s\text{-Fe}, \text{Co}$ and Cu , HOMO is found totally on MPc molecule, whereas LUMO is localized either on both components (for $M = s\text{-Fe}$ and Co) or on MPc only (for $M = \text{Mn}$). In addition, the latter frontier orbital distribution (both on MPc) was found for $t\text{-FePc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ and

$\text{CuPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$, unlike their counterparts $t\text{-FePc} + C_{60}$ and $\text{CuPc} + C_{60}$, which behave mainly as expected. Both series drastically contrast with all $\text{MPc} + C_{80}$ dyads [23], for which both HOMO and LUMO are found almost exclusively on the open-shell C_{80} cage.

Finally, analysis of the spin density plots (Fig. 5) also found a close similarity between unpaired electron localization in open-shell $\text{MnPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$, $t\text{-FePc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{CoPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ and $\text{CuPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ systems and in their respective analogues with C_{60} cage [22]. Minor differences to mention are that in the present case no spin density (in isosurfaces at 0.02 a.u.) appears on EHF, and that isolated CoPc exhibits a 'logical' plot with all spin density localized on Co central atom (in the previous calculations [22,23] it was found on four N donor atom instead, which can be explained by a smaller orbital cutoff value of 4.7 Å, versus 5.4 Å in the present work). When comparing with the dyads derived from empty-cage C_{80} [23], the general picture repeats for $M = \text{Mn}$ and Co , whereas in the cases of $t\text{-FePc} + C_{60}$ and $\text{CuPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ a significant fraction of unpaired electrons populated fullerene cage, with total absence of spin on central metal atom found in the latter dyad.

4. Conclusions

In terms of the optimized geometries and variability of coordination pattern between phthalocyanine and fullerene cage, the plots of electrostatic potential, frontier orbital and spin density distribution, as well as the magnitude of HOMO-LUMO gap energies, the characteristics of noncovalent $\text{MPc} + \text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ conjugates calculated at the PBE-D/DNP

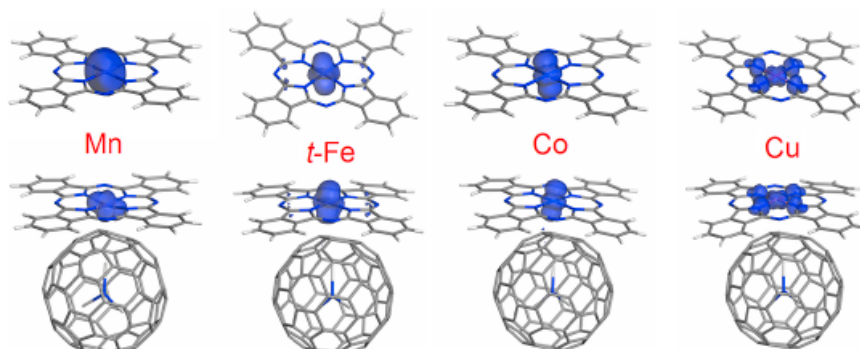


Fig. 5. Spin density plots (isosurfaces at 0.02 a.u.) for open-shell complexes of Mn(II), *t*-Fe(II), Co(II) and Cu(II) phthalocyanines with Sc₃N@I_h-C₈₀ (bottom row) in comparison with plots for the corresponding isolated Pc components (upper row).

level of theory are generally more similar to the corresponding properties of MPC + C₆₀ [22] than of MPC + C₈₀ [23] dyads studied previously. However, the magnitude of binding strength for MPC + Sc₃N@C₈₀ dyads (−24.33 to −42.89 kcal/mol) matches more closely the interaction strength in MPC + C₈₀ series (−22.73 to −43.16 kcal/mol) than the one for MPC + C₆₀ dyads (−17.27 to −36.79 kcal/mol).

Conflict of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (UNAM, grant DGAPA-IN203219) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT, grant 250655) is greatly appreciated. D. E. T.-A. is indebted to the Doctorate Degree Program in Chemical Sciences of UNAM and to CONACYT for PhD scholarship.

References

- C.B. Kc, F. D'Souza, Design and photochemical study of supramolecular donor-acceptor systems assembled via metal-ligand axial coordination, *Coord. Chem. Rev.* 322 (2016) 104–141.
- G. Bottari, G. de la Torre, D.M. Guidi, T. Torres, Covalent and noncovalent phthalocyanine-carbon nanostructure systems: synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6768–6816.
- T. Fukuda, Y. Kikukawa, S. Takatshi, N. Kobayashi, Synthesis and spectroscopic properties of phthalocyanine-[60]fullerene conjugates connected directly by means of a four-membered ring, *Chem. Asian J.* 7 (2012) 751–758.
- E. Göransson, J. Botzel, J. Fortage, D. Jacquemin, H.-C. Becker, E. Blart, L. Hammarström, F. Odobel, Long-range electron transfer in zinc-phthalocyanine-oligo(phenylene-ethynylene)-based donor-bridge-acceptor dyads, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 11500–11512.
- M. Warner, S. Mauthoor, S. Felton, W. Wu, J.A. Gardener, S. Din, D. Klöse, G.W. Morley, A.M. Stoneham, A.J. Fisher, G. Aeppli, C.W.M. Kay, S. Heutz, Spin-based diagnostic of nanostructure in copper phthalocyanine C₆₀ solar cell blends, *ACS Nano* 6 (2012) 10808–10815.
- M.L. Tietze, W. Tress, S. Pfütznern, C. Schönemann, L. Burtone, M. Riede, K. Leo, Correlation of open-circuit voltage and energy levels in zinc-phthalocyanine:C₆₀ bulk heterojunction solar cells with varied mixing ratio, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 1–10.
- Y.C. Zhou, Z.T. Liu, J.X. Tang, C.S. Lee, S.T. Lee, Substrate dependence of energy level alignment at the donor-acceptor interface in organic photovoltaic devices, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 174 (2009) 35–39.
- R. Scholz, R. Luschitznetz, G. Seifert, T. Jäger-Hoheise, C. Körner, K. Leo, M. Rapacioli, Quantifying charge transfer energies at donor-acceptor interfaces in small-molecule solar cells with constrained DFTB and spectroscopic methods, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 473201(1–21).
- A. Ray, K. Santhosh, S. Bhattacharya, Spectroscopic and structural insights on molecular assembly consisting high potential zinc phthalocyanine photosensitizer attached to PyC₆₀ through non-covalent interaction, *Spectrochim. Acta A* 135 (2015) 386–397.
- A. Ray, K. Santhosh, S. Bhattacharya, Absorption spectrophotometric, fluorescence, transient absorption and quantum chemical investigations on fullerene/phthalocyanine supramolecular complexes, *Spectrochim. Acta A* 78 (2011) 1364–1375.
- A. Ray, K. Santhosh, S. Bhattacharya, Photophysical and theoretical insights on fullerene/zincphthalocyanine supramolecular interaction in solution, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 11979–11998.
- A. Ray, S.B. Banerjee, S. Chattopadhyay, S. Bhattacharya, Photophysical investigations on supramolecular interaction of a C₆₀ derivative with free-base and metallo-phthalocyanines, *J. Mol. Struct.* 966 (2010) 69–78.
- A. Ray, S. Chattopadhyay, S. Bhattacharya, Photophysical and theoretical insights on non-covalently linked fullerene-zinc phthalocyanine complexes, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 1435–1442.
- A. Ray, D. Goswami, S. Chattopadhyay, S. Bhattacharya, Photophysical and theoretical investigations on fullerene/phthalocyanine supramolecular complexes, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 11627–11640.
- A.S. Shalabi, S. Abdel Aal, M.M. Assem, K.A. Soliman, Metallophthalocyanine and metallophthalocyanine-fullerene complexes as potential dye sensitizers for solar cells DFT and TD-DFT calculations, *Org. Electron.* 13 (2012) 2063–2074.
- J. Ren, S. Meng, E. Kaxiras, Theoretical investigation of the C₆₀/copper phthalocyanine organic photovoltaic heterojunction, *Nano Res.* 5 (2012) 248–257.
- D. Qi, L. Zhang, L. Wan, L. Zhao, J. Jiang, Design of a universal reversible bidirectional current switch based on the fullerene-phthalocyanine supramolecular system, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 6785–6791.
- S.K. Das, A. Mahler, A.K. Wilson, F. D'Souza, High-potential perfluorinated phthalocyanine-fullerene dyads for generation of high-energy charge-separated states: Formation and photoinduced electron-transfer studies, *ChemPhysChem* 15 (2014) 2462–2472.
- N. Sai, R. Gearba, A. Dolocan, J.R. Tritsch, W.-L. Chan, J.R. Chelikowsky, K. Leung, X. Zhu, Understanding the interface dipole of copper phthalocyanine (CuPc)/C₆₀: Theory and experiment, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 2173–2177.
- D.V. Konarev, S.I. Troyanov, A.V. Kuzmin, Y. Nakano, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R.N. Lyubovskaya, Coordination complexes of pentamethylcyclopentadienyl iridium(III) diiodide with tin(II) phthalocyanine and pentamethylcyclopentadienyl iridium(II) halide with fullerene C₆₀[−] anions, *Organometallics* 34 (2015) 879–889.
- J.-H. Guo, H. Zhang, Y. Miyamoto, New Li-doped fullerene-intercalated phthalocyanine covalent organic frameworks designed for hydrogen storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8199–8207.
- V.A. Bastuk, E.V. Bastuk, Complexation of free-base and 3d transition metal(II) phthalocyanines with fullerene C₆₀: A dispersion-corrected DFT study, *Fuller. Nanotubes Carbon Nanostruct.* 25 (2017) 410–416.
- V.A. Bastuk, E.V. Bastuk, Noncovalent complexes of I_h-C₈₀ fullerene with phthalocyanines, *Fuller. Nanotubes Carbon Nanostruct.* 26 (2018) 69–75.
- A.R. Khamatgallimov, V.I. Kovalenko, Electronic structure and stability of C₆₀ fullerene IPR isomers, *Fuller. Nanotubes Carbon Nanostruct.* 19 (2011) 599–604.
- M.-L. Sun, Z. Slanina, S.-L. Lee, F. Uhlík, L. Adamowicz, AM1 computations on seven isolated-pentagon-rule isomers of C₈₀, *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 66–72.
- M. Bühl, A. Hirsch, Spherical aromaticity of fullerenes, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1153–1183.
- A.A. Popov, S. Yang, I. Dunsch, Endohedral fullerenes, *Chem. Rev.* 113 (2013) 5989–6113.
- S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M.R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M.M. Olmstead, K. Maitra, A.J. Fisher, A.L. Balch, H.C. Dorm, Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity, *Nature* 401 (1999) 55–57.
- J.R. Pinzón, C.M. Cardona, M.A. Herranz, M.E. Plonska-Brzezinska, A. Palkar,



- A.J. Athans, N. Martín, A. Rodríguez-Fortea, J.M. Poblet, G. Bottari, T. Torres, S.S. Gayathri, D.M. Guldi, L. Echegoyen, Metal nitride cluster fullerene $M_2N@C_{60}$ ($M = Y, Sc$) based dyads: Synthesis, and electrochemical, theoretical and photophysical studies, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 864–877.
- [30] S. Wolfrum, J.R. Pitzoón, A. Molina-Ontoria, A. Gouloumis, N. Martín, L. Echegoyen, D.M. Guldi, Utilization of $Sc_2N@C_{60}$ in long-range charge transfer reactions, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2270–2272.
- [31] L. Feng, Z. Slanina, S. Sato, K. Yoza, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, N. Martín, D.M. Guldi, Covalently linked porphyrin-La@ C_{60} hybrids: structural elucidation and investigation of intramolecular interactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 5909–5912.
- [32] L. Feng, S.G. Radhakrishnan, N. Mizorogi, Z. Slanina, H. Nikawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, N. Martín, D.M. Guldi, Synthesis and charge-transfer chemistry of $La_2@I_h-C_{60}/Sc_2N@I_h-C_{60}$ zinc porphyrin conjugates: impact of endohedral cluster, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7608–7618.
- [33] O. Trukhina, M. Rudolf, G. Bottari, T. Akasaka, L. Echegoyen, T. Torres, D.M. Guldi, Bidirectional electron transfer capability in phthalocyanine- $Sc_2N@I_h-C_{60}$ complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 12914–12922.
- [34] B. Liu, H. Fang, X. Li, W. Cai, L. Bao, M. Rudolf, F. Plass, L. Fan, X. Lu, D.M. Guldi, Synthesis and photophysical properties of a $Sc_2N@C_{60}$ -corrole electron donor-acceptor conjugate, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 746–752.
- [35] L. Feng, M. Rudolf, O. Trukhina, Z. Slanina, F. Uhlík, X. Lu, T. Torres, D.M. Guldi, T. Akasaka, Tuning intramolecular electron and energy transfer processes in novel conjugates of $La_2@C_{60}$ and electron accepting subphthalocyanines, *Chem. Commun.* 51 (2015) 330–333.
- [36] I. Basurto, F. Amerikhetrabadi, R. Zope, T. Baruah, The electronic structure and charge transfer excited states of the endohedral trimetallic nitride $Ca_0(h)$ fullerenes-Zn-tetraphenyl porphyrin dyads, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 5832–5839.
- [37] F. Amerikhetrabadi, C. Diaz, N. Mohan, R.R. Zopeab, T. Baruah, A DFT analysis of the ground and charge-transfer excited states of $Sc_2N@I_h-C_{60}$ fullerene coupled with metal-free and zinc-phthalocyanine, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 25841–25848.
- [38] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 508–517.
- [39] B. Delley, Fast calculations of electrostatics in crystals and large molecules, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6107–6110.
- [40] B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756–7764.
- [41] B. Delley, D.E. Ellis, A.J. Freeman, E.J. Baerends, D. Post, Binding energy and electronic structure of small copper particles, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2132–2144.
- [42] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [43] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [44] V.A. Bastuk, L.V. Henao-Holguín, Dispersion-corrected density functional theory calculations of meso-tetraphenylporphyrine- C_{60} complex by using DMol3 module, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 11 (2014) 1609–1615.
- [45] K. Nakamura, Y. Kitaoka, T. Akiyama, T. Ito, Constraint density functional calculations for multiplets in a ligand-field applied to Fe-phthalocyanine, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 235129(1–5).
- [46] J. Fernández-Rodríguez, B. Toby, M. van Veenendaal, Mixed configuration ground state in iron(II) phthalocyanine, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 214427(1–7).
- [47] B. Brauer, M.K. Kesharwani, J.M.L. Martin, Some observations on counterpoise corrections for explicitly correlated calculations on noncovalent interactions, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 3791–3799.
- [48] Y. Zhu, Y. Li, Z. Yang, First-principles investigation on the electronic structures of intercalated fullerenes $M_2N@C_{60}$ ($M = Sc, Y,$ and lanthanides), *Chem. Phys. Lett.* 461 (2008) 285–289.
- [49] M. Krause, L. Dunsch, Isolation and characterisation of two $Sc_2N@C_{60}$ isomers, *ChemPhysChem* 5 (2004) 1445–1449.



Capítulo

10

10. Referencias

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
- [2] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7779.
- [3] J. Cioslowski, E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3730.
- [4] T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrusak, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 884.
- [5] A. Rodríguez-Forteza, N. Alegret, J. M. Poblet, *Comprehensive Inorganic Chemistry II: Endohedral Fullerenes*, 2a. Ed. Elsevier, **2013**.
- [6] A. A. Popov, *Endohedral Fullerenes: Electron Transfer and Spin*, Springer, **2017**.
- [7] J. Cioslowski, A. Nanayakkara, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2871.
- [8] M. Tomaselli, B. H. Meier, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 11017.
- [9] A. Krachmalnicoff, M. H. Levitt, R. J. Whitby, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13037.
- [10] Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4139.
- [11] S. Riahi, P. Pourhossein, A. Zolfaghari, M. Reza, H. Zolfaghari, *Full. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2009**, 17, 159.



- [12] C. Beduz, M. Carravetta, J. Y.-C. Chen, M. Concistre', M. Denning, M. Frunzi, A. J. Horsewill, O. G. Johannessen, R. Lawler, X. Lei, M. H. Levitt, Y. Li, S. Mamone, Y. Murata, U. Nagel, T. Nishida, J. Ollivier, S. Rols, T. Rõõm, R. Sarkar, N. J. Turro, Y. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, 109, 12894.
- [13] J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7003.
- [14] K. Komatsu. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2013**, 371, 20110636.
- [15] C. N. Ramachandran, D. Roy, N. Sathyamurthy, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 461, 87.
- [16] A. J. Etinger, R. Maezono, R. L. Melingui Melono, O. Motapon, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, 685, 395.
- [17] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2193.
- [18] T. Weiske, D. K. Bohme, J. Hrusak, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 884.
- [19] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science*, **1993**, 259, 1428.
- [20] G. A. Dolgonos, E. S. Kryachko, T. Y. Nikolaienko, *Ukr. J. Phys.* **2018**, 63, 288.
- [21] S. Patchkovskii, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7164.
- [22] Z. Wang, D. Liu, K. Su, H. Fan, Y. Li, Z. Wen, *Chem. Phys.* **2007**, 331, 309.
- [23] T. A. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá; J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1075.
- [24] B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Carbon*, **1998**, 36, 613.
- [25] C. Knapp, K. P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 433.
- [26] H. Mauser, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2858.
- [27] E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruss, K. P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2432.
- [28] J. C. Greer, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 326, 567.



- [29] T. Peres, B. P. Cao, W. D. Cui, A. Khong, R. J. Cross, M. Saunders, C. Lifshitz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, 210, 241.
- [30] T. Suetsuna, N. Dragoe, W. Harneit, A. Weidinger, H. Shimotani, S. Ito, H. Takagi, K. Kitazawa, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5079.
- [31] Z. Slanina, S. Nagase, *Mol. Phys.* **2006**, 104, 3167.
- [32] A. Weidinger, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, B. Nuber, A. Hirsch, *AIP Conference Proceedings*, **1998**, 442, 363.
- [33] J. J. BelBruno, *Full. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2002**, 10, 23.
- [34] J. Lu, Y. Zhou, X. Zhang, X. Zhao, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 1199.
- [35] W. Harneit, *Phys. Rev. A*, **2002**, 65, 032322.
- [36] Z. Slanina, F. Uhlík, S. Nagase, T. Akasaka, L. Adamowicz, X. Lu, *Full. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2017**, 25, 624.
- [37] T. Korona, H. Dodziuk, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 1476.
- [38] J. Cioslowski, A. Nanayakkara, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 8354.
- [39] R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1808.
- [40] Y. Maniwa, K. Matsuda, H. Kyakuno, S. Ogasawara, T. Hibi, H. Kadowaki, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kataura, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 135.
- [41] M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Kawano, T. Ohhara, I. Tanaka, K. Kurihara, N. Niimura, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2798.
- [42] T. H. Noh, E. Heo, K. H. Park, O.-S. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1236.
- [43] M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2008**, 46, 6083.
- [44] G. C. Vougioukalakis, M. M. Roubelakis, M. Orfanopoulos, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 817.
- [45] S.-i. Iwamatsu, T. Uozaki, K. Kobayashi, S. Re, S. Nagase, S. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2668.
- [46] Z. Xiao, J. Yao, D. Yang, F. Wang, S. Huang, L. Gan, Z. Jia, Z. Jiang, X. Yang, B. Zheng, G. Yuan, S. Zhang, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16149.
- [47] K. Kurotobi, Y. Murata, *Science*, **2019**, 333, 613.
- [48] K. S. K. Goh, M. Jiménez-Ruiz, M. R. Johnson, S. Rols, J. Ollivier, M. S. Denning, S. Mamone, M. H. Levitt, X. Lei, Y. Li, N. J. Turro, Y. Murata, A. J. Horsewill, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 21330.



- [49] E. Rashed, J. L. Dunn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 3347.
- [50] C. M. Sayes, J. D. Fortner, W. Guo, D. Lyon, A. M. Boyd, K. D. Ausman, Y. J. Tao, B. Sitharaman, L. J. Wilson, J. B. Hughes, J. L. West, V. L. Colvin, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1881.
- [51] M. H. Levitt, A. J. Horsewill, *Philos. Trans. R. Soc. A*, **2013**, 371, 20130124.
- [52] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. J. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637.
- [53] A. Varadwaj, P. R. Varadwaj, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15345.
- [54] D. Bucher, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 534, 38.
- [55] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- [56] A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2011**, 19, 599.
- [57] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 10362.
- [58] F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1732.
- [59] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. Devries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, 366, 123.
- [60] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1094.
- [61] T. Wang, C. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 450.
- [62] A. Rodríguez-Forteza, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3551.
- [63] A. Rodríguez-Forteza, N. Alegret, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 955.
- [64] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature*, **1999**, 401, 55
- [65] S.F. Yang, S.H. Yang, *Langmuir*, **2002**, 18, 8488.
- [66] L. Dunsch, S. Yang, *small*, **2007**, 3, 1298.
- [67] K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 325.
- [68] A. Rosen, B. Wastberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8701.
- [69] A. A Popov, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17726.
- [70] A. Braun, J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2709.



- [71] D. Dini, M. Hanack, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2004**, 8, 915.
- [72] M. Urbani, M.-E. Ragoussi, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 381, 1.
- [73] A. Kumar, V.K. Vashistha, D. K. Das, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 431, 213678.
- [74] O. A. Melville, B. H. Lessard, T. P. Bender, *Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 24, 13105
- [75] K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, *Materials*, **2009**, 2, 1127.
- [76] G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 178, 1433.
- [77] M.D. Kuz'min, R. Hayn, V. Oison, *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 024413.
- [78] H. Peisert, J. Uihlein, F. Petraki, T. Chassé, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2015**, 204, 49.
- [79] E. J. Baerends, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 584.
- [80] L. Liu, K. Yang, Y. Jiang, B. Song, W. Xiao, L. Li, H. Zhou, Y. Wang, S. Du, M. Ouyang, *Sci.Rep.* **2013**, 3, 1210.
- [81] S. Mitra, A. Gregson, W. E. Hatfield, R. R. Weller, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1729.
- [82] S. Heutz, C. Mitra; W. Wu, A. Fisher, A. Kerridge, M. Stoneham, A. Harker, J. Gardener, H.-H. Tseng, T. Jones, C. Renner, G. Aeppli, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3618.
- [83] C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra, R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1638.
- [84] F. Haidu; A. Fechner; G. Salvan, O. D. Gordan, M. Fronk, D. Lehmann, B.Mahns, M. Knupfer, D. R. T. Zahn, *AIP Adv.* **2013**, 3, 062124.
- [85] U. Mazur, K. J. Hipps, *Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 9721.
- [86] J. Åhlund, K. Nilson, J. Schiessling, L. Kjeldgaard, S. Berner, N. Mårtensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, Y. Luo, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 034709.
- [87] X. Lu, K. W. Hipps, X. D. Wang, U. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 118, 7197.
- [88] X. Lu, K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 5391.
- [89] A. Rosa, E. J Baerends, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 584.
- [90] S. C. Mathur, J. Singh, *Int. J. Quantum Chem.* **1972**, VI, 57.
- [91] L. Liu, K. Yang, Y. Jiang, B. Song, W. Xiao, L. Li, H. Zhou, Y. Wang, S. Du, M. Ouyang, *Sci.Rep.* **2013**, 3, 1210.
- [92] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, Ph. Eckhold, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 516.
- [93] A. Stróżecka, M. Soriano, J. I Pascual, J. J. Palacios, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 109, 147202.



- [94] G. T. Williams, C. J. E. Haynes, M. Fares, C. Caltagirone, J. R. Hiscock, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 2737.
- [95] Volumen especial en “Supramolecular Chemistry and Self-Assembly”, *Science*, **2002**, 295, 2395.
- [96] C. F. van Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1996**, 2385.
- [97] G. Bottari, J. A. Suanzes, O. Trukhina, T. Torres, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 905.
- [98] T. Nojiri, M. M. Alam, H. Konami, A. Watanabe, O. Ito, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 7943.
- [99] T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 103.
- [100] T. Torres, A. Gouloumis, D. Sanchez-Garcia, J. Jayawickramarajah, W. Seitz, D. M. Guldi, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2007**, 292.
- [101] G. Bottari, D. Olea, C. G. Navarro, F. Zamora, J. G. Herrero, T. Torres, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 2026.
- [102] A. Ray, K. Santhosh, S. Chattopadhyay, A. Samanta, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 5544.
- [103] L. Kaestner, M. Cesson, K. Kassab, T. Christensen, P. D. Edminson, M. J. Cook, I. Chambrier, G. Jori, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 660.
- [104] D. A. Fernández, J. Awruch, L. E. Dicelio, *Photochem. Photobiol.* **1996**, 63, 784.
- [105] M. C. De Rosa, R. Crutchley, *J. Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 351.
- [106] D. Wróbel, A. Boguta, R. M. Ion, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2001**, 138, 7.
- [107] D. Frackowiak, A. Planner, A. Waszkowiak, A. Boguta, R.-M. Ion, K. Wiktorowicz, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2001**, 141, 101.
- [108] D. V. Konarev, S. S. Khasanov, R. N. Lyubovskaya, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 262, 16.
- [109] F. D’Souza, E. Maligaspe, K. Ohkubo, M. E. Zandler, N. K. Subbaiyan, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8787.
- [110] I. Bruder, J. Schöneboom, R. Dinnebier, A. Ojala, S. Schäfer, R. Sens, P. Erk, J. Weis, *Org. Electron.* **2010**, 11, 377.
- [111] K. Suemori, T. Miyata, M. Hiramoto, M. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, 1014.
- [112] I. Hiromitsu, Y. Kaimori, T. Ito, *Solid State Commun.* **1997**, 104, 511.
- [113] K. Murata, S. Ito, K. Takahashi, B. M. Hoffman, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 427.



- [114] S. Meike, W. Thorsten, G. Markus, W. Bastian, M. Rolf, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 175.
- [115] V. A. Basiuk, E. V. Basiuk. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2017**, Vol. 25, 7, 410.
- [116] V. A. Basiuk, E.V. Basiuk. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2018**, Vol. 26, 2, 68.
- [117] C. Meyer, W. Harneit, B. Naydenov, K. Lips, A. Weidinger, *Appl. Magn. Reson.* **2004**, 27, 123.
- [118] W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger, D. Suter, J. Twamley, *Phys. Status Solidi B*, **2002** 233, 453.
- [119] S. Zhou, M. Yamamoto, G. A. D. Briggs, H. Imahori, K. Porfyrakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1313.
- [120] L. Basurto, F. Amerikheirabadi, R. Zope, T. Baruah, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 5832.
- [121] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2a ed. ("Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**, Versión online (**2019-**) S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [122] R. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1989**.
- [123] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [124] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, **2000**.
- [125] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [126] J. Perdew, S. Kurth, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, **2003**.
- [127] (a) R. Jones, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 107. (b) O. Gunnarsson, R. Jones, *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, 7588.
- [128] J. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 5048.
- [129] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [130] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244.
- [131] A.D. Becke, *Physical Review A*, **1988**, 38, 3098.
- [132] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [133] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 3865.



- [134] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Chemistry*, Springer, **2014**.
- [135] A. Ray, S. Chattopadhyay, S. Bhattacharya, *Spectrochim. Acta A*, **2011**, 79, 1435.
- [136] N. Sai, R. Gearba, A. Dolocan, J. R. Tritsch, W.L. Chan, J. R. Chelikowsky, K. Leung, X. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 2173.
- [137] J.-H. Guo, H. Zhang, Y. Miyamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 8199.
- [138] A. Ray, D. Goswami, S. Chattopadhyay, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 11627.
- [139] S. K. Das, B. Song, A. Mahler, V. N. Nesterov, A. K. Wilson, O. Ito, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 3994.
- [140] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 508.
- [141] B. Delley, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6107.
- [142] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7756.
- [143] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, D. Post, *Phys. Rev. B*, **1983**, 27, 2132.
- [144] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 1787.
- [145] V. A. Basiuk, L. V. Henao-Holguín, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2014**, 11, 1609.
- [146] E. Chávez-Colorado, V. A. Basiuk, *Struct. Chem.* **2017**, 28, 1765.
- [147] V. A. Basiuk, E. Chávez-Colorado, *Diam. Relat. Mater.* **2019**, 97 (1–8), 107443.
- [148] N.A. Benedek, I.K. Snook, K. Latham, I. Yarovsky, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 144102.
- [149] *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*, NIST Standard, 101, **2020**, Ed: R. D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/>, DOI:10.18434/T47C7Z
- [150] E. Rashed, J. L. Dunn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 3347.
- [151] A. Ray, K. Santhosh, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116, 11979.
- [152] J. Lu, Y. Zhou, X. Zhang, X. Zhao, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 1199.