

Artigo

Estudo Experimental e Teórico da Interação do N-2-(4-Amino-1,6-Dihidro-1-Metil-5-Nitroso-6-Oxopirimidinil)-Tris-(2-Aminoetil) Amina com Nanotubo de Carbono

Feitosa, M. S.; Oliveira, D. A. B.;* Garzón, R. D. L; Salido, M. L. G.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (2), 549-558. Data de publicação na Web: 14 de abril de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Experimental and Theoretical Study of the Interaction of N-2-(4-Amine-1.6-Dihydro-1-Methyl-5-Nitroso-6-Oxopirimidinil) Tris-(2-Aminoethyl) Amine with Carbon Nanotube**

Abstract: The adsorption of the N-2-(4-Amine-1,6-dihydro-1-methyl-5-nitroso 6-oxopirimidinil)-tris-(2-aminoethyl) amine (AMNTRENH) over the carbon nanotube surface was studied in two different pH values. AMNTRENH was characterized through Langmuir isotherms for adsorption and dissociation. Electronic structure calculations of the interaction between the nanotube and AMNTRENH were carried out using several DFT functionals, including B3LYP, B97XD, B3PW91 and the semi-empirical method PM6.

Keywords: Molecular receptor; AMNTRENH; DFT (Density Functional Theory).

Resumo

A adsorção de N-2-(4-amino-1,6-dihidro-1-metil-5-nitroso-6-oxopirimidinil)-tris-(2-aminoetil) amina (AMNTRENH) sobre a superfície de nanotubos de carbono foi estudada em dois diferentes valores de pH. AMNTRENH foi caracterizada através de isothermas de Langmuir para a adsorção e dissociação. Cálculos de estrutura eletrônica da interação entre o nanotubo com AMNTRENH foram realizados usando vários funcionais, incluindo B3LYP, B97XD, B3PW91 e o método semi-empírico PM6.

Palavras-chave: Receptor molecular; AMNTRENH; DFT (Teoria do Funcional de Densidade).

* Universidade Federal do Tocantins, Campus Araguaína, R. Paraguai, s/n, Setor Cimba, CEP 77838-824, Araguaína-TO, Brasil.

✉ danielaugustochem@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160041](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160041)

Estudo Experimental e Teórico da Interação do N-2-(4-Amino-1,6-Dihidro-1-Metil-5-Nitroso-6-Oxopirimidinil)-Tris-(2-Aminoetil) Amina com Nanotubo de Carbono

Maiko S. Feitosa,^a Daniel Augusto B. de Oliveira,^{a,*} Rafael Dionisio López-Garzón,^b Maria L. Godino-Salido^b

^a Universidade Federal do Tocantins, Campus Araguaína, R. Paraguai, s/n, Setor Cimba, CEP 77838-824, Araguaína-TO, Brasil.

^b Universidade de Jaén, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Paraje Las Lagunillas, 23071, Jaén, Andalucía, Espanha.

* danielaugustochem@yahoo.com.br

Recebido em 14 de abril de 2016. Aceito para publicação em 14 de abril de 2016

1. Introdução
2. Metodologia
3. Resultados e Discussão
 - 3.1. Experimental
 - 3.2. Teórico
4. Conclusões

1. Introdução

Nanotubos de carbono são materiais cilíndricos feitos de átomos de carbono em hibridização sp^2 , ligados em uma estrutura de ressonância, cujas medidas são da ordem de nanômetros. Em geral existem dois tipos de nanotubos, aqueles com uma única parede cilíndrica de carbono e aqueles com vários cilindros concêntricos.

Os nanotubos de carbono têm encontrado ampla aplicação tecnológica em diversos ramos da ciência. Na literatura científica corrente verifica-se o uso desse material como eletrodo modificado,¹

supercapacitores,² baterias de lítio,³ adsorção de inseticidas com potencial contaminante do solo,⁴ biosensores,⁴ células fotovoltaicas,⁵ nanofiltros,⁶ removedor de contaminantes do solo,⁷ além de apresentar propriedades ópticas.⁸

Em geral, as aplicações providas pelos nanotubos estão associadas à funcionalização do mesmo que se dá após adsorções físicas ou químicas sobre a superfície do nanotubo. Diversas propriedades podem ser obtidas mediante a funcionalização, como o uso de epóxido para o melhoramento da termo-resistência e resistividade química⁹ e o transporte de medicamentos.^{10,11}

Diversos estudos de funcionalização de

nanotubos, através da adsorção de receptores aromáticos, úteis para complexar metais de forma seletiva, têm sido realizados com objetivo de obter materiais adsorventes de íons e catalisadores híbridos.¹²

A associação do nanotubo com receptores específicos, mediante adsorção, permite estender ainda a aplicação desta molécula à construção de dispositivos com propriedades catalíticas, redox e fotovoltaicas.¹³

Funcionalizações com receptores aromáticos foram realizadas mediante a adsorção da molécula N-2-(4-amino-1,6-dihidro-1-metil-5-nitroso-6-oxopirimidinil)-tris-(2-aminoetil) amina (AMNTRENH), em um nanotubo de carbono de parede simples (SWNT). Os resultados da adsorção foram comparados com aqueles obtidos para a adsorção em carbono ativado,⁸ demonstrando vantagens quanto à superfície a ser usada para adsorção.

A fim de obter uma descrição molecular da adsorção, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para a obtenção de distâncias de ligação e interação, baseando-se nos modelos previstos para a adsorção em carbono ativado.¹⁴ Para este fim, foi avaliada a adequação do método computacional ao problema, destacando-se a viabilidade do uso do método semi-empírico PM6 para a descrição de interações que envolvem forças de dispersão. Os cálculos demonstraram que a interação π -stacking entre o AMNTRENH e o nanotubo de parede simples ocorre sobre a forma "off-set" com disposição molecular semelhantes àquelas encontradas para a adsorção em carbono ativado.¹⁴ O conjunto destes resultados serve como ponto de partida para a preparação de sistemas catalíticos híbridos, de complexos metálicos, com geometria adequada, coordenados ao AMNTRENH adsorvido na superfície de nanotubos.

2. Metodologia

Procedeu-se inicialmente com a síntese do

receptor molecular AMNTRENH, seguindo-se o procedimento e a rota sintética já descritos na literatura,⁹ obtendo-se ao final da síntese um sólido de cor rosa que foi separado por filtração em placa porosa, o qual foi lavado com metanol, com posterior secagem a vácuo do material.

Para a obtenção das isotermas de adsorção do ligante AMNTRENH sobre o nanotubo de carbono, procedeu-se da seguinte forma: Tomou-se 10 frascos de plástico inerte de 100 mL com adsorventes e adsorvatos, aos quais foram adicionadas quantidades previamente pesadas de 0,0250 g de nanotubo de carbono. A partir de uma dissolução mãe do receptor em solução aquosa de AMNTRENH com concentração de $1,3 \times 10^{-3}$ M, pH = 7, foram adicionadas quantidades variáveis desta a cada um dos frascos que continham o nanotubo de carbono, completando depois o volume a 25 mL com água isenta de CO₂, de pH = 6,9. As amostras foram mantidas em um agitador orbital termostatizado a $25 \pm 0,1$ °C durante 3 dias até se atingir o equilíbrio.

As concentrações das diferentes dissoluções, uma vez alcançado o tempo de equilíbrio, foram determinadas por espectroscopia UV, medindo a absorbância a 302,3 nm no ponto isobéstico. Os espectros de absorção na região UV (200-400) foram registrados em um espectrofotômetro da marca PERKIN-ELMER modelo lambda 25, localizado nos laboratórios de pesquisa do departamento de Química Inorgânica e Orgânica da Universidade de Jaén.¹⁶ Em todos os casos foram utilizadas células espectrofotométricas de quartzo de 1 cm de espessura.

Para medir de forma exata a concentração de AMNTRENH em dissolução aquosa nos experimentos realizados, tanto quanto para estudar sua adsorção sobre nanotubos de parede simples SWNT, bem como a dessorção de materiais nanotubo/AMNTRENH, foram realizadas medidas da absorbância de longitude de onda em 303,2 nm. Estas medidas permitiram calcular as concentrações iniciais e de equilíbrio do receptor nos experimentos

mencionados, mediante a utilização da correspondente reta padrão.

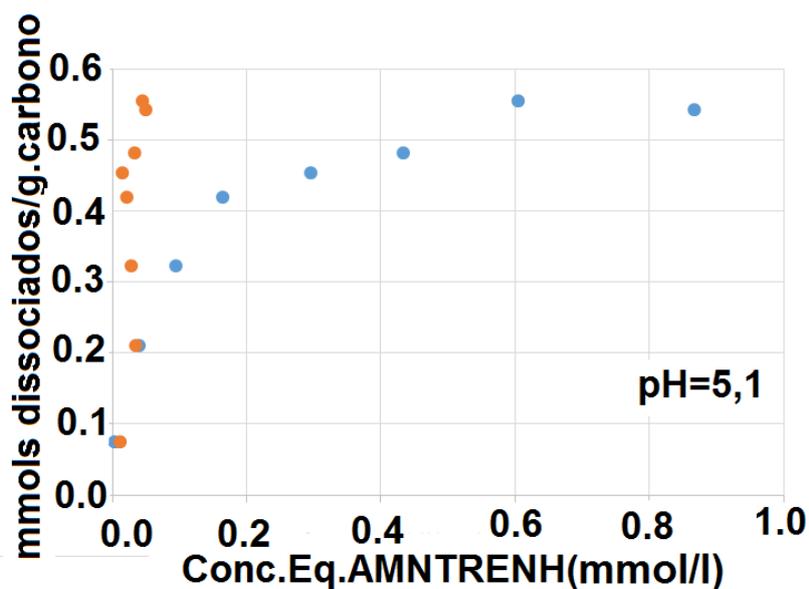
O nanotubo de carbono de parede simples, com diâmetro de 13 Å e comprimento de 25 Å, foi construído utilizando o programa AVOGADRO¹⁸ e a função “nanotube builder”. A molécula de AMNTRENH, foi otimizada previamente no vácuo utilizando os funcionais B3PW91,¹⁷ B3LYP,¹⁸ B97XD¹⁹ com a função de base 6-31G, e o método PM6.²² Após esta etapa a molécula AMNTRENH foi adsorvida sobre o nanotubo a uma distância de 4.4 Å em relação ao nitrogênio do anel de pirimidina e 9.0 Å em relação à poliamina. Para cada aproximação teórica foram gerados complexos ligante/nanotubos, os quais foram otimizados buscando uma estrutura de

equilíbrio. No intuito de verificar qual modelo é mais realístico, foram comparadas as distâncias π -stacking dos mesmos com aquelas conhecidas na literatura.²¹ Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o programa Gaussian 2009.²¹

3. Resultados e Discussão

3.1. Experimental

Os resultados da adsorção do AMNTRENH sobre a superfície de nanotubo de carbono são mostradas abaixo na Figura 1.



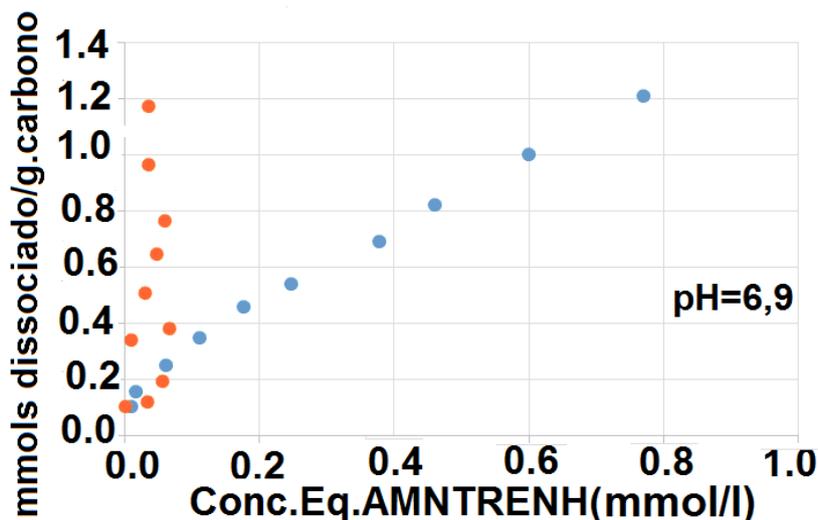


Figura 1. Isothermas de adsorção (azul) e de dessorção(laranja) do composto AMNTRENH sobre NT a diferentes valores de pH

A forma das isothermas anteriores corresponde à do grupo L (Langmuir) da classificação de Giles.²³ A equação para o modelo de adsorção de Langmuir que relaciona *m* (quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente), com *Xm*

(capacidade máxima de adsorção do adsorvente em mmol/grama), com *C_{eq}* (concentração de adsorvato no equilíbrio em mmol/L) e com *B*, (constante de Langmuir) pode ser visualizada abaixo na Equação 1.

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{B} X_m C_{eq} + \frac{1}{X_m} \tag{1}$$

Nesse modelo se tem um processo de adsorção onde um mecanismo é dominante sobre outros possíveis, devido ao predomínio de um tipo determinado de sitio ativo, ou seja, um único tipo de função na superfície do adsorvente ou a preferência do adsorvato por estes sítios, que neste caso seriam os centros arênicos da superfície grafênica exposta ao adsorvato.

Baseado no modelo exposto acima, bem como nas variáveis da Equação 1 verifica-se que a dessorção realizada em meio aquoso a 25 °C possui uma porcentagem de AMNTRENH dissolvido extremamente baixa em ambos valores de pH, conforme pode ser verificado na Figura 1 e na Tabela 1.

Tabela 1. Valores dos parâmetros *X_m* e *R²* obtidos por ajuste das isothermas de adsorção de AMNTRENH sobre nanotubo segundo o modelo de Langmuir

pH	5,1	6,9
<i>R²</i>	0,9966	0,9966
<i>X_m</i> (mmol / g adsorvente)	0,5796	0,4013

As capacidades máximas de adsorção normalizadas, por unidade de superfície, de AMNTRENH neste adsorvente e em outros carbonos ativados grafitizados (Merck) com

microporos ($\pm 3\%$ de oxigênio) a valores de pH similares como os deste estudo estão dispostas na Tabela 2.²⁴

Tabela 2. Valores das capacidades máximas de adsorção normalizada de AMNTRENH em diferentes tipos de adsorventes (carbono ativado comerciais Merck) a valores de pH similares

Adsorvente	X_m (mmol / m ²)	
	pH = 4-5	pH = 7
Nanotubo (pH _{pze} = 9,5)	$2,89 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$
Merck (pH _{pze} = 8,3)	$0,60 \times 10^{-3}$	$0,58 \times 10^{-3}$
Merck – N (pH _{pze} = 8,0)	-	$0,86 \times 10^{-3}$

A superfície do nanotubo de carbono utilizado ($200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) é menor do que aquela do carbono ativado, demonstrando desse modo uma relação inversamente proporcional entre a área superficial e a adsorção do AMNTRENH. Esta diferença é explicada pelo fato dos materiais do tipo carbono ativado possuir boa parte da superfície gráfica associada a poros estreitos que são inacessíveis à moléculas de adsorvato.

3.2. Teórico

Os modelos teóricos, inerentes aos cálculos de estrutura eletrônica, partem da premissa que o modo de interação, entre o AMNTRENH e o nanotubo de carbono,

envolve interação π -stacking, entre o anel pirimidínico do receptor e os anéis aromáticos presentes na estrutura do nanotubo. A descrição gráfica do problema pode ser observada na Figura 2.

Comparando-se com dados da literatura, provenientes de sistemas moleculares similares e resultantes de cálculos com correlação eletrônica (MP2)²⁴, verifica-se que somente o funcional B97XD e o método semi-empírico PM6 apresentam distâncias π -stacking com razoável concordância, com os dados obtidos com o método MP2, conforme mostrado na Tabela 3. Quantificando a relação esforço computacional e qualidade da descrição do sistema molecular, destaca-se o método PM6 para futuras abordagens teóricas para a descrição desse tipo de interação.

Tabela 3. Distâncias de ligação entre o anel pirimidínico da poliamina e a parede do nanotubo, onde ocorre a interação π -stacking

Método	PM6	B3LYP	B97XD	B3PW91	MP2
Distância π -stacking	3,31 Å	5,70 Å	3,17 Å	4,40 Å	3,50 Å ²⁴

O tipo de interação obtido pelo método semi-empírico PM6 e o funcional B97XD é do tipo angular, em conformidade com o cálculo utilizado na literatura, para interação entre aminoácidos aromáticos e nanotubos de

parede simples, com estrutura molecular semelhante ao AMNTRENH.²⁴ Para o funcional B3PW91 é verificada uma interação do tipo formato T enquanto para o funcional B3LYP é do tipo paralelo-distorcido. É

observado também na maior parte das geometrias de equilíbrio que a poliamina presente no receptor permanece em uma posição perpendicular ao plano do anel pirimidínico. Somente no modelo descrito pelo método PM6 verifica-se a formação de uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio da poliamina e o oxigênio substituído na

pirimidina. Essa ligação apresenta um comprimento de 2.12 Å.

As energias de interação π -stacking entre o AMNTRENH e o nanotubo de parede simples são descritas na Tabela 4.

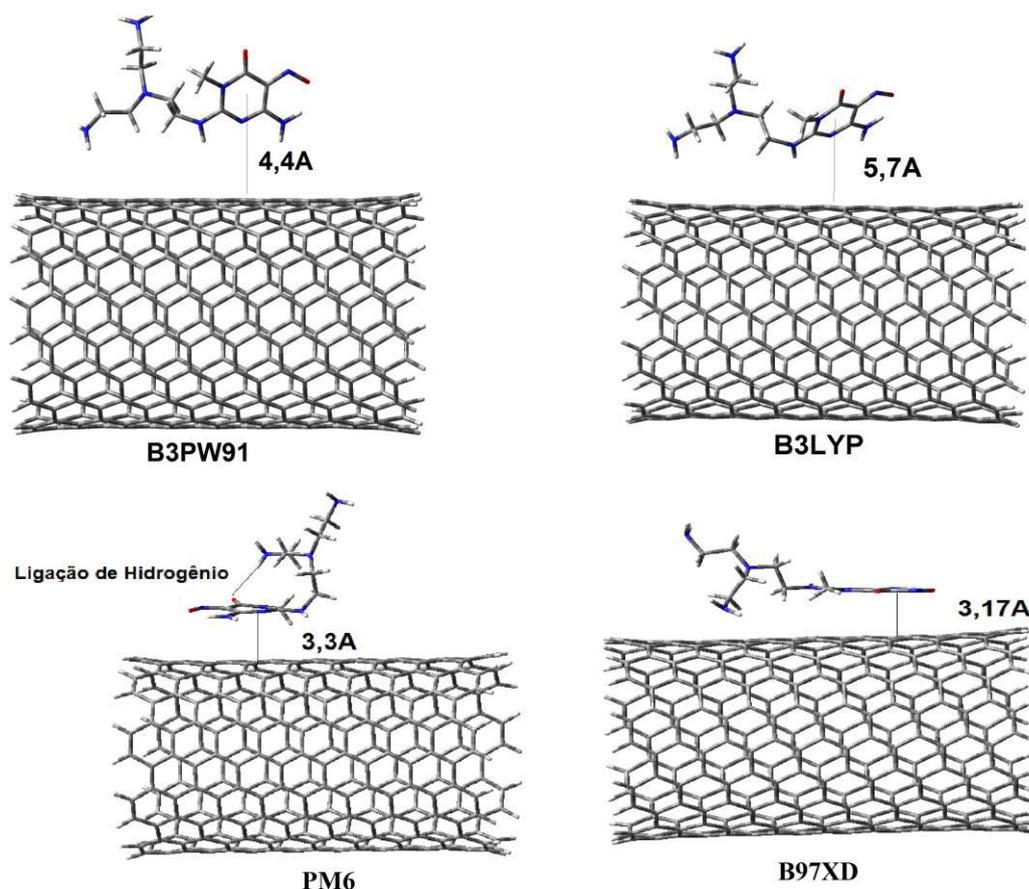


Figura 2. Modo de interação do ligante com o nanotubo a partir da otimização de geometria com diferentes modelos teóricos de cálculos de estrutura eletrônica

Tabela 4. Energias de interação π -stacking com diferentes métodos de cálculo de estrutura eletrônica

Método	Interação π -stacking kcal/mol
B3LYP	-435,46
B3PW91	-1230,63
B97XD	-1302,07
PM6	-724,14

A geometria calculada pelo método B97XD é aquela que apresenta menor energia de interação, seguida daquela calculada com o funcional B3PW91, o método quântico semi-empírico PM6 e o funcional B3LYP. Esse resultado demonstra que a interação do tipo angular é energeticamente favorável em relação às demais obtidas pelos outros funcionais. O método PM6, apesar de não apresentar energia de interação favorável, consegue descrever a geometria do sistema de modo similar ao funcional B97XD.

4. Conclusões

As isotermas de Langmuir mostram a vantagem do uso de nanotubos no que tange a adsorção do AMNTRENH, com o benefício de apresentar maior adsorção por área, quando comparado com materiais de carbono ativado. O aumento da adsorção potencializa a funcionalidade do sistema molecular em estudo para aplicações catalíticas. Essa vantagem se dá pelo fato do carbono ativado apresentar poros estreitos inacessíveis ao adsorvato quando comparados com os nanotubos.

Em relação aos modelos teóricos, verifica-se que a interação π -stacking se dá sobre o modelo angular para o método semi-empírico PM6 e o funcional B97XD em concordância com moléculas de aminoácido com estruturas semelhantes ao adsorvato estudado no presente trabalho. Para os demais funcionais é observado a forma do tipo T para o funcional B3PW91, e paralela distorcida para o funcional B3LYP.

Ressalta-se ainda que a poliamina do receptor permanece perpendicular ao plano do anel pirimidínico, com exceção do método PM6 que apresentou a formação de uma ligação de hidrogênio entre a poliamina e a hidroxila ligada ao anel pirimidínico. Os resultados de distância de ligação do tipo π -stacking obtidos com os funcionais que contém termos para a correção da correlação

apresentam resultados próximos ao método MP2, com a vantagem de serem computacionalmente mais baratos. O método semi-empírico PM6 consegue reproduzir os resultados obtidos com os funcionais que contém termos para a correção da correlação.

Referências Bibliográficas

- ¹ Yu, Y.; Jia, M.; Tian, H. The fabrication of silver ion implantation-modified electrode and its application in electrocatalytic oxidation of formaldehyde. *Journal of Power Sources* **2014**, *267*, 123. [CrossRef]
- ² Su, Y.; Zhitomirsky, I. Hybrid MnO₂/carbon nanotube-VN/carbon nanotube supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2014**, *267*, 235. [CrossRef]
- ³ Liang, B.; Liu, Y.; Xu, Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *267*, 469. [CrossRef]
- ⁴ Zare, E. N.; Lakouraj, M. M.; Baghayeri, M. Electro-Magnetic Polyfuran/Fe₃O₄ Nanocomposite: Synthesis, Characterization, Antioxidant Activity, and Its Application as a Biosensor. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **2015**, *64*, 175. [CrossRef]
- ⁵ Baro, M.; Vijayan, C.; Ramaprabhu, S. pH responsive release of doxorubicin to the cancer cells by functionalized multi-walled Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *15*, 4941. [CrossRef]
- ⁶ Atchudan, R.; Pandurangan, A.; Joo, J. Effects of Nanofillers on the Thermo-Mechanical Properties and Chemical Resistivity of Epoxy Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *15*, 4255. [CrossRef]
- ⁷ Sani, E.; Di Ninni, P.; Colla, L.; Barison, S.; Agresti, F. Optical Properties of Mixed Nanofluids Containing Carbon Nanohorns and Silver Nanoparticles for Solar and Energy Applications. *Journal of Nanoscience*

- and *Nanotechnology* **2015**, *15*, 3568. [CrossRef]
- ⁸ Tahaa, M. R.; Mobasse, S. Adsorption of DDT from Contaminated Soil using Carbon Nanotubes. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* **2014**, *23*, 7. [CrossRef]
- ⁹ Mubarak, N. M.; Sahu, J. N.; Abdullah, E. C.; Jayakumar, N. S. Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Carbon Nanotubes. *Separation & Purification Reviews*, **2014**, *43*, 4. [CrossRef]
- ¹⁰ Atchudan, R.; Pandurangan, A.; Joo, J. Effects of Nanofillers on the Thermo-Mechanical Properties and Chemical Resistivity of Epoxy Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *15*, 4255. [CrossRef]
- ¹¹ Sao, R.; Vaish, R.; Sinhá, N. Multifunctional Drug Delivery Systems Using Inorganic Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *15*, 1960. [CrossRef]
- ¹² Modugno, G.; Ménard-Moyon, C.; Prato, M.; Bianco, A. Carbon nanomaterials combined with metal nanoparticles for theranostic applications. *British Journal of Pharmacology* **2015**, *172*, 975. [CrossRef]
- ¹³ Gutiérrez-Valero, M. D.; Arranz-Mascarós, P.; Peñas-Sanjuán, A.; Godino-Salido, M. L.; López-Garzón, R.; Santiago-Medina, A.; Melguizo-Guijarro, M.; Pérez-Mendoza, M.; López-Garzón, F. J.; Domingo-García, M. Transferring the properties of molecular receptors to the carbon surface in hybrid materials: The crucial role of porous texture. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *134*, 608. [CrossRef]
- ¹⁴ Bertelmeß, J. Phthalocyanine – Pyrene Conjugates: A Powerful Approach toward Carbon Nanotube Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *45*, 16202. [CrossRef]
- ¹⁵ Arranz, P.; Bianchi, A.; Cuesta, R.; Giorgi, C.; Godino, M. L.; Gutiérrez, M. D.; López, R.; Santiago, A. Binding and Removal of Sulfate, Phosphate, Arsenate, Tetrachloromercurate, and Chromate in Aqueous Solution by Means of an Activated Carbon Functionalized with a Pyrimidine-Based Anion Receptor (HL). Crystal Structures of $f [H_3L(HgCl_4)] \cdot H_2O$ and $[H_3L(HgBr_4)] \cdot H_2O$ Showing Anion- π Interactions. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9321. [CrossRef]
- ¹⁶ Universidad de Jaen Química Inorgánica y Orgánica Facultad de Ciencias Experimentales Edificio B3 Campus Las Lagunillas 23071.
- ¹⁷ Low, J. N.; López, M. D.; Arranz Mascarós, P.; Cobo Domingo, J.; Godino, M. L.; López Garzón, R.; Gutiérrez, M. D.; Melguizo, M.; Ferguson, G.; Glidewell, C. N-(6-Amino-3,4-dihydro-3-methyl-5-nitroso-4-oxopyrimidin-2-yl) derivatives of glycine, valine, serine, threonine and methionine: interplay of molecular, molecular - electronic and supramolecular structures. *Acta Crystallographica* **2000**, *56*, 882. [CrossRef]
- ¹⁸ Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics* **2012**, *4*, 17. [CrossRef]
- ¹⁹ Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **1992**, *46*, 6671. [CrossRef]
- ²⁰ Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456. [CrossRef]
- ²¹ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.;

- Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09 Revision D.01, 2009. [[Link](#)]
- ²² Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. V. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling* **2007**, *13*, 1173. [[CrossRef](#)]
- ²³ Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1960**, 3973. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Rajesh, C.; Majumder, C.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. A theoretical study on the interaction of aromatic aminoacids with grapheme and single walled carbon nanotube. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 124911. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Martín, J. G. Receptores Iónicos: Estudio de su Adsorción sobre Carbones Activados y de su Reactividad frente a Iones Metálicos. 2006. Doctoral (en Química) – Departamento de Química y Biología Ambientales de la Molecula al Agroecosistema, Universidad de Jaén, 2006. [[Link](#)]