

Encapsulament de Th en Ful·lerens C₈₀

Memòria del Treball de Fi de Grau

Aleix Huete Pedrola

Supervisat per Dra. Laura Abella

Grau de Química



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI



Tarragona

2018

Índex

1.	Resum	6
2.	Objectius	7
3.	Introducció	8
3.1.	Els ful·lerens	8
3.2.	Construcció, nomenclatura i nombre d'isòmers	9
3.3.	La regla del pentàgon aïllat (IPR)	10
3.4.	Introducció als metal·loful·lerens endohèdrics (EMFs)	11
3.5.	Metal·loful·lerens endohèdrics que contenen actínids	12
3.6.	Posició del metall dins la caixa i transferència electrònica	13
4.	Fonaments	14
4.1.	Introducció a la Teoria del Funcional de Densitat (DFT)	14
5.	Metodologia	15
5.1.	Eines computacionals utilitzades	15
5.2.	Magnituds estudiades	15
5.3.	Procediment	16
6.	Resultats i discussió	17
6.1.	Detecció i aïllament experimental	17
6.2.	Explicació de l'estructura Th@C ₈₀	17
6.2.1.	Búsqueda dels millors candidats per encapsular Th	18
6.2.2.	Estudi computacional dels isòmers APP1	19
6.2.2.1.	Energies relatives, geometries i simetria	19
6.2.2.2.	Transferència electrònica: interacció entre fragments	20
6.2.2.3.	Posició del Th dins la caixa	24
6.3.	Estudi computacional dels isòmers 3 i 30	25
6.3.1.	Estudi computacional de l'isòmer 3	25
6.3.1.1.	Diagrama de Schlegel i posicions del tori	26
6.3.1.2.	Energies relatives i geometria	26
6.3.1.3.	Transferència electrònica: interacció entre fragments	28
6.3.1.4.	Posició del Th dins la caixa	29
6.3.1.5.	Energia relativa del tori al centre de la caixa	31
6.3.2.	Estudi computacional de l'isòmer 30	32
6.3.2.1.	Diagrama de Schlegel i posicions del tori	32
6.3.2.2.	Energies relatives i geometria	32

6.3.2.3.	Transferència electrònica: interacció entre fragments.....	34
6.3.2.4.	Posició del Th dins la caixa	35
6.3.2.5.	Energia relativa del tori al centre de de la caixa.....	37
6.3.3.	Comparació general dels dos isòmers d'interès	38
6.4.	Comparació del Th@C ₈₀ amb Th@C ₇₆	39
7.	Conclusions	41
8.	Bibliografia	43

Agraïments

M'agradaria donar les gràcies a tots els membres del departament que m'han ajudat durant la realització d'aquest treball. Sobretot a la meva supervisora, la Dra. Laura Abella, per la seva atenció, paciència i suport que m'ha dedicat en aquests dos mesos donant-me consells i ajudant-me amb la realització del treball.

També vull agrair als companys Adrián i Marta, amb qui he passat moltes hores fent el treball i, també, amb qui he passat molt bons moments durant la realització d'aquest.

Per últim, agraeixo a la meva família i amics el suport donat, especialment a la meva mare.

1. Resum

En aquest treball, s'ha realitzat un estudi computacional d'un ful·lerè C_{80} que encapsula Th en el seu interior: el $Th@C_{80}$. Tot i partir de la geometria de raigs X de $Th@C_{80}$ proporcionada pel grup experimental del Prof. Ning Chen de la Universitat de Suzhou, el qual col·labora amb el grup de Química Quàntica, s'han buscat els millors candidats per encapsular el tori en els isòmers de C_{80} . S'han estudiat les estabilitats relatives dels isòmers més estables de la caixa C_{80} , centrant-nos principalment en els que tenen un pentàgon adjacent. Donada la troballa dels isòmers $Th@C_1(28324)-C_{80}$ i $U@C_1(31876)-C_{80}$ per difracció de raigs X, s'ha estudiat en detall els isòmers $Th@C_1(28324)-C_{80}$ i $Th@C_1(31876)-C_{80}$, etiquetats en el treball com isòmer 3 i 30, respectivament. D'aquests, s'han estudiat diferents posicions del tori dins la caixa, de manera que s'ha estudiat l'estabilitat relativa i la interacció del tori en la caixa corresponent. Els dos isòmers mostren una interacció iònica, la qual, és discutida mitjançant el diagrama d'orbitals moleculars. Donats els resultats computacionals, l'isòmer 3 és el millor candidat per encapsular tori, fet que està d'acord amb els resultats experimentals.

In this work, a computational study of Th-EMF has been performed: $Th@C_{80}$. Lowest-energy isomers of $Th@C_{80}$ have been studied in order to explain the experimental results from Prof. Ning Chen at Suzhou University (China). Therefore, relative stabilities of most stable isomers have been computed. Herein, we focused on isomers that have only one adjacent pentagon pair. $Th@C_1(28324)-C_{80}$ and $Th@C_1(31876)-C_{80}$ (mentioned in the work as isomer 3 and 30, respectively) have been widely studied since $Th@C_1(28324)-C_{80}$ and $U@C_1(31876)-C_{80}$ X-Ray structures were detected by the collaborators of the research group. Different positions of Th inside the cage have been analyzed for each isomer so as to know relative stability and thorium-cage interaction in each side. Both isomers demonstrate ionic interaction, Molecular Orbitals Diagram studies it. Our computational results show that isomer 3 is the best candidate to encapsulate thorium inside this cage, that it is in very good agreement with the experimental results.

2. Objectius

L'objectiu general d'aquest treball és determinar les propietats estructurals i electròniques dels metal·lofullerens endohèdrics de fórmula Th@C_{80} . Amb aquesta finalitat s'utilitzaran els mètodes de la química computacional per analitzar i entendre l'estabilitat relativa dels isòmers més plausibles, així com la interacció de l'àtom de tori amb el full·lerè.

En concret es determinaran les energies relatives dels set isòmers IPR (*Isolated Pentagon Rule*) i els que contenen un pentalè (*Adjacent Pentagon Pair, APP1*) de la caixa amb 80 àtoms de carboni. També es determinaran diferents posicions de l'àtom de tori dins la caixa per tal de calcular-ne magnituds energètiques i geomètriques.

Els objectius anteriors venen associats amb altres propòsits més específics, tals com:

- Conèixer les propietats químic-físiques de les nanoestructures de carboni.
- Conèixer i entendre la nomenclatura associada als full·lerens.
- Realitzar una cerca bibliogràfica sobre un camp científic determinat.
- Aprendre a utilitzar resolutivament un programa de química computacional com és l'Amsterdam Density Functional (ADF).
- Entendre els càlculs a realitzar i saber interpretar les dades que en resulten.
- Explicar les diferents magnituds per als full·lerens que encapsulen un metall.
- Explicar la transferència electrònica que es dona en la interacció del metall amb la caixa.

El present estudi s'ha desenvolupat al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili i, més concretament, en el grup de recerca de Química Quàntica.

3. Introducció

3.1. Els ful·lerens

Els ful·lerens són molècules de forma esfèrica formades per àtoms de carboni. Contenen solament pentàgons i hexàgons en la seva estructura i, a més, són estructures tancades i buides a l'interior. Els ful·lerens constitueixen una de les possibles formes al·lotròpiques del carboni, juntament amb el diamant, el grafit, el grafè i els nanotubs de carboni.

El primer ful·lerè que es va descobrir va ser el C_{60} , el qual, és el més abundant i estudiat. L'estructura ha adoptat diferents noms, com per exemple *Buckminsterfullerene*, degut a la similitud de l'estructura amb la cúpula geodèsica de Montreal, que constitueix un museu del medi ambient creada per l'arquitecte Richard Buckminster Fuller (veure Fig. 1).¹ També se'l coneix com *Buckyball* donat que l'estructura del C_{60} recorda a la forma que té una pilota de futbol tradicional.

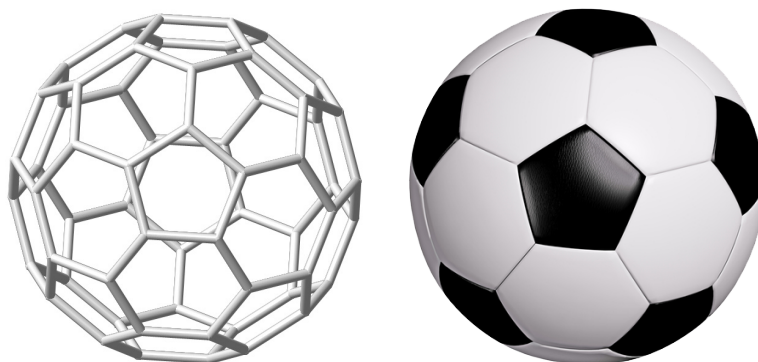


Figura 1. Cúpula geodèsica *Buckminsterfullerene* (a dalt), estructura molecular del C_{60} (sota a l'esquerra) i pilota de futbol (sota a la dreta).

Els ful·lerens van ser descoberts l'any 1985 a la *Rice University* de Houston per H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl i R.E. Smalley.² Va tractar-se d'un descobriment basant-se purament en la serendipitat, és a dir, un descobriment imprevist donant lloc en el curs d'una recerca orientada a uns objectius diferents. Volien entendre els mecanismes pels quals es formen molècules de carboni de llarga cadena a l'espai interestel·lar i, per fer-ho, van vaporitzar mitjançant irradiació làser una mostra de grafit. Es van trobar amb un tipus de compost de 60 carbonis molt estable com a producte. En funció de les dades experimentals, van observar que podria tractar d'un compost amb una estructura d'icosaedre truncat, és a dir, un polígon amb 60 vèrtexs i 32 cares, 12 de les quals eren pentàgons i 20 hexàgons. Van observar que era un

compost aromàtic donat que tenia diverses estructures ressonants i d'aquesta manera, es va descobrir el ful·lerè C_{60} . Aquesta troballa els hi va suposar el premi Nobel en Química l'any 1996.

L'estructura proposada per Kroto *et al.* va ser confirmada posteriorment l'any 1990 per Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos i Huffman. Van publicar un mètode per la síntesi de C_{60} amb una evidència de l'estructura del compost mitjançant espectroscòpia d'infraroig.

3.2. Construcció, nomenclatura i nombre d'isòmers

Els ful·lerens són poliedres esfèrics (concretament, un icosaedre truncat) i trivalents que contenen estrictament cares pentagonals i hexagonals; on cada vèrtex correspon a un àtom de carboni (que té hibridació sp^2), cada aresta correspon a un enllaç i cada anell correspon a una cara. La connectivitat d'aquests àtoms de carboni és rellevant, perquè les propietats estructurals dels ful·lerens venen determinades per la connectivitat entre aquests àtoms.

Una de les propietats més ben conegudes dels poliedres és el Teorema d'Euler³, que estableix la relació que es dona en un poliedre esfèric pel nombre de vèrtexs (v), arestes (e), i cares (f) mitjançant l'expressió següent:

$$v + f = e + 2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Pels ful·lerens C_n , el nombre de vèrtexs és $v = n$ i el nombre d'arestes és $e = 3n/2$. El nombre de cares és doncs,

$$(5p + 6h)/3 = n, \quad (\text{Eq. 2})$$

i el nombre total de cares és

$$p + h = n/2 + 2. \quad (\text{Eq. 3})$$

Llavors, la solució de l'expressió (3) és $p = 12$ i $h = n/2 - 10$; per la qual cosa, tots els ful·lerens C_n contenen 12 pentàgons (anells de 5 àtoms de carboni) i $n/2 - 10$ hexàgons (anells de 6 àtoms de carboni). Hi ha al menys un ful·lerè per cada nombre parell de vèrtexs $n \geq 20$, amb l'única excepció de $n = 22$. És impossible construir un poliedre de 22 vèrtexs amb 12 pentàgons i un hexàgon. Els nombres imparells de vèrtexs estan també exclosos perquè el nombre d'arestes $e = 3n/2$ ha de ser un nombre enter. El ful·lerè més petit és el dodecaedre C_{20} .

La majoria d'estudis teòrics que s'han realitzat pels ful·lerens no han resultat sistemàtics, ja que només s'ha donat importància en una o algunes estructures d'un ful·lerè determinat. Aquesta aproximació té els seus usos si ja es coneix que aquelles caixes escollides són les d'interès experimentalment o per alguna altra raó. Però, si es volen conèixer propietats generals de la família dels ful·lerens com un conjunt, és essencial realitzar càlculs d'estructures electròniques d'una manera sistemàtica; com per exemple, identificar tots els possibles isòmers més estables donat un ful·lerè (o caixa) C_n .

De fet, un infinit nombre de ful·lerens poden existir i, per cada ful·lerè, existeix un nombre enorme de diferents isòmers (veure Taula 1). En el cas de la caixa C_{80} , la qual estudiem en aquest treball, existeixen 31914 isòmers. Una selecció d'aquells isòmers més estables simplifica l'experimentació pel que fa a la química computacional.

Taula 1. Enumeració de ful·lerens C_n trobats pel mètode de l'algoritme espiral amb un rang de $n = 20$ a 100 . L'algoritme d'espiral és un mètode per calcular el nombre d'isòmers.

n	Isòmers
20	1
30	3
40	40
50	271
60	1812
70	8149
80	31914
90	99918
100	285913

Una altra propietat útil dels poliedres que resulta interessant per l'estudi dels ful·lerens és que poden ser representats en dues dimensions. Els vèrtexs del dibuix representen àtoms; mentre que les arestes representen enllaços, tal i com es simbolitzava en un poliedre. Es reté la informació de l'estructura tridimensional i es realitza amb una operació d'estirament, on s'imagina que les arestes són elàstiques i aquestes només intersequen als vèrtexs. La representació bidimensional s'anomena diagrama de Schlegel (veure Fig. 2).

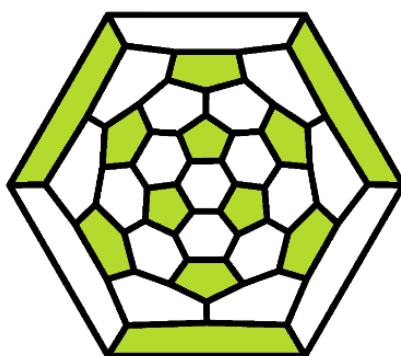


Figura 2. Diagrama de Schlegel del ful·lerè C_{60} . Els pentàgons estan pintats en verd.

Fowler i Manolopoulos van desenvolupar una nomenclatura per treballar amb aquesta família de compostos. Cada isòmer d'un ful·lerè és etiquetat en funció de l'algoritme d'espiral i per la seva simetria. Per exemple, l'isòmer 1812 de la caixa I_h-C_{60} s'anomenaria I_h-C_{60} (1812).

3.3. La regla del pentàgon aïllat (IPR)

Per predir les estabilitats relatives dels ful·lerens, el model d'orbitals moleculars de Hückel no és aplicable perquè la superfície corbada d'aquests destrueix la separació dels orbitals σ i π , i es disminueix la aromaticitat dels ful·lerens. Per tant, aquesta teoria aplicable per hidrocarburs d'estructura plana, no té una bona justificació pels ful·lerens.

La corba dels ful·lerens dóna tensió estèrica a l'estructura. Aquesta tensió estèrica es pot estabilitzar amb la disposició dels 12 pentàgons. La tensió estèrica i, en conseqüència, l'energia del sistema es minimitzen com més lluny estiguin els pentàgons entre si.

La conseqüència de la tensió estèrica dels ful·lerens és la regla del pentàgon aïllat (*Isolated-Pentagon Rule, IPR*), que estableix que els ful·lerens més estables són aquells que tenen tots els seus pentàgons aïllats, és a dir, envoltats totalment per hexàgons.

Aquesta regla va ser proposada per Kroto l'any 1987 en un article sobre experiments de vaporització làser sobre grafit³. Els sistemes de $n \geq 60$ segueixen aquesta regla i tenen dos tipus d'enllaços: enllaços [6,6] que són aquells situats entre dos hexàgons, i enllaços [5,6] que són aquells situats entre un pentàgon i un anell hexàgon.

Les estructures que no segueixen la regla IPR se'ls coneix com estructures no-IPR. Contràriament a les estructures IPR, tenen a més, un tipus d'enllaç diferent: l'enllaç [5,5] que està situat entre dos pentàgons. La diferència entre una estructura IPR amb una no-IPR es pot observar a la figura de sota (veure Fig. 3). Els isòmers no-IPR poden contenir dos o més anells pentagonals adjacents en la seva estructura. Quan la regla IPR no es pot donar, els isòmers amb una menor tensió estèrica per una caixa C_n donada, seran aquells que contindran el menor nombre de parells de pentàgons adjacents (*Adjacent Pentagon Pairs, APPs*). Aquesta norma es coneix com regla de la penalització de l'adjacència de pentàgons (*Pentagon Adjacency Penalty Rule, PAPR*). Els ful·lerens més petits que el *buckyball*, inevitablement tenen pentàgons adjacents i per tant són estructures no-IPR. Poden contenir de 2 a 12 APPs i al tenir un major nombre de pentàgons adjacents, tenen major tensió estèrica i són menys estables.

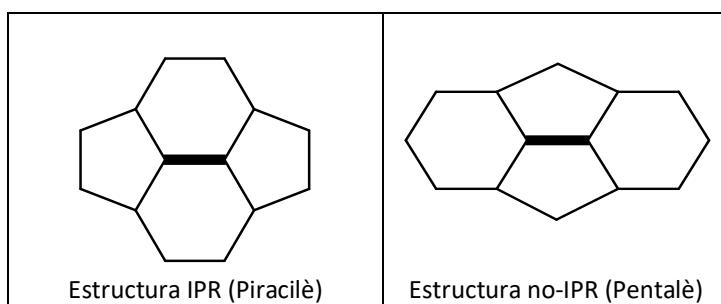


Figura 3. Estructures IPR i no-IPR més comunes. L'enllaç en negreta determina l'enllaç C-C considerat en brackets.

3.4. Introducció als metal·loful·lerens endohèdrics (EMFs)

Des de l'any 1985, l'encapsulament d'un o més metalls dins de la caixa ha atret considerablement l'atenció en recerca, donat que el fet de contenir un àtom metàl·lic a l'interior de la caixa podria portar a noves molècules amb propietats inesperades pels ful·lerens buits. Els ful·lerens amb un metall encapsulat es coneixen com a metal·loful·lerens endohèdrics (EMFs).

Després del descobriment del "número màgic" C_{60} per Smalley *et al.*, el mateix grup de recerca van descobrir el $La@C_{60}$ en l'espectre de masses preparat per vaporització làser de grafit impregnat de $LaCl_2$. Van observar una sèrie d'espècies iòniques de C_n^+ i LaC_n^+ i com a ió en l'espectre de masses amb "número màgic", el LaC_{60}^+ .

L'any 1991, Smalley *et al.* van mostrar que es podien produir diversos ful·lerens que contenien lantani per vaporització làser de barres de grafit impregnades amb els òxids metàl·lics apropiats, i amb una extracció amb toluè van obtenir $La@C_{82}$ com a compost estable. Els primers metal·loful·lerens endohèdrics descoberts van ser el $La@C_{82}$, el $La@C_{60}$ i el $La@C_{70}$.⁴ El més estable és el primer, donat que es podia extreure amb solvents i era estable a l'aire; a diferència

dels altres dos. Es pot observar l'abundància del EMF més estable en l'espectre de masses de resonància de ciclotró d'ions per transformada de Fourier (FT-ICR) resultant del producte obtingut de la tècnica prèvia esmentada (veure Fig. 4).

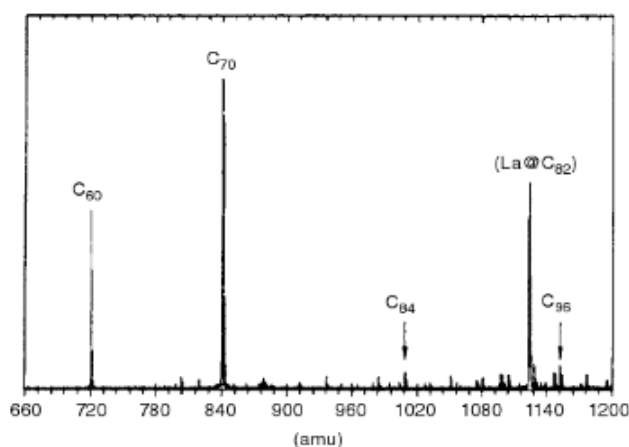


Figura 4. Espectre de masses de FT-ICR d'una mostra de sutatge de ful·lerè extret amb toluè per una vaporització làser a elevada temperatura d'un 10% de La₂O₃/grafit. Es reproduïx amb el permís de la referència 4. Copyright 1991 American Chemical Society.

A més, el grup de recerca IBM Almaden va aportar informació molt important sobre l'estructura electrònica del La@C₈₂.⁵ Johnson *et al.* van estudiar la càrrega de l'àtom de La encapsulat, utilitzant resonància de spin d'electró (ESR). L'anàlisi dels resultats va demostrar que l'àtom de La tenia un estat d'oxidació de 3+, és a dir, la càrrega formal del La@C₈₂ era La³⁺@C₈₂³⁻. Es transferien tres electrons de valència del La a la caixa C₈₂.

Posteriorment, Dorn *et al.* van publicar la síntesi, la caracterització i l'aïllament de Sc₃N@C₈₀, que es coneix com el metal·loful·lerè endohèdric més abundant.⁶

Els ful·lerens endohèdrics es representen com M@C_n, on el símbol @ s'utilitza per definir que l'àtom o clúster (M) de la seva esquerra és encapsulat dins de la caixa de la seva dreta (C_n). Per exemple, en aquest treball serà habitual l'expressió Th@C₈₀. Si es vol concretar algun isòmer l'expressió habitual és Th@"Grup puntual" (isòmer) – C_n, com per exemple Th@C_{3v}(8)-C₈₂.

Els monometal·loful·lerens endohèdrics (mono-EMFs) són el tipus més senzill d'EMFs, on tan sols un àtom metàl·lic és encapsulat per la caixa. Quan es dona la transferència electrònica del metall a la caixa, es genera una estructura iònica tal que, M^{x+}@(C_{2n})^{x-}, on x és l'estat d'oxidació del metall un cop s'ha dut a terme la transferència electrònica.

3.5. Metal·loful·lerens endohèdrics que contenen actínids

Els metal·loful·lerens actínids exhibeixen propietats especials en la transferència electrònica, tal com s'ha esmentat anteriorment. Els metal·loful·lerens que contenen actínids han atret l'atenció d'estudi des de l'exitosa síntesi i caracterització per difracció de raigs X (DRX) del Th@C_{3v}(8)-C₈₂ l'any 2017⁷. De fet, és el primer monometal·loful·lerè aïllat on, formalment, es dona una transferència de quatre electrons del metall des de la caixa, amb una diferència d'energia entre HOMO i LUMO de 1.51 eV, la qual cosa, és important donat que és un clar indicatiu de l'elevada estabilitat que presenta aquest compost. A banda del tori, també s'han realitzat estudis amb

metal·loful·lerens d'urani, dels quals, també se n'han sintetitzat i caracteritzat estructuralment mitjançant DRX. Com per exemple, la caracterització de l' $U@C_{2v}(5)-C_{82}$ i de l' $U@C_{2v}(9)-C_{82}$.⁸

Els actínids que van des del tori fins al curi a la taula periòdica, els quals, tenen un major estat d'oxidació i tenen estructures electròniques més complexes que els seus lantànids anàlegs, també s'han encapsulat en ful·lerens amb la finalitat d'estudiar el seu potencial en l'aplicació en el camp de la medicina nuclear. L'ús mèdic de nuclis radioactius ha evolucionat i ha augmentat en aquests darrers 30 anys. Els nuclis radioactius emissors- β (emeten partícules β) tenen l'avantatge de tenir un rang de penetració relativament petit, per la qual cosa, proveeix d'una radiació ionitzant localitzada i la possibilitat d'aplicacions selectives.⁹ Els emissors- β es mostren com una promesa en el tractament d'un ampli ventall de condicions, des de dolor articular, fins al tractament de tumors. Desafortunadament, donades les interaccions químiques o els decaïments radioactius d'aquests, es dona un producte resultant nociu d'aquests fenòmens.

La cavitat interior dels ful·lerens es contempla com un lloc ideal per contenir nuclis radioactius perquè són estructures molt estables. Durant el seu transport *in vivo*, podria tractar d'un component important per al tractament del càncer per radioimmunoteràpia.¹⁰

Encapsular nuclis radioactius dins de ful·lerens s'ha proposat també com una estratègia per eliminar substàncies tòxiques o derivats dels nuclis radioactius administrats a l'organisme.

A més, estudis computacionals han mostrat que els EMFs són una plataforma ideal per tal d'estudiar la naturalesa entre actínids i lligands en fases condensades, considerant l'absència d'efectes de solvatació.

El rol dels seus orbitals 5f en la interacció que es dona entre la caixa i metall és un camp d'estudi obert actualment i, a partir d'aquesta interacció s'especula, que es puguin descobrir noves caixes pel tipus de transferència electrònica que involucra un actínid a caixes de C.

3.6. Posició del metall dins la caixa i transferència electrònica

La posició del metall dins del ful·lerè s'ha estudiat durant anys, donat que determina la naturalesa de la interacció entre el metall i la caixa. Generalment, el metall tendeix a col·locar-se al llarg d'un eix de simetria de la caixa. Els exemples més típics són $M@C_{2v}(39718)-C_{82}$ ($M = Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd...$), on els metalls es posicionen perfectament sota l'anell hexagonal a l'eix binari. Tot i això hi ha certes excepcions. L'absència d'hexàgon al llarg de l'eix de simetria i la forta tendència del metall a tenir un número de coordinació de la caixa, fan que el metall pugui col·locar-se fora de l'eix. Per aquells ful·lerens que violen la regla IPR, el metall normalment es col·loca a prop de les unitats de pentàgons adjacents⁷, per tal d'alliberar la tensió estèrica de la caixa mitjançant la transferència de càrrega cap a la caixa i la seva corresponent coordinació.

Una major separació de pentàgons i una conservació de l'aromaticitat dels metal·loful·lerens és la principal proposta per proposar la millor caixa per donar lloc un encapsulament d'un metall. La càrrega negativa generada per la transferència electrònica del metall a la caixa s'estabilitza quan aquesta s'acumula en pentàgons i les caixes amb una major separació entre els 12 pentàgons és la preferent per un metal·loful·lerè. Per descomptat, maximitzar l'aromaticitat total del sistema és la principal força estabilitzant per un ful·lerè amb molta càrrega electrònica o per metal·loful·lerens endohèdrics.

Per aquelles caixes que contenen Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, i Lu, es transfereixen tres electrons. En els casos que els mono-EMFs contenen Sm, Eu, Tm, Yb, i metalls alcalins, generalment, es transfereixen dos electrons a la caixa.¹¹ De totes aquestes, només les de Sc i Dy s'han trobat experimentalment per difracció de raigs X.^{12, 13}

Recentment, s'ha trobat que els mono-EMFs actínids donen transferències electròniques de característiques especials. De fet, es pot trobar la transferència electrònica d'un monometal·loful·lerè d'urani de tres o quatre electrons de valència, mentre que quatre electrons es poden transferir en caixes del tipus Th@C_{2n} (n = 82).

4. Fonaments

En aquest treball es realitzen tasques com càlcul d'energies, distàncies i altres magnituds físiques i químiques corresponents a sistemes moleculars. L'estudi s'ha basat en mètodes de la Química Computacional per tal de calcular les corresponents magnituds. La Química Computacional és una branca de la Química que consisteix en l'ús de programes informàtics per tal de resoldre equacions matemàtiques que defineixen un model o una teoria determinada.

Els programes que s'utilitzen es centren en resoldre l'equació de Schrödinger per tal de trobar els valors d'energia, entre altres, dels sistemes d'interès.

El camp d'estudi de la Química Computacional és molt ampli, de tal manera que es poden estudiar sistemes petits com àtoms o molècules fins a sistemes relativament grans; tals com polímers, nanopartícules o cristalls. Segons la mida del sistema es requereix una major precisió o menor. Generalment, hi ha tres metodologies diferents: mètodes *ab initio*, semiempírics i de mecànica molecular.

Pel que fa a l'estudi de ful·lerens, en aquest treball s'utilitzarà un mètode computacional per tal de resoldre l'equació de Schrödinger, anomenat DFT (Teoria del funcional de densitat, *Density Functional Theory*) amb l'ús del programa ADF (versió 2013).

4.1. Introducció a la Teoria del Funcional de Densitat (DFT)

La teoria del funcional de densitat és un dels mètodes més utilitzats per estudiar sistemes moleculars de mida mitjana i gran. Segons Hohenberg i Kohn, l'estat energètic fonamental es determina completament per la densitat electrònica ρ .¹⁴ En altres paraules, existeix una correspondència de 1 a 1 entre la densitat electrònica d'un sistema i l'energia del mateix.

La importància del teorema de Hohenberg-Kohn per establir aquest mètode és la comparació amb l'aproximació de la definició d'un sistema amb una funció d'ona. La complexitat de la funció d'ona augmenta exponencialment a mesura que el nombre d'electrons del sistema augmenta; mentre que la densitat electrònica té el mateix nombre de variables en la seva equació, independentment de la mida del sistema.

Cal considerar la diferència entre una funció i un funcional. Una funció és una fórmula que dona un escalar a partir d'unes variables (en el cas d'una funció d'ona, a partir d'unes coordenades). En canvi, un funcional és una fórmula que dona un escalar a partir d'una funció (que també

depèn d'altres variables). La funció d'ona i la densitat electrònica són funcions, però la energia que depèn d'una funció d'ona o de la densitat electrònica és un funcional. La funció s'escriu com $f(x)$; mentre que un funcional s'escriu com, $F[f]$.

El càlcul d'energia es realitza mitjançant l'expressió següent:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{Eq. 4})$$

on $T_s[\rho]$ és el funcional d'energia cinètica exacte calculat a partir d'un determinant de Slater, $J[\rho]$ és l'energia de repulsió de Coulomb, $E_{Ne}[\rho]$ és l'energia potencial entre electró i nucli, i $E_{xc}[\rho]$ és el funcional d'energia bescanvi-correlació electrònica, el qual, és l'únic funcional que calen bones aproximacions per tal d'obtenir-ne el valor.

Hi ha tres aproximacions: LDA, GGA, el meta-GGA (per ordre de complexitat) i els funcionals híbrids. L'aproximació GGA (Aproximació de Gradients Generalitzats) té en compte a part de la densitat electrònica, el gradient de densitat electrònica i, per tant, com varia aquest valor en cada punt. Un exemple de funcional GGA és el BP86. L'aproximació LDA (Aproximació de Densitat Local) només té en compte la densitat electrònica en comparació amb GGA. Els funcionals híbrids utilitzen el valor del bescanvi electrònic que prové del mètode de Hartree-Fock, on està completament comptabilitzat i exacte.

5. Metodologia

5.1. Eines computacionals utilitzades

Per dur a terme aquest treball, s'ha treballat essencialment amb el programa Amsterdam Density Functional (ADF) (versió 2013) tal i com s'ha esmentat anteriorment. El programa ADF de SCM (Scientific Computing & Modeling) implementa la Teoria del Funcional de la Densitat per l'estudi de propietats físiques i químiques de molècules.

S'ha utilitzat ADF amb el funcional GGA BP86 i una base TZP (triple- ζ polaritzada) per tal de calcular i convergir la funció d'ona dels sistemes d'estudi.

Per realitzar el treball s'ha disposat del clúster d'ordinadors que disposa el Grup de Química Quàntica de la Facultat de Química, anomenat *Maginet*. Està format per aproximadament un total de 400 processadors. Proveeix d'una memòria de 1 Tb i 30 Tb de disc.

A banda d'ADF, s'han utilitzat programes per tal de construir i visualitzar les geometries de les molècules, tals com: *CrystalMaker Software*, *Gaussview*, *CaGe* i *Molden*.

5.2. Magnituds estudiades

Els càlculs que s'han utilitzat per la realització d'aquest treball han estat per tal de trobar un valor a les següents magnituds:

- Optimització de geometries de ful·lerens C_{80} en tetraanió.
- Energies relatives.
- Distàncies d'enllaç.
- Grups puntuals de simetria.

- Optimització de geometries de ful·lerens C_{80} amb Th en diferents posicions espacials.
- Càlcul de càrregues atòmiques de Bader.
- Representació de orbitals moleculars i diagrames d'orbitals moleculars.
- Representació de diagrames de Schlegel.
- Representació de Potencials Electroestàtics Moleculars (MEP).

5.3. Procediment

Generalment, el procediment per calcular les magnituds estudiades esmentades en l'apartat anterior s'ha basat en la dinàmica de treball requerida per l'ús de *Maginet*. Per tant, la generació d'un arxiu *input* i la interpretació de resultats de l'*output* rebut per part del clúster, ha estat un factor comú en els càlculs de: optimització de geometries de ful·lerens, optimització de geometries de ful·lerens amb Th en diferents posicions espacials i càlcul de càrregues atòmiques de Bader. Les magnituds restants, es van calcular mitjançant l'ús dels programes esmentats anteriorment.

Es parteix d'una caixa C_{80} que és en la que es centra aquest estudi. La optimització de la geometria i les energies dels seus isòmers IPR i APPs més estables en tetraanió ja van ser calculades prèviament per la Dra. Laura Abella. Assumim que la transferència del Th a la caixa de carbonis és de 4 electrons, és per aquest motiu que per fer la selecció dels millors candidats a encapsular el Th s'ha partit dels tetraanions de C_{80} . Tot i que durant el treball es confirmarà la hipòtesi assumida en aquest punt. Tots els sistemes estudiats en el treball es consideren en fase gas.

Aleshores, de tots els isòmers APP1 de menor energia s'han seleccionat aquells que tinguin una energia menor a un llindar de $40.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, per tal de focalitzar l'estudi en aquelles geometries més estables. A partir d'aquí, els isòmers APP1 de la caixa C_{80} que compleixen aquesta condició, els quals només en són 5, han estat els estudiats. Cal dir que l'estudi s'ha centrat en l'encapsulament del tori per isòmers APP1 de la caixa C_{80} i doncs, un cop que es seleccionen les caixes APP1 més estables en relació a l'isòmer IPR més estable, seran en aquestes on s'estudia les energies relatives, simetria i energia entre HOMO i LUMO amb el metall de tori a l'interior de la caixa. Només s'ha estudiat els APP1 perquè s'ha donat l'evidència experimental i perquè segons la regla *PAPR (Pentagon Adjacency Penalty Rule)* vista anteriorment, com més pentàgons adjacents contingui un ful·lerè menys estable serà.

D'aquells isòmers APP1 en forma de tetraanió primerament seleccionats, se'ls introdueix un àtom de tori a l'interior de la caixa. La posició inicial establerta per tal d'optimitzar la geometria i trobar el valor d'energia de l'isòmer, ha estat la de situar el tori sota el pentalè de cada isòmer, donat que és una de les posicions més estables on s'acostuma a col·locar el metall dins d'una caixa APP1.

A partir d'allí, s'han seleccionat dos isòmers determinats per tal d'estudiar-los més detalladament.

L'estudi es centra exhaustivament en aquests dos isòmers de manera que s'estudiaran diferents posicions espacials del tori dins d'aquestes caixes per trobar quines són les posicions o els motius més favorables on el tori queda encapsulat. Les distàncies d'enllaç del tori amb els carbonis

corresponents de la caixa també seran determinades i així doncs, serà un punt clau per conèixer correctament la posició del tori dins de la caixa. A més, s'estudiaran les interaccions entre el metall i la caixa, per tal de saber quin caràcter tenen; és a dir, forces iòniques, covalents...

6. Resultats i discussió

En aquest estudi es presenta un estudi d'un EMF actínid: el Th@C_{80} . Els càlculs realitzats per tal d'obtenir els valors de les magnituds estudiades es troben en l'apartat 4. *Metodologia*. Els principals punts d'estudi d'aquest treball han estat: l'estabilitat relativa dels isòmers 3 ($\text{Th@C}_1(28324)\text{-C}_{80}$) i 30 ($\text{Th@C}_1(31876)\text{-C}_{80}$) i la interacció corresponent entre l'àtom de tori i la caixa.

Es comença indicant com s'arriba a conèixer quins són els dos isòmers de l'EMF més estables. Conseqüentment, el treball es centra en els dos seleccionats per estudiar l'estabilitat i interacció del tori amb la caixa corresponent i estudiar quin caràcter té aquesta interacció: covalent, iònica... Es mostren separatament les magnituds calculades pels dos isòmers seleccionats. Per acabar aquesta part, es realitza una comparació entre els dos isòmers.

Per últim, donat que en una publicacions recent¹¹ es conclou que la interacció del tori amb la caixa corresponent és d'un fort caràcter covalent, es realitza una comparativa del seu estudi utilitzant el mètode computacional utilitzat en aquest treball per saber si s'arriba a les mateixes conclusions.

6.1. Detecció i aïllament experimental

El treball es focalitza amb els isòmers 3 i 30, donat que col·laboradors del grup de Química Quàntica han detectat les estructures que es veuen a la Figura 5 mitjançant difracció de raigs X. Aquestes corresponen a l'isòmer 3 i l'isòmer 30, respectivament.

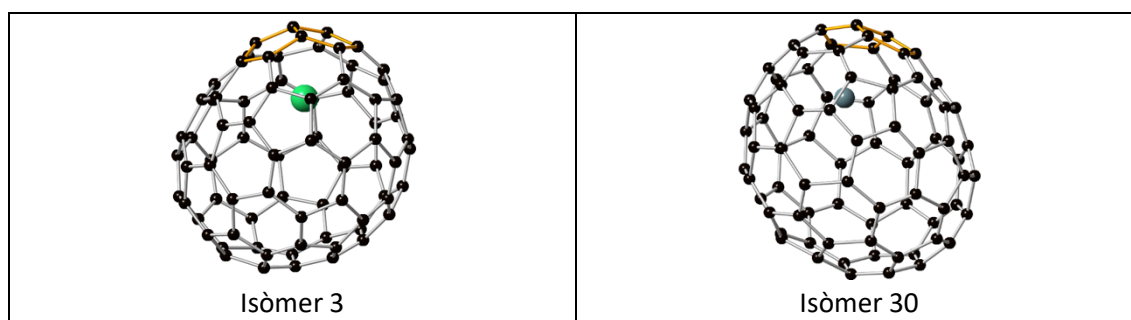


Figura 5. Estructures experimentals detectades per difracció de Raigs X.

6.2. Explicació de l'estructura Th@C_{80}

Es coneix que els ions metàl·lics tendeixen a estar situats a prop dels pentalens¹⁶, per tant s'han optimitzat els cinc isòmers APP1 més estables trobats pels tetraanions, prenent una estructura inicial on l'àtom de tori es trobi a prop del pentalè. El procés d'optimització porta a una nova estructura que correspon a una posició optimitzada, a partir de la qual es troben els valors de les magnituds que es descriuen a continuació.

6.2.1. Búsqueda dels millors candidats per encapsular Th

Per tal de seleccionar els isòmers de C_{80} que poden encapsular Th, s'han calculat els isòmers IPR i APP1 en tetraanió. Es calculen les energies relatives dels isòmers IPR i APP1 en forma de tetraanió.

Només s'ha estudiat l'APP1 com a estructures amb pentàgons adjacents per diferents raons:

- Generalment, els ful·lerens APP1 són els ful·lerens no-IPR més estables.¹⁴
- Els ful·lerens amb APP superiors com APP2, APP3..., suposen una estructura de major energia i menys estabilitat, donada la regla *PAPR* (*Pentagon Adjacency Penalty Rule*).
- S'ha donat una evidència experimental d'estructures APP1 de col·laboradors del grup de recerca.
- L'encapsulament és solament d'un metall i la seva coordinació és solament amb un pentalè.

Primerament, es calcula l'energia relativa de cada isòmer IPR en relació a l'isòmer més estable dels calculats (veure Taula 2).

Taula 2. Energies relatives dels isòmers IPR (A^4) de la caixa C_{80} .

Isòmer IPR (A^4)	Numeració Fowler	Simetria	Estat electrònic	Erel IPR ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1	31918	D_{5d}	Singlet	52.2
			Triplet	52.4
2	31919	D_2	Singlet	46.9
			Triplet	50.2
3	31920	C_{2v}	Singlet	-
			Triplet	33.8
4	31921	D_3	Singlet	-
			Triplet	41.9
5	31922	C_{2v}	Singlet	10.4
			Triplet	19.1
6	31923	D_{5h}	Singlet	6.8
			Triplet	4.2
7	31924	I_h	Singlet	0.0
			Triplet	1.0

S'observa que l'isòmer 7 singlet és el més estable.

A continuació, es calculen les energies relatives de cada isòmer APP1 en relació a l'IPR més estable. Totes les estructures són singlets. Per trobar els isòmers més estables es va considerar un total de 36 isòmers, però en aquesta taula apareixen els 10 isòmers més estables (veure Taula 3).

Taula 3. Energies relatives dels isòmers APP1 (A^4) de la caixa C_{80} .

Isòmer APP1 (A^4)	Numeració Fowler	Erel IPR ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1	28316	41.5

2	28319	37.1
3	28324	32.7
7	28863	42.0
10	29097	44.3
17	30291	42.7
27	31607	42.3
30	31876	32.9
32	31891	32.1
35	31911	36.5

Es seleccionen arbitràriament aquells cinc isòmers amb una E_{rel} IPR menor a $40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ per considerar els isòmers APP1 més estables. Es troba que els isòmers més estables són els etiquetats com: 2, 3, 30, 32 i 35.

Seguidament, s'agafen aquests cinc isòmers APP1 més estables trobats per tal de calcular-ne la seva geometria òptima amb la introducció d'un àtom de tori dins l'estructura.

6.2.2. Estudi computacional dels isòmers APP1

S'han estudiat els cinc isòmers APP1 per conèixer les seves propietats electròniques, la seva geometria i la seva energia relativa, principalment.

6.2.2.1. Energies relatives, geometries i simetria

S'han calculat les geometries optimitzades dels 5 APP1s més estables. Les geometries són les que s'observen en la Figura 6.

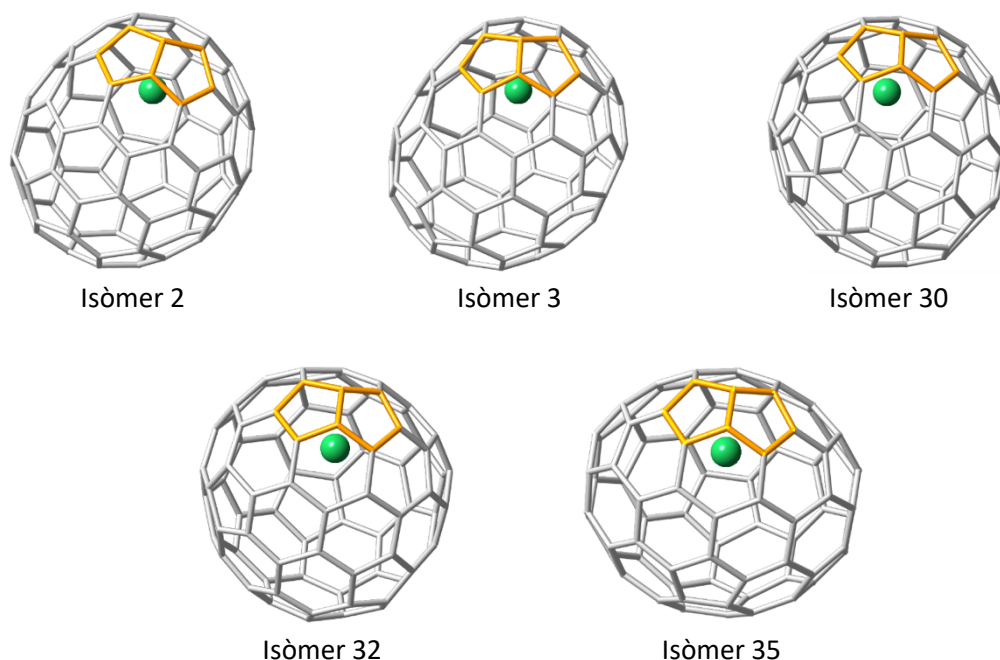


Figura 6. Geometries optimitzades dels 5 APP1s.

S'han estudiat les energies relatives de cadascuna de les geometries optimitzades anteriors (en funció de l'isòmer IPR més estable (A^4) i l'isòmer APP1 més estable amb tori encapsulat trobat). L'isòmer IPR més estable que es considera és l'isòmer 7 de la Taula 2, que és el $I_h\text{-C}_{80}$ (31924).

També s'indica la simetria de la caixa abans i després d'encapsular el metall en la seva estructura.

Taula 4. Energies relatives dels isòmers Th@C80 (pentalè) i simetries corresponents.

Isòmer Th@C ₈₀ (pentalè)	Erel IPR (kcal·mol ⁻¹)	Erel APP1 (kcal·mol ⁻¹)	Simetria de la caixa	Simetria de Th@C ₈₀ (pentalè)
2	11.4	6.5	C ₁	C ₁
3	4.9	0.0	C ₁	C ₁
30	19.5	14.6	C ₁	C ₁
32	24.5	19.6	C ₁	C ₁
35	44.3	39.4	C _{2v}	C _s

En la Taula 4, s'observa que els isòmers APP1 més estables amb el tori a prop del pentalè són: l'isòmer 2, l'isòmer 3 i l'isòmer 30. Les seves energies relatives en funció tant de l'IPR més estable, com de l'APP1 més estable amb Th encapsulat són les més baixes.

La introducció d'un àtom a la caixa suposa una disminució de la simetria de l'EMF. Pel que fa als resultats obtinguts, quatre de les cinc caixes considerades no tenen cap element de simetria i per tant el seu grup puntual correspon a un C₁. En canvi, l'isòmer 35 presenta certa simetria. La caixa sense el metall té un grup puntual de C_{2v}; mentre que la caixa amb el metall encapsulat té un grup puntual de C_s i per tant hi ha una pèrdua de simetria en el compost quan es dona lloc l'encapsulament. Tot i això, és l'única caixa que presenta certa simetria.

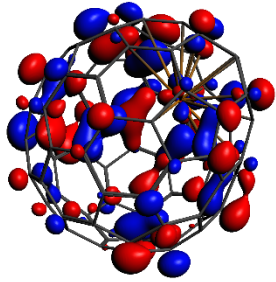
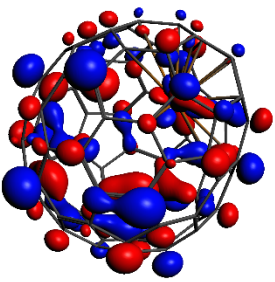
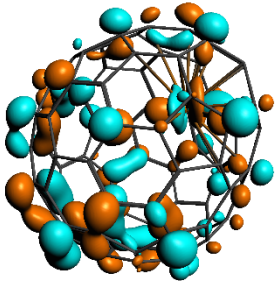
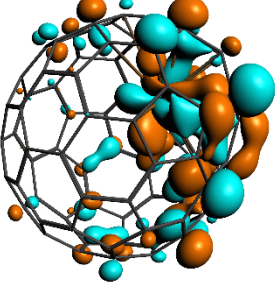
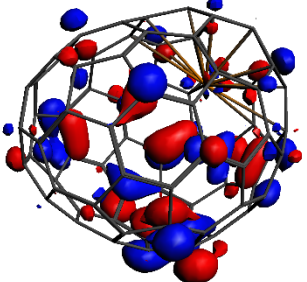
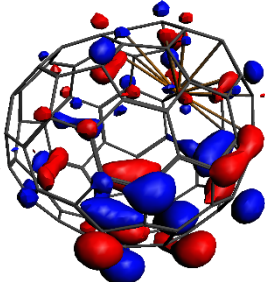
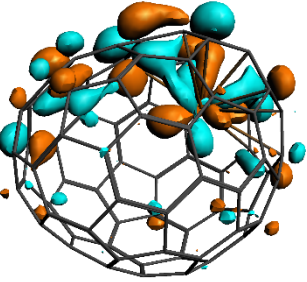
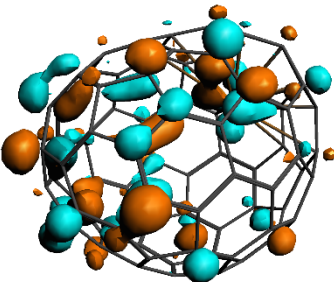
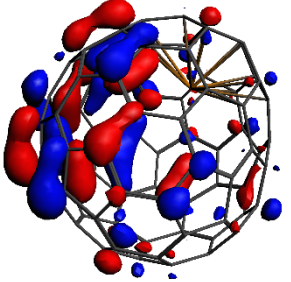
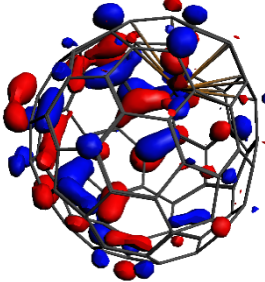
6.2.2.2. Transferència electrònica: interacció entre fragments

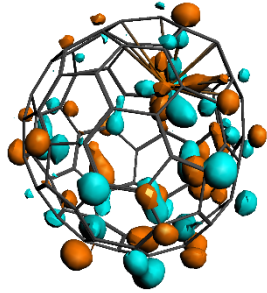
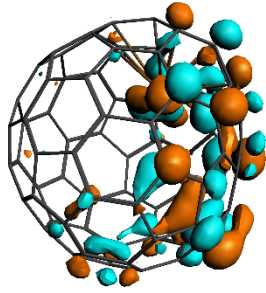
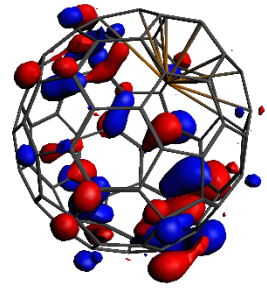
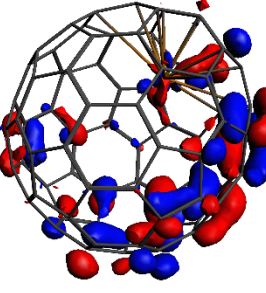
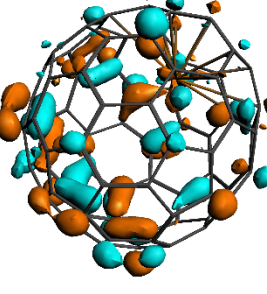
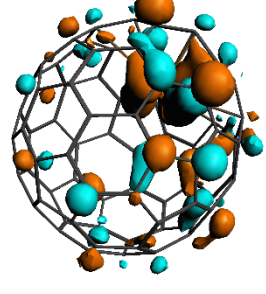
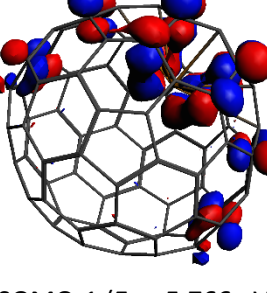
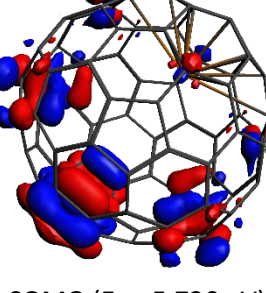
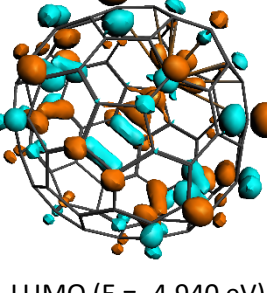
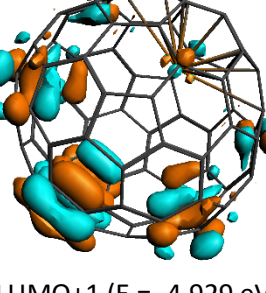
S'han estudiat els orbitals moleculars frontera de cada isòmer per tal de conèixer com és la interacció que es dona entre el tori i el pentalè. L'*HOMO-LUMO gap* ens indica l'estabilitat del compost de tal manera que, com més gran sigui aquest valor, més estable serà el full·lerè. Aquesta magnitud és complementària a les energies relatives estudiades a l'apartat anterior.

La representació dels orbitals moleculars frontera indica si els orbitals estan fortament localitzats a la caixa i al tori respectivament, o si hi ha certa compartició d'aquests entre ambdues parts. Aquest darrer punt denotaria un cert comportament covalent. A continuació es mostren els resultats obtinguts (veure Taula 5).

Taula 5. Representació dels orbitals moleculars frontera corresponents a cada isòmer amb el tori a prop del pentalè. També s'indica l'HOMO-LUMO gap. El pentalè es col·loca a la part superior dreta en totes les geometries per facilitar la interpretació.

Isòmer Th@C ₈₀ (pentalè)	Orbitals moleculars frontera	HOMO-LUMO gap (eV)

2	 HOMO-1 (E = -5.736 eV)	 HOMO (E = -5.383 eV)	0.664
	 LUMO (E = -4.719 eV)	 LUMO+1 (E = 4.537 eV)	
3	 HOMO-1 (E = -5.749 eV)	 HOMO (E = 5.620 eV)	1.051
	 LUMO (E = -4.569 eV)	 LUMO+1 (E = -4.543 eV)	
30	 HOMO-1 (E = -5.767 eV)	 HOMO (E = -5.160 eV)	0.435

	 LUMO (E = -4.725 eV)	 LUMO+1 (E = -4.621 eV)	
32	 HOMO-1 (E = -5.464 eV)	 HOMO (E = -5.308 eV)	0.234
	 LUMO (E = -5.074 eV)	 LUMO+1 (E = -4.651 eV)	
35	 SOMO-1 (E = -5.766 eV)	 SOMO (E = -5.730 eV)	0.790
	 LUMO (E = -4.940 eV)	 LUMO+1 (E = -4.929 eV)	

Primerament, s'observa que aquells tres isòmers amb una major diferència d'energia entre HOMO i LUMO, és a dir *HOMO-LUMO gap*, són l'isòmer 2, 3 i 35. Els valors són de 0.664 eV, 1.051 eV i 0.790 eV, respectivament. Aquests valors són consistents amb les energies relatives anteriorment trobades per l'isòmer 2 i 3.

Si es fa una ullada als orbitals moleculars representats en els tres isòmers més estables, generalment s'observa que l'HOMO està deslocalitzat al llarg de tota la caixa; mentre que el LUMO de cada isòmer es troba més localitzat al voltant del tori. En els isòmers 32 i 35, s'observa una major deslocalització tant de l'HOMO com del LUMO al llarg de la caixa. El fet que els orbitals moleculars frontera estiguin força localitzats en una part que en l'altra indica una certa interacció iònica entre el tori i la caixa. Per tant es pot afirmar que la interacció no és totalment covalent, ni tampoc totalment iònica.

En la taula següent (veure Taula 6), es pot observar els percentatges de tori en cada orbital molecular de cada isòmer.

Taula 6. Contribució percentual de Th en cada orbital molecular frontera.

Isòmers	Orbital molecular	Contribució tori (%)	Tipus d'orbital
Isòmer 2	HOMO-1	1.27	f (z3)
	HOMO	2.32	f (xyz)
	LUMO	2.94	f (z2x)
		2.23	f (xyz)
		1.62	f (z2y)
	LUMO+1	9.57	f (y)
		6.52	f (xyz)
1.58		f (z)	
Isòmer 3	HOMO-1	1.08	f (x)
	HOMO	-	-
	LUMO	6.34	f (z3)
		5.89	f (y)
		4.15	f (z2x)
		2.67	f (xyz)
	LUMO+1	4.32	f (z3)
		1.32	f (xyz)
1.06		f (x)	
Isòmer 30	HOMO-1	-	-
	HOMO	2.05	f (z2x)
	LUMO	4.14	f (z2x)
		3.09	f (y)
		1.30	f (xyz)
		1.20	f (x)
	LUMO+1	5.25	f (z2y)
		3.70	f (xyz)
		1.81	f (y)
1.34		d (yz)	

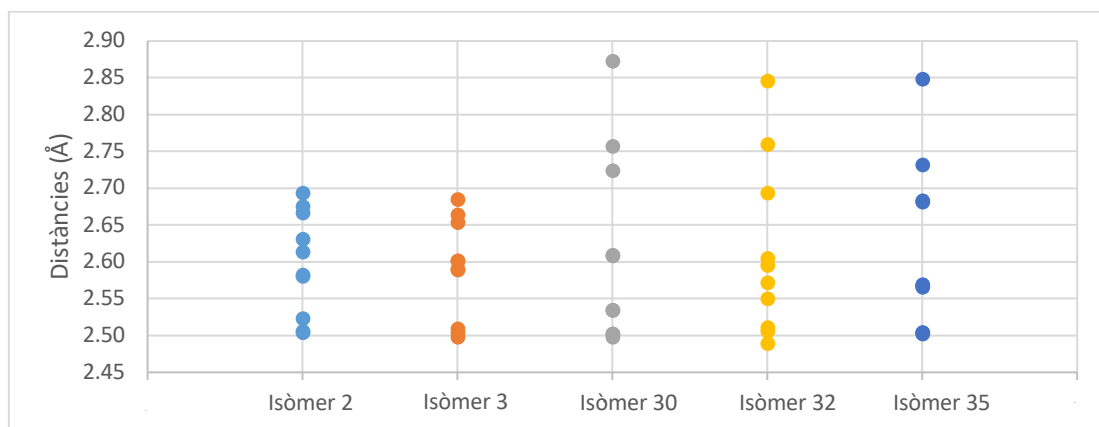
Isòmer 32	HOMO-1	-	-
	HOMO	1.34	f (x)
	LUMO	1.17	f (z3)
	LUMO+1	11.36	f (xyz)
		4.45	f (x)
		3.64	f (z2x)
		2.54	d (yz)
1.00	f (z3)		
Isòmer 35	SOMO-1	12.05	f (xyz)
		3.96	d (xz)
	SOMO	1.03	f (z3)
	LUMO	3.34	f (y)
		1.98	d (z2)
	LUMO+1	13.55	f (x)
		10.05	f (z2x)

S'observa que aquesta és baixa en tots els orbitals moleculars frontera de cada isòmer. L'isòmer 35 és el que té major contribució de Th.

6.2.2.3. Posició del Th dins la caixa

S'ha estudiat la posició del tori a prop del pentalè. Les posicions del tori resultants són similars en els cinc isòmers. Tots cinc isòmers tenen el tori envoltant amb els mateixos àtoms de carboni. S'han calculat les deu distàncies més properes per cada isòmer.

En el Gràfic 1 es pot observar el rang de distàncies que hi ha entre els cinc isòmers.



Gràfic 1. Distàncies del Th amb el pentalè en cada APP1.

La distància mínima s'observa en l'isòmer 32, que és de 2.489 Å. La distància màxima és de 2.873 Å i correspon a l'isòmer 30.

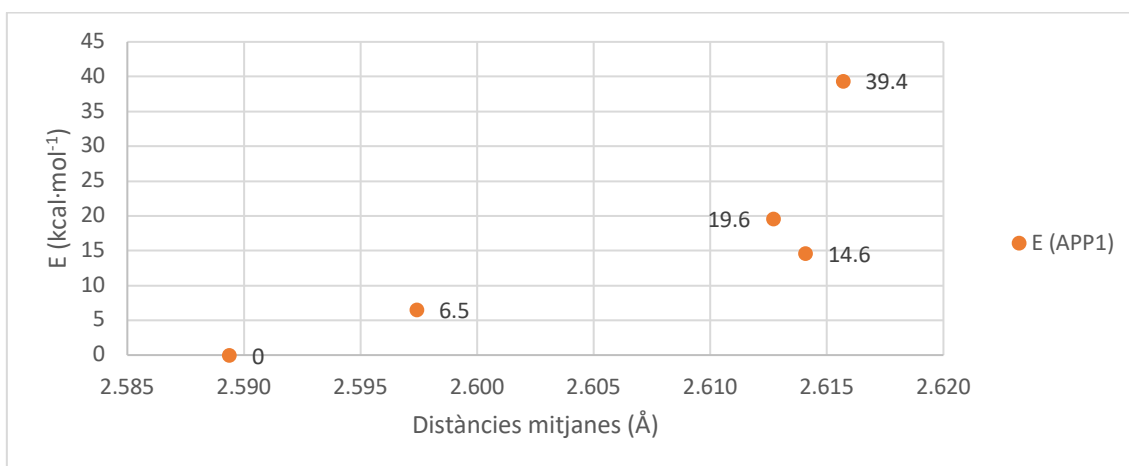
S'han calculat les distàncies mitjanes de cada isòmer i s'ha fet una representació en funció de l'energia de l'isòmer per conèixer si existeix una relació lineal entre ambdós magnituds (energia i distància mitjana).

Els valors obtinguts són els que es mostren a la Taula 7.

Taula 7. Distàncies mitjanes i energies relatives de cada isòmer.

Isòmers	2	3	30	32	35
Distància mitjana (Å)	2.597	2.589	2.614	2.613	2.616
E (IPR) (kcal·mol ⁻¹)	11.4	4.9	19.5	24.5	44.3
E (APP1) (kcal·mol ⁻¹)	6.5	0	14.6	19.6	39.4

i la seva representació gràfica és el Gràfic 2.



Gràfic 2. Energia relativa en funció de la distància mitjana de cada isòmer.

No existeix una correlació lineal entre els valors de distàncies i energies, per la qual cosa, no es pot tenir una expressió lineal matemàtica que ens relacioni energia amb distàncies. Això pot ser degut a que els valors d'energia és probable que estiguin en funció d'altres paràmetres.

S'observa que les distàncies al voltant del pentalè són de l'ordre de 2.6 Å aproximadament, tal i com es pot observar en la Figura 7.

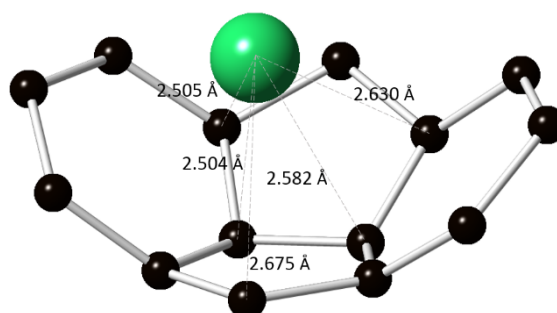


Figura 7. Posició del tori al voltant del pentalè en l'isòmer 2.

6.3. Estudi computacional dels isòmers 3 i 30

En aquest apartat, s'estudien en detall els isòmers 3 i 30 dels APP1 anteriors.

6.3.1. Estudi computacional de l'isòmer 3

En aquest apartat s'estudia amb profunditat l'isòmer 3. S'estudiaran diferents posicions del tori dins la caixa i les seves energies corresponents. També la interacció entre el tori i el motiu (zona

específica on es posiciona el metall) mitjançant diagrames d'orbitals moleculars i dades associades com el percentatge de tori que participa en els orbitals moleculars frontera.

Mitjançant el MEP i les càrregues de Bader es podrà visualitzar on es localitza la densitat electrònica a la caixa en l'EMF.

6.3.1.1. Diagrama de Schlegel i posicions del tori

Per assignar diferents posicions del tori dins la caixa, a banda de sota el pentalè, s'ha utilitzat el diagrama de Schlegel. Donat que el grup puntual de simetria de la caixa amb tori és un C_1 , no hi ha elements de simetria. No hi ha posicions equivalents en la caixa, aleshores hi ha diverses posicions possibles per estudiar. S'han escollit nou posicions diferents més a banda del pentalè i s'ha construït una geometria inicial per cada posició. Les posicions a optimitzar són: A, B, C, D, E, F, G, H, I i J.

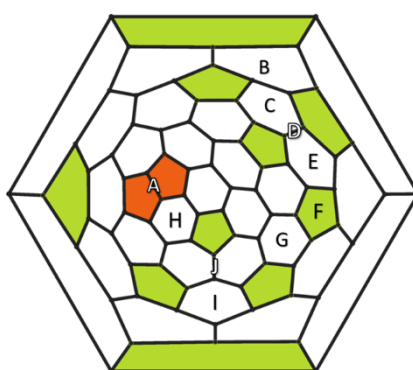
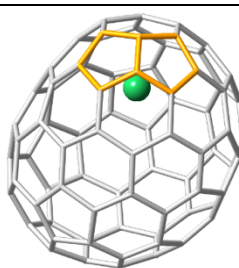


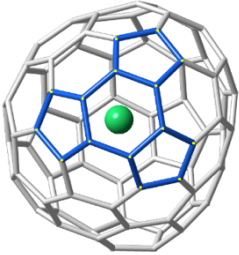
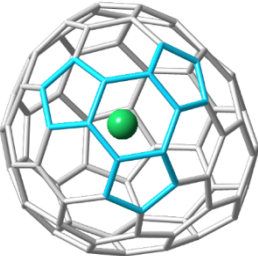
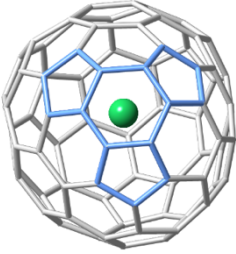
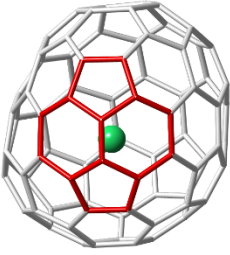
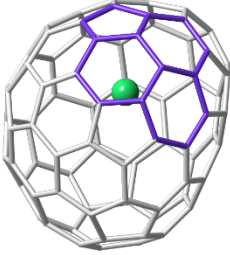
Figura 8. Diagrama de Schlegel de l'isòmer 3. En verd s'indiquen els pentàgons i en taronja s'indica el pentalè.

6.3.1.2. Energies relatives i geometria

S'han obtingut les següents geometries amb les seves respectives energies relatives en funció de la posició més estable del mateix isòmer.

Taula 8. Posicions inicials i optimitzades del tori dins de l'isòmer 3. Cada motiu diferent de la caixa està pintat d'un color (en taronja: el pentalè; en blau el "Sumanene"; en vermell el piracilè; i en lila un altre motiu. Aquelles unitats que estan pintades d'un mateix color però de diferent intensitat, simbolitza que els àtoms de carboni són diferents.

Posició Schlegel	Posició optimitzada	Geometria	Erel APP1 (kcal·mol ⁻¹)
A, H i J	A		0.0

<i>B</i>	<i>B</i>		32.3
<i>C</i>	<i>C</i>		40.7
<i>D, E i F</i>	<i>E</i>		41.6
<i>G</i>	<i>G</i>		35.5
<i>I</i>	<i>I</i>		26.9

S'observa que les posicions *A*, *H* i *J* del diagrama de Schlegel, mitjançant un càlcul d'optimització convergeixen a la posició optimitzada *A*. Aquesta, és a prop del pentalè de la caixa. És la posició més estable.

Les posicions *B*, *C*, *D*, *E* i *F* del diagrama de Schlegel convergeixen en un motiu o zona anomenat *Sumanene*. S'observa que tot i que les geometries convergeixin en aquest motiu (que està pintat en color blau), hi ha diferents *Sumanenes* en la caixa, els quals, s'indiquen amb diferents tonalitats de blau. Els tres *Sumanenes* trobats són *B*, *C* i *E*. El més estable d'ells és el *B* amb una $E_{rel}(APP1)$ de $32.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La posició optimitzada *E* és la menys estable de les estudiades.

La posició *G* de Schlegel no es veu modificada en la optimització. El tori està situat a prop del motiu de piracilè. La seva E_{rel} (APP1) és de 35.5 kcal·mol⁻¹.

Per últim, la posició *I* tampoc es veu modificada en la optimització. El tori es troba a prop del pentalè, però més allunyat que la posició optimitzada *A*. La seva E_{rel} (APP1) és 26.9 kcal·mol⁻¹.

Generalment, en la optimització de la geometria s'ha observat una certa distorsió de la caixa al introduir l'àtom de tori. Aquesta ha resultat més evident en la optimització de les posicions inicials 3, 4, 5 i 9; on a més, s'ha observat un canvi notable en la posició del tori dins la caixa.

En les posicions inicials 3, 4, 5 i 9, s'ha observat en l'optimització de la geometria un canvi dràstic en la posició del tori dins la caixa i a més, hi ha hagut una certa distorsió en el motiu.

6.3.1.3. Transferència electrònica: interacció entre fragments

S'ha calculat el diagrama d'orbitals moleculars de l'isòmer 3 amb el tori en la posició *A* (a prop del pentalè) (veure Fig. 9). S'observa una redistribució dels orbitals de cada àtom donant els orbitals moleculars. En aquests, no es dona una interacció covalent entre els electrons de la caixa i el tori. La raó és que els electrons del tori tan sols interaccionen (tal i com es veu en la figura mitjançant les línies vermelles) amb orbitals buits del sistema. Això indica que la interacció entre el tori i la caixa és considerablement iònica.

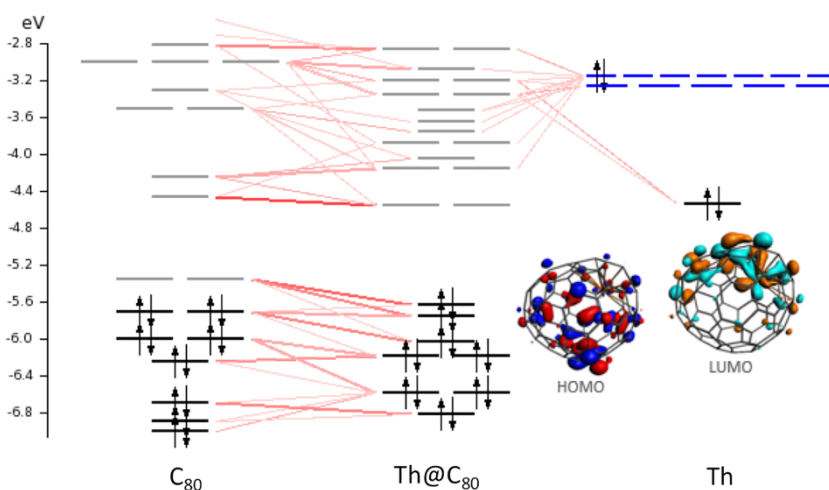


Figura 9. Diagrama d'orbitals moleculars frontera de l'isòmer 3 amb el tori a prop del pentalè.

L'*HOMO-LUMO gap* és de 1.051 eV tractant-se de la posició optimitzada més estable de les posicions estudiades. Es verifica la transferència de 4 electrons del tori a la caixa.

El percentatge amb el qual contribueix el tori amb els orbitals moleculars frontera i de més interns s'ha estudiat i és el que s'observa en la *Taula 7*. La major contribució del tori s'observa en els orbitals de major energia i sense ocupar, el LUMO i el LUMO+1. En l'*HOMO* no hi ha contribució del tori, i en l'*HOMO-1* i *HOMO-2* la contribució és d'1 % aproximadament.

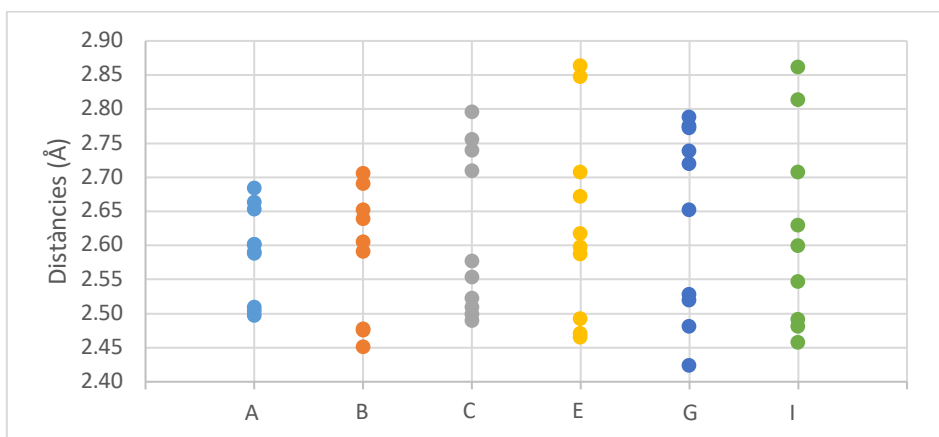
Taula 9. Contribució percentual de l'àtom de tori en els orbitals moleculars frontera de l'isòmer 3.

Orbital molecular	Contribució Th (%)	Tipus d'orbital
HOMO-6	-	-
HOMO-5	-	-
HOMO-4	-	-

HOMO-3	-	-
HOMO-2	1.29	f (z2x)
HOMO-1	1.08	f (x)
HOMO	-	-
LUMO	6.34	f (z3)
	5.89	f (y)
	4.15	f (z2x)
	2.67	f (xyz)
LUMO+1	4.32	f (z3)
	1.32	f (xyz)
	1.06	f (x)

6.3.1.4. Posició del Th dins la caixa

Les posicions optimitzades del tori dins la caixa són: A, B, C, E, G i I. S'han estudiat el rang de distàncies que compren cada posició optimitzada en el motiu que es troben. S'han considerat les distàncies Th-C més properes respecte el corresponent motiu.



Gràfic 3. Distàncies del tori amb els carbonis del motiu corresponent de l'isòmer 3.

S'observa que les distàncies del tori amb els seus respectius motius són al voltant de 2.6 Å. La distància més petita es troba en la posició G sent de 2.424 Å. La distància màxima és de 2.866 Å i correspon a la posició optimitzada E.

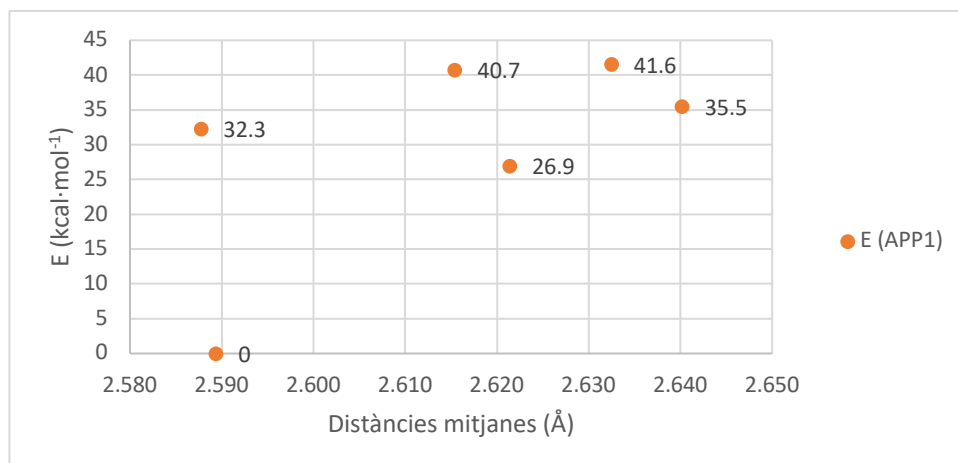
S'estudien les distàncies mitjanes de cada posició i es fa una representació en funció de l'energia de la posició per conèixer si existeix una tendència entre ambdós magnituds (energia i distància mitjana), de la mateixa manera que s'ha fet en l'apartat 6.3.2. pels cinc isòmers.

Els valors obtinguts són els que es mostren a la Taula 10.

Taula 10. Distàncies mitjanes i energia relativa de cada posició optimitzada de l'isòmer 3.

Posicions optimitzades	A	B	C	E	G	I
Distància mitjana (Å)	2.589	2.588	2.615	2.632	2.640	2.621
E (APP1) (kcal·mol ⁻¹)	0	32.3	40.7	41.6	35.5	26.9

i la seva representació gràfica és el Gràfic 4.



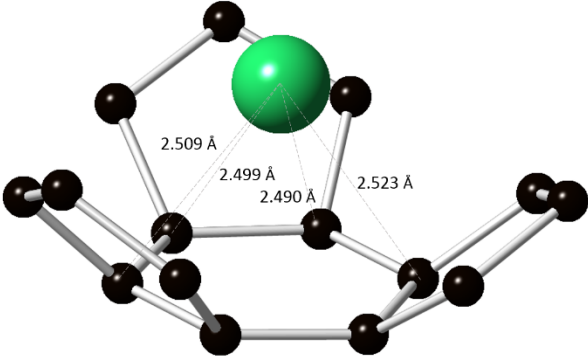
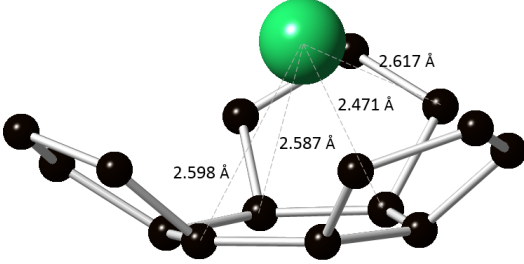
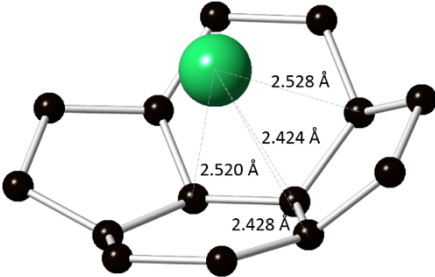
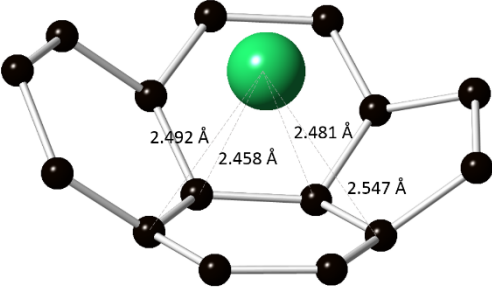
Gràfic 4. Energia relativa en funció de les distàncies mitjanes de cada posició.

A distàncies mitjanes baixes, no s'observa una tendència on l'energia de la posició optimitzada sigui baixa, ja que l'energia de la posició B és elevada i la seva distància mitjana baixa (en comparació). A distàncies mitjanes més altes en canvi, l'energia augmenta.

A la taula següent (veure Taula 11), es pot observar les distàncies més significatives de cada posició optimitzada.

Taula 11. Distàncies del tori respecte els diferents motius de l'isòmer 3.

Posició optimitzada	Geometria
Posició A	
Posició B	

Posició C	
Posició E	
Posició G	
Posició I	

6.3.1.5. Energia relativa del tori al centre de la caixa

S'ha estudiat l'energia relativa de tori en cas que es posicioni al centre de la caixa. L'estructura calculada es va fer mitjançant un càlcul puntual, perquè la funció d'ona del sistema no convergia amb un càlcul d'optimització amb aquesta posició del tori. En tot cas, s'ha calculat l'energia per tenir un valor estimat. L'estructura es mostra a la figura següent (veure Fig. 10).

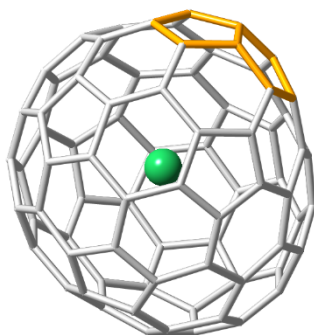


Figura 10. Posició del tori al centre de la caixa de l'isòmer 3.

El valor obtingut han estat d'una E_{rel} (APP1) de $239.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dóna idea sobre la inestabilitat d'aquesta posició en comparació a les energies relatives estudiades fins ara.

6.3.2. Estudi computacional de l'isòmer 30

En aquest apartat s'estudia amb profunditat l'isòmer 30. Seguint el mateix protocol que en l'isòmer 3, s'estudien diferents posicions del tori dins la caixa i les seves energies corresponents. També la interacció entre el tori i el motiu mitjançant diagrames d'orbitals moleculars i la contribució percentual del tori en els orbitals moleculars frontera.

Mitjançant el MEP i les càrregues atòmiques de Bader s'observarà també on es situa la densitat electrònica a l'EMF, entre altres.

6.3.2.1. Diagrama de Schlegel i posicions del tori

Per estudiar diferents posicions del tori dins la caixa de l'isòmer 30, s'han assignat diferents posicions. De la mateixa manera que en l'isòmer 3, l'isòmer 30 és C_1 i s'han escollit les següents per optimitzar: A, B, C, D, E, F, G, H, I i J. Han estat escollides generalment a atzar, tant en zones properes al pentalè, com en zones més allunyades (on per exemple, al voltant hi hagués algun motiu).

En el següent diagrama de Schlegel (veure Fig. 11) es poden apreciar les posicions inicials (esmentades anteriorment) i les posicions optimitzades, que són: A, ***, *, ** i I.

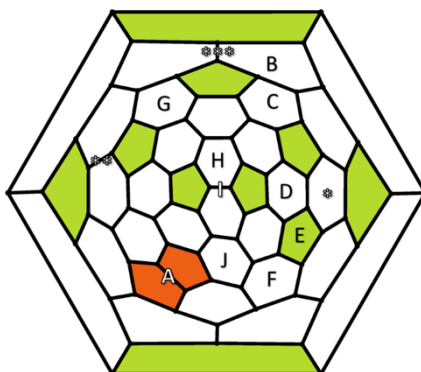
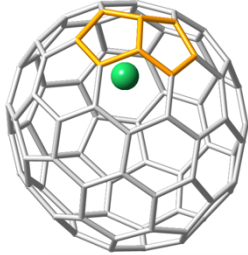
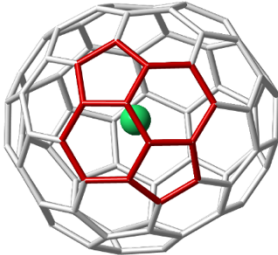
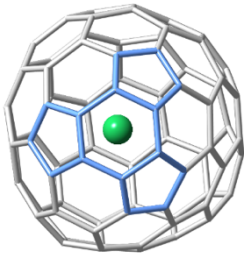
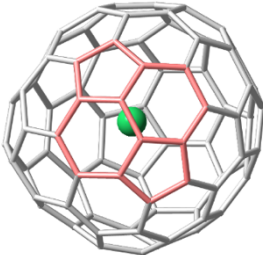
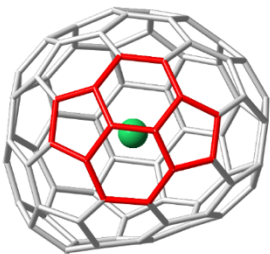


Figura 11. Diagrama de Schlegel amb les posicions inicials i optimitzades del tori dins la caixa de l'isòmer 30. En verd s'indiquen els pentàgons i en taronja el pentalè.

6.3.2.2. Energies relatives i geometria

S'han obtingut les següents geometries optimitzades amb les seves respectives energies relatives en funció de l'isòmer 30 més estable (veure Taula 12).

Taula 12. Posicions inicials i optimitzades del tori dins de l'isòmer 30. Cada motiu diferent de la caixa està pintat d'un color (en taronja: el pentalè; en blau el "Sumanene"; en vermell el piracilè; i en lila un altre motiu. Aquelles unitats que estan pintades d'un mateix color però de diferent intensitat, simbolitza que els àtoms de carboni són diferents.

Posició Schlegel	Posició optimitzada	Geometria	Erel APP1 (kcal·mol ⁻¹)
<i>A i J</i>	<i>A</i>		0.0
<i>B i C</i>	***		7.3
<i>D, E i F</i>	*		5.7
<i>G</i>	**		6.8
<i>H i l</i>	<i>l</i>		29.8

S'observa que les posicions inicials *A i J*, s'han optimitzats a la posició *A*. Aquesta és la més estable de totes on el tori està col·locat a prop del pentalè.

Les posicions inicials *B, C, G, H i l* convergeixen a motius de piracilè. La posició optimitzada per *B i C* és ***, i té una E_{rel} (APP1) de 26.8 i 7.3 kcal·mol⁻¹. La posició optimitzada per *G* és ** i és la més estable de tots els piracilens. Té una E_{rel} (APP1) de 6.8 kcal·mol⁻¹. Les posicions *H i l*

optimitzen a la posició *I*, la qual, té una E_{rel} (APP1) 29.8 kcal·mol⁻¹. Resulta la posició optimitzada menys estable de totes.

Per últim, les posicions inicials *D*, *E* i *F* s'optimitzen a la posició *, que correspon a un motiu de *Sumanene*. Té una E_{rel} de 5.7 kcal·mol⁻¹.

6.3.2.3. Transferència electrònica: interacció entre fragments

S'ha calculat el diagrama d'orbitals moleculars de l'isòmer 30 amb el tori en la posició propera al pentalè. De la mateixa manera que per l'isòmer 3, s'observa que els orbitals atòmics del tori només interaccionen amb els orbitals virtuals i no amb els electrons de la caixa, i això indica que no hi ha interacció entre el tori i la caixa i que per tant, la interacció és força iònica.

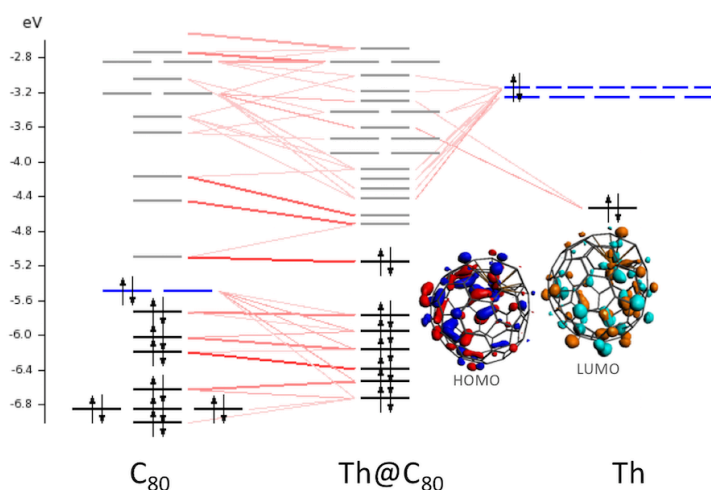


Figura 12. Diagrama d'orbitals moleculars frontera de l'isòmer 30 amb el tori a prop del pentalè.

L' *HOMO-LUMO gap* és de 0.435 eV. Es verifica la transferència de 4 electrons del tori a la caixa.

S'ha estudiat també la contribució percentual del tori en els orbitals moleculars frontera i d'altres també més interns. La major contribució del tori es dona en el LUMO+1, tal i com es pot observar en la Taula 13. En l'HOMO hi ha una contribució del 2.05 %.

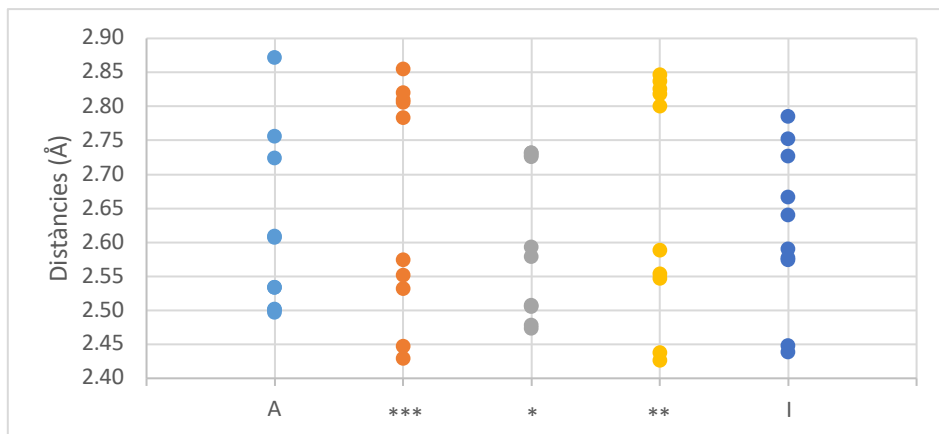
Taula 13. Contribució percentual de l'àtom de tori en els orbitals moleculars frontera de l'isòmer 30 amb el tori en posició A.

Orbital molecular	Contribució Th (%)	Tipus d'orbital
HOMO-6	-	-
HOMO-5	-	-
HOMO-4	-	-
HOMO-3	1.33	f (x)
HOMO-2	-	-
HOMO-1	-	-
HOMO	2.05	f (z2x)
LUMO	4.14	f (z2x)
	3.09	f (y)
	1.30	f (xyz)
	1.20	f (x)

LUMO+1	5.25	f (z2y)
	3.70	f (xyz)
	1.81	f (y)
	1.34	d (yz)

6.3.2.4. Posició del Th dins la caixa

Les posicions optimitzades del tori dins la caixa són: A, ***, *, ** i /. S'han estudiat, igual que per l'isòmer 3, el rang de distàncies que compren cada posició optimitzada en el motiu que es troben.



Gràfic 5. Distàncies de cada posició optimitzada de l'isòmer 30.

S'observa que les distàncies del tori amb els seus respectius motius són al voltant de 2.6 Å. La distància més petita es troba en la posició ** sent de 2.427 Å. La distància més gran és la trobada en la posició A de 2.873 Å.

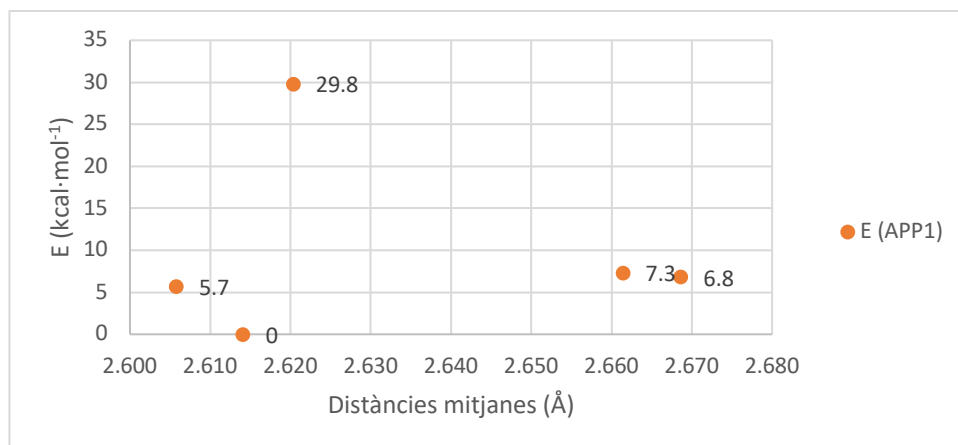
S'estudien les distàncies mitjanes de cada posició i es fa una representació en funció de l'energia de la mateixa manera que s'ha fet per l'isòmer 3.

Els valors obtinguts són els que es mostren a la Taula 14.

Taula 14. Distàncies mitjanes i energies relatives de les posicions optimitzades de l'isòmer 30.

Posicions optimitzades	A	***	*	**	/
Distància mitjana (Å)	2.614	2.661	2.606	2.669	2.620
E (APP1) (kcal·mol ⁻¹)	0	7.3	5.7	6.8	29.8

i la seva representació gràfica és el Gràfic 6.



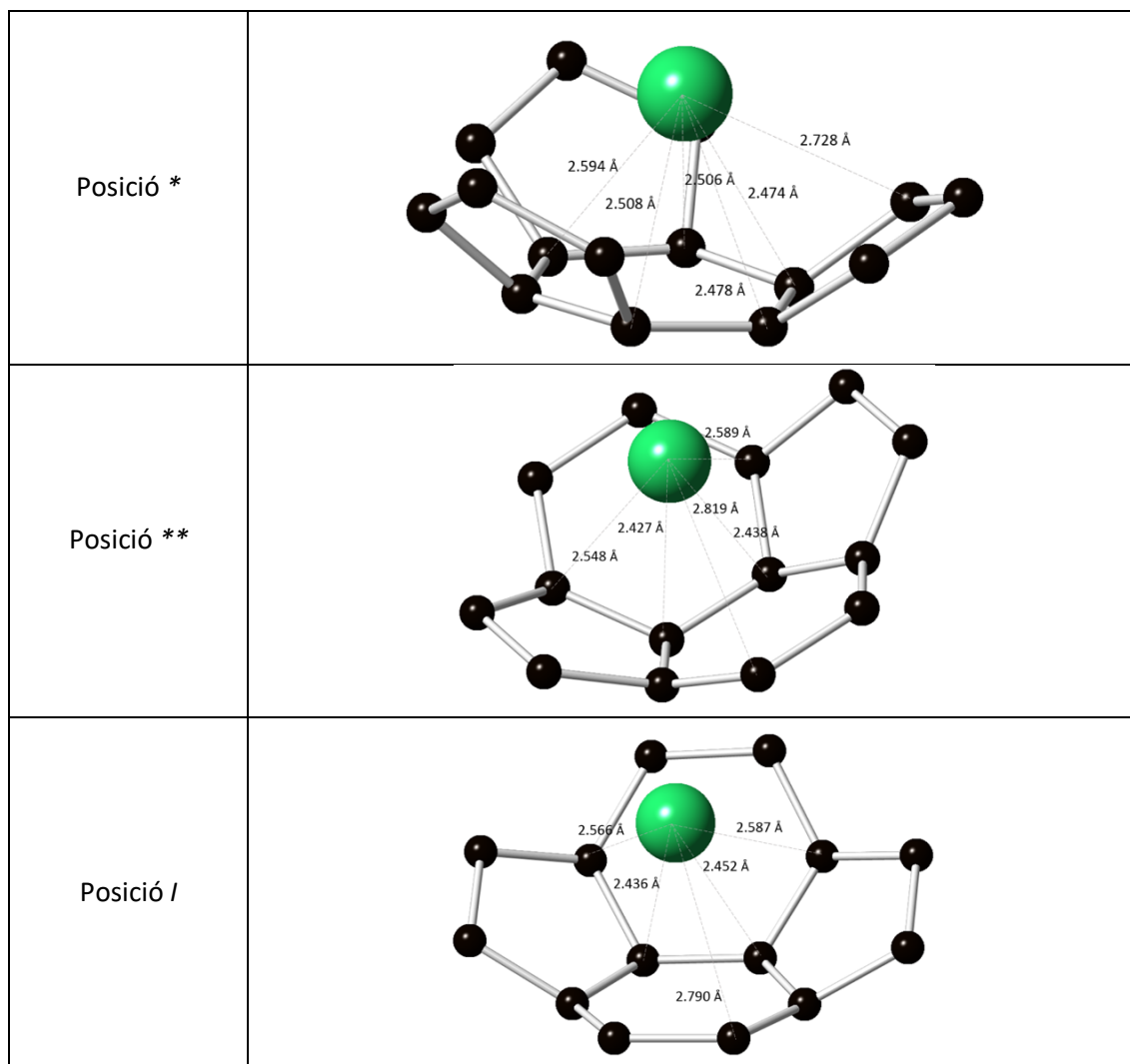
Gràfic 6. Energia relatives i distàncies mitjanes de cada posició optimitzada.

S'observa que tant a distàncies mitjanes baixes com altes els valors d'energia varien sense mostrar una clara tendència.

A la taula següent (veure Taula 15), es pot observar distàncies significatives de cada posició optimitzada.

Taula 15. Distàncies del tori respecte els diferents motius de l'isòmer 30.

Posició del tori corresponent al diagrama de Schlegel	Geometria
Posició A	
Posició ***	



6.3.2.5. Energia relativa del tori al centre de de la caixa

S'ha estudiat l'energia relativa de tori en cas que es posicioni al centre de la caixa. L'estructura calculada es va fer mitjançant un càlcul puntual, perquè la funció d'ona del sistema no convergia amb un càlcul d'optimització amb aquesta posició del tori. En tot cas, s'ha calculat l'energia per tenir un valor estimat. L'estructura s'observa en la Figura 13.

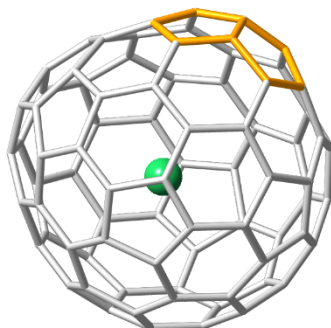


Figura 13. Posició del tori al centre de la caixa de l'isòmer 30.

L'EMF amb el tori al centre de la caixa té una E_{rel} (APP1) de $618.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tanmateix que per l'isòmer 3, és una posició relativament inestable.

6.3.3. Comparació general dels dos isòmers d'interès

L'isòmer 3 i l'isòmer 30 que, corresponen a $\text{Th}@C_1(28324)-C_{80}$ i $\text{Th}@C_1(31876)-C_{80}$, tenen els dos com a motiu més estable el pentalè. Els altres motius tenen distàncies mitjanes de 2.6 Å.

Pel que fa a la interacció del tori amb el pentalè de la caixa, en ambdós casos es mostra un comportament iònic donat a que els electrons de l'orbital atòmic del tori no interaccionen amb els orbitals moleculars que els electrons de la caixa interaccionen. L'*HOMO-LUMO gap* per l'isòmer 3 és de 1.51 eV i el de l'isòmer 30 és de 0.435 eV.

En l'estudi de l'energia en funció de les distàncies mitjanes, per l'isòmer 3 s'observa que els isòmers de major energia relativa tenen una major distància mitjana, però la relació no és lineal, donat que els isòmers amb una menor distància mitjana no tenen una menor energia relativa i per tant no es dóna una relació lineal. Pel que fa a l'isòmer 30, no s'observa una relació lineal ni a distàncies mitjanes baixes ni altes.

Pel que fa les càrregues de Bader, s'han calculat les càrregues de Bader de la caixa neutra sense tori encapsulat i les càrregues de Bader de la caixa amb tori encapsulat i en la posició A.

S'observa un canvi de càrrega en la majoria d'àtoms que constitueixen i envolten el pentalè, quan es coordina el tori al motiu de la caixa. En aquest, es dóna la major concentració de càrrega. Això és degut a que els pentàgons són estructures favorables per sostenir la càrrega negativa.¹⁶

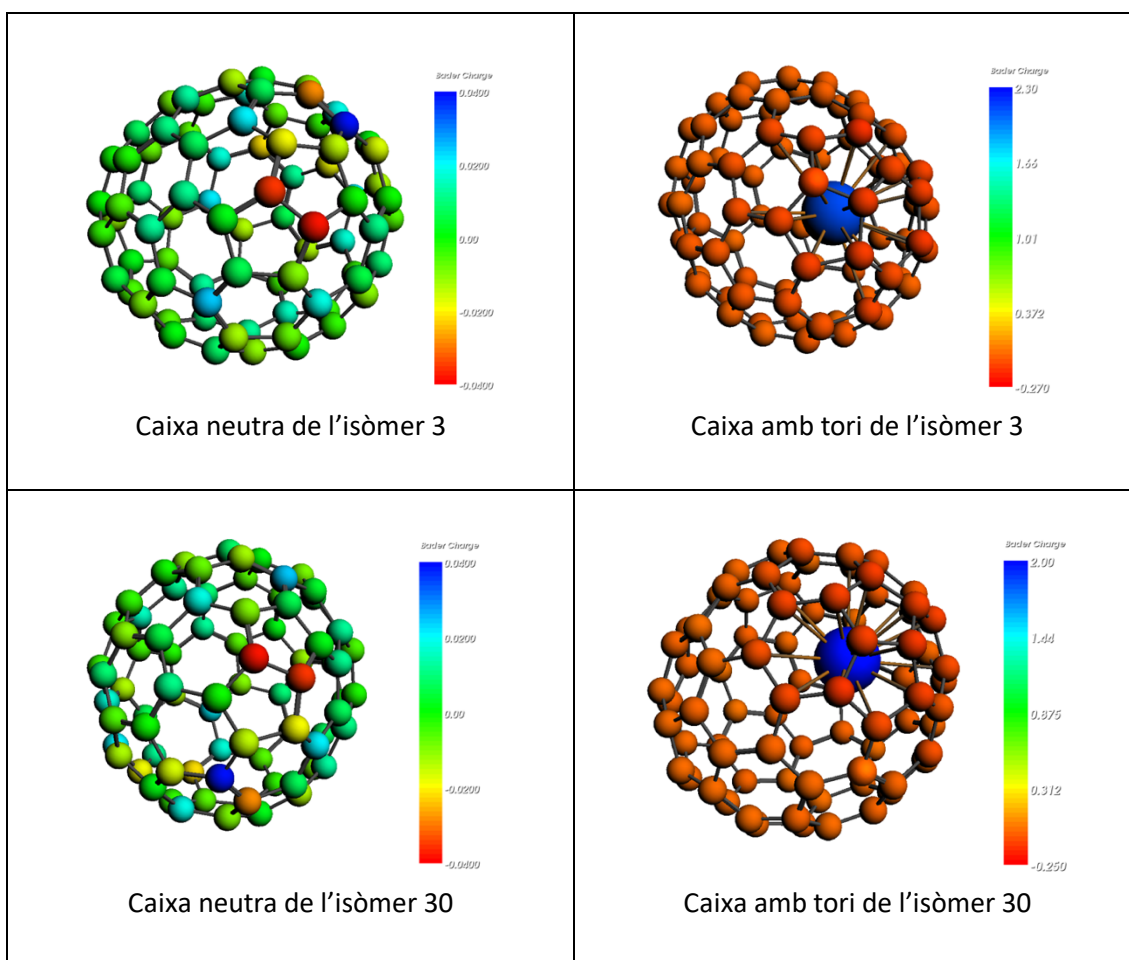


Figura 14. Representació gràfica de les càrregues de Bader abans i després d'encapsular el tori per l'isòmer 3 i 30.

També s'ha estudiat la disposició de la densitat electrònica dels dos isòmers amb tori encapsulat per observar alguna diferència. S'ha calculat el MEP per cadascuna de les geometries.

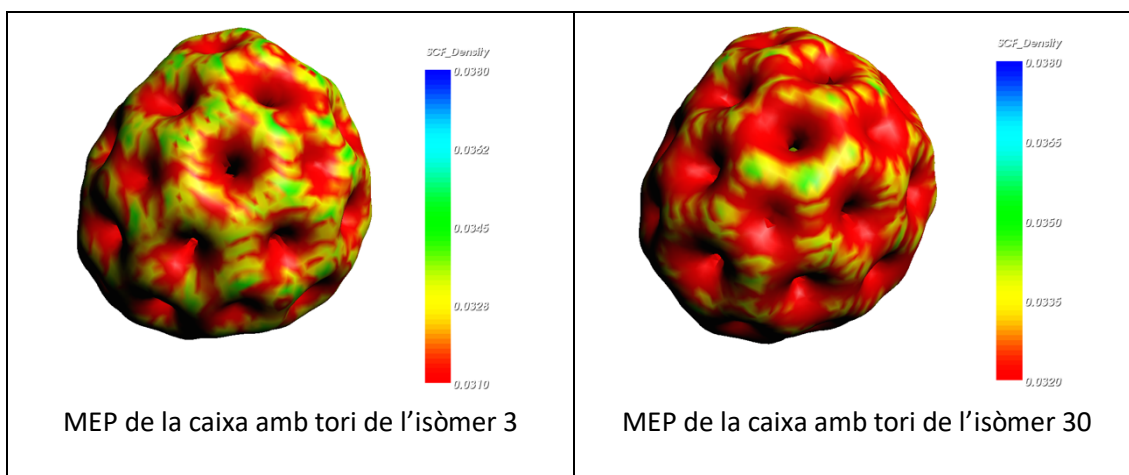


Figura 15. Representació gràfica del MEP amb el tori ja encapsulat en l'isòmer 3 i 30. El pentalè es situa a la part superior en ambdós estructures.

S'observa que l'isòmer 3 té una major deslocalització de la densitat electrònica al llarg de la caixa, ja que té les zones de color vermell més repartides i menys concentrades en comparació a l'isòmer 30.

Per últim, la posició del centre a la caixa és desfavorable per ambdós isòmers donat que tenen una energia relativa alta en comparació als motius més estables.

6.4. Comparació del Th@C₈₀ amb Th@C₇₆

Es comparen les interaccions del tori amb la caixa entre els dos Th-EMFs, donat que en una recent publicació¹⁰ es conclou que la interacció del Th@C₇₆ és fortament covalent.

Primerament, es calcula el diagrama d'orbitals moleculars per cada EMF.

En el cas del Th@C₈₀, es considera l'isòmer més estable i per tant l'isòmer 3. El seu diagrama d'orbitals moleculars es troba a l'apartat 6.3.1.3. Transferència electrònica, i destaca el seu *HOMO-LUMO gap* de 1.051 eV.

Per l'EMF de Th@C₇₆, el diagrama d'orbitals moleculars s'ha calculat i és el següent.

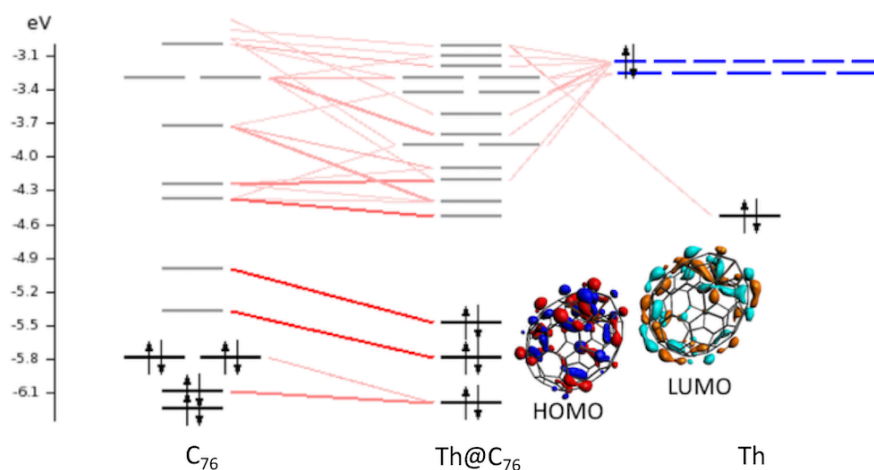


Figura 16. Diagrama d'orbitals moleculars de l'EMF Th@C₇₆.

L'HOMO té una energia de -5.479 eV i el LUMO de -4.523 eV, donant lloc a un *HOMO-LUMO gap* de 0.956 eV. En el diagrama s'observa una interacció de caràcter iònic, ja que no hi ha interacció entre els electrons del tori amb els orbitals moleculars ocupats.

La contribució percentual del tori en els orbitals moleculars frontera d'aquest EMF és la que es mostra en la Taula 16.

Taula 16. Contribució percentual del tori en els orbitals moleculars frontera en l'EMF Th@C₇₆.

	Contribució Tori (%)	Tipus orbital
HOMO -1	1.78	f (xyz)
HOMO	2.07	f (xyz)
	1.34	f (z2x)
LUMO	5.79	f (z3)
	5.40	f (z)
	4.99	f (z2x)
LUMO+1	7.43	f (x)
	2.65	f (z)
	2.19	f (xyz)

Mitjançant el mètode computacional utilitzat en aquest treball no confirmem l'afirmació donada en publicació anteriorment esmentada donat que en les nostres condicions de treball s'observa una interacció de caràcter iònic i no pas covalent.

7. Conclusions

En aquest treball, s'ha tractat de determinar les propietats estructurals i electròniques d'EMFS de Th de fórmula $\text{Th}@C_{80}$.

S'han estudiat principalment els 5 isòmers APP1 més estables de la caixa C_{80} . D'aquests 5 isòmers s'ha estudiat amb més detall l'isòmer 3 i l'isòmer 30, dels quals, s'han trobat diferents posicions optimitzades on el tori queda posicionat. El motiu més estable trobat és el pentalè.

Analitzant els resultats computacionals, el millor candidat per encapsular Th és l'isòmer 3 donat que és l'APP1 més estable dels calculats. A favor, els càlculs realitzats en el treball estan d'acord amb la troballa experimental.

Les distàncies del tori amb els carboni que constitueixen el motiu han resultat en tots aproximadament de 2.6 Å. La distància més petita trobada del tori amb un carboni de la caixa ha estat de 2.424, en l'isòmer 3 amb el tori coordinat al pentalè. La distància més gran ha estat la de 2.873 Å, trobada en l'isòmer 30 amb el tori coordinat al pentalè. S'ha trobat que per l'isòmer 3 hi ha 10 distàncies Th-pentalè de les 10 calculades menors a 2.7 Å. En canvi, per l'isòmer 30 són 7.

No s'ha trobat cap relació lineal entre les energies relatives dels isòmers amb les seves distàncies mitjanes (de tori respecte els carbonis del motiu).

La interacció del tori amb la caixa no és clarament covalent, sinó que presenta un comportament iònic; segons el mètode computacional emprat. S'ha observat que els electrons de valència del tori i els electrons de valència de la caixa no interaccionen entre si en els orbitals moleculars del sistema.

Per posteriors estudis en aquest, seria interessant estudiar:

- Si existeix alguna relació entre la energia relativa d'una posició determinada de l'EMF de tori amb algun altre paràmetre a part de les distàncies, tal com les càrregues dels àtoms que constitueixen el motiu o només les distàncies menors a una distància llindar que es considerés suficientment propera.
- Si el metall és capaç de coordinar-se en APP2, tot i que l'energia relativa fos superior a la coordinació en APP1.
- Si la interacció Th-caixa és tan covalent com s'esmenta en les publicacions esmentades.
- Si aquests compostos arriben a un major nombre d'aplicacions i, si es desenvolupa encara més, l'aplicació dels EMFs en el camp de la medicina.

This work has been mainly focused on determining the structural and electronic Th-EMFs properties of $\text{Th}@C_{80}$ formula.

The lowest-energy APP1 isomers of C_{80} have been studied. But we have focused on two of them, isomer 3 and 30. Different positions of Th inside the C_{80} cage have been analyzed. In general, the most stable position of Th is when it is next to pentalene motif.

The best candidate to encapsulate Th is isomer 3 because it is in very good agreement with the experimental results, it is lowest-energy APP1 calculated and it is the one with highest HOMO-LUMO gap computed.

Lowest distance has been found in isomer 3 that is around 2.424 Å, meanwhile higher one has been found in isomer 30, 2.873 Å.

Lineal relation has not been found between relative energy and average distances of each side.

Th-cage interaction is not totally covalent. In fact, it has been found it is ionic. Thorium valence electrons and cage's ones do not interact with.

Some goals of study in future could be:

- To look out a relation between relative energy of a determined side with different parameters like side atoms charges or lower distances than a considered value.*
- To look out if Th-APP2 cage coordination could be possible, although it would be higher energetically.*
- To demonstrate with different computational methods covalency or ionic behavior of Th-cage interaction.*
- To investigate new EMFs applications and not to stop developing medical ones.*

8. Bibliografía

- ¹ Rodríguez-Forteza, A.; Irle, S.; Poblet, J. M. Fullerenes: Formation, Stability, and Reactivity. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1* (3), 350–367.
- ² Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162–163.
- ³ Fowler, P.W.; Manolopoulos, D.E. An Atlas of Fullerenes. Dover, 2006, 15-17.
- ⁴ Shinohara, H.; Tagmatarchis, N. Endohedral Metallofullerenes: Fullerenes with Metal Inside. *Endohedral Met. Fullerenes with Met. Insid.* **2006**, 2-3.
- ⁵ Cardin, D. and Smith, P. J. (2001), Fullerenes: chemistry, physics and technology Karl M. Kadish and Rodney S. Ruoff (eds) John Wiley & Sons Inc., New York, 2000 ix, 359.
- ⁶ Shinohara, H.; Tagmatarchis, N. Endohedral Metallofullerenes: Fullerenes with Metal Inside. *Endohedral Met. Fullerenes with Met. Insid.* **2006**, 80.
- ⁷ Wang, Y.; Morales-Martínez, R.; Zhang, X.; Yang, W.; Wang, Y.; Rodríguez-Forteza, A.; Poblet, J. M.; Feng, L.; Wang, S.; Chen, N. Unique Four-Electron Metal-to-Cage Charge Transfer of Th to a C₈₂ Fullerene Cage: Complete Structural Characterization of Th@C_{3v}(8)-C₈₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (14), 5110–5116.
- ⁸ Cai, W.; Morales-Martínez, R.; Zhang, X.; Najera, D.; Romero, E. L.; Metta-Magaña, A.; Rodríguez-Forteza, A.; Fortier, S.; Chen, N.; Poblet, J. M.; et al. Single Crystal Structures and Theoretical Calculations of Uranium Endohedral Metallofullerenes (U@C_{2n}, 2n = 74, 82) Show Cage Isomer Dependent Oxidation States for U. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (8), 5282–5290.
- ⁹ Shultz, M. D.; Duchamp, J. C.; Wilson, J. D.; Shu, C. Y.; Ge, J.; Zhang, J.; Gibson, H. W.; Fillmore, H. L.; Hirsch, J. I.; Dorn, H. C.; Fatouros, Panos P.. Encapsulation of a Radiolabeled Cluster inside a Fullerene Cage, 177LuLu(3-x) N@C₈₀: An Interleukin-13-Conjugated Radiolabeled Metallofullerene Platform. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (14), 4980–4981.
- ¹⁰ Diener, M. D.; Alford, J. M.; Kennel, S. J.; Mirzadeh, S. 212 Pb@C₆₀ and Its Water-Soluble Derivatives: Synthesis, Stability, and Suitability for Radioimmunotherapy. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (16), 5131–5138.
- ¹¹ Zhao, P.; Zhao, X.; Ehara, M. Theoretical Insights into Monometallofullerene Th@C₇₆: Strong Covalent Interaction between Thorium and the Carbon Cage. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (6), 2961–2964.
- ¹² Hachiya, M.; Nikawa, H.; Mizorogi, N.; Tsuchiya, T.; Lu, X.; Akasaka, T. Exceptional Chemical Properties of Sc@C_{2v}(9)-C₈₂ Probed with Adamantylidene Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15550–15555.

¹³ Iida, S.; et al. Structure and Electronic Properties of Dy@C82 Studied by UV-vis Absorption, X-Ray Powder Diffraction and Xafs. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 338, 21–28.

¹⁴ Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, 2006, 254-255.

¹⁵ Kaminský, J.; Vícha, J.; Bouř, P.; Straka, M. Properties of the Only Thorium Fullerene, Th@C84, Uncovered. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121 (16), 3128–3135.

¹⁶ Olmstead, M. M.; Lee, H. M.; Duchamp, J. C.; Stevenson, S.; Marciu, D.; Dorn, H. C.; Balch, A. L. *Zuschriften*. **2003**, 1998–2001.

