



Escuela de Doctorado
y Estudios de Posgrado
Universidad de La Laguna

Máster Universitario en Química
Especialidad en Química Orgánica



Universidad
de La Laguna



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

***FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON
PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO
QUÍMICO CUÁNTICO***

***FUNCTIONALISATION OF CORONENES WITH
SMALL CARBON CHAINS: A QUANTUM
CHEMICAL STUDY***

Magalí Leonetti Paredes

Tutores:

Dr. Antonio Diego Lozano Gorrín

Dr. Ransel Barzaga Guzmán

Curso académico: 2023-2024

D. Antonio Diego Lozano Gorrín, Profesor del Área de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad de La Laguna, y D. Ransel Barzaga Guzmán, Investigador del Instituto de Astrofísica de Canarias – Universidad de La Laguna,

CERTIFICAN:

Que la memoria titulada "FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO" ha sido realizada bajo su tutorización por Dña. Magalí Leonetti Paredes, alumna del Máster Universitario en Química de la Universidad de La Laguna. Por la presente, autorizan su presentación y defensa.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente y a los efectos oportunos, firman el presente certificado en La Laguna, a 7 de julio de 2024.



Fdo.: Antonio Diego Lozano Gorrín

Fdo.: Ransel Barzaga Guzmán

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero dar gracias a Dios por permitirme cumplir este sueño. Él pone tanto el querer como el hacer, y me ha guiado en mi camino. Las puertas que Él abre, nadie las puede cerrar, y las que Él cierra, nadie las puede abrir.

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a mis dos tutores, el Dr. Antonio Diego Lozano Gorrín y el Dr. Ransel Barzaga Guzmán. Su orientación y apoyo a lo largo de este trabajo han sido invaluable, y estoy realmente agradecida por todo lo que han hecho por mí. Y a Dr. Pedro Esparza Ferrera por ayudarme a conseguirlo.

También deseo agradecer a mi esposo por su apoyo incondicional y por brindarme el ánimo necesario durante los momentos más estresantes. Su constante respaldo ha sido un gran impulso para mí y estoy muy agradecida por tenerlo a mi lado.

Por último, pero no menos importante, quiero expresar mi gratitud a todos los miembros de la iglesia Jesucristo sin fronteras. Su apoyo y sus oraciones me han brindado fuerza y ánimo en este proceso. A mis pastores Damián Pacheco y Cristina Iwanow, y por sobre todo a mis dos grandes amigas, Delsi Diaz Ortiz y Leticia Rodríguez Hernández, que tanto me acompañaron en fé y ánimos.

¡Muchas gracias!

2- Y el Señor me respondió: Escribe la visión y grábala claramente en las tablillas, para que se lea de corrido.

3- Pues la visión se realizará en el tiempo señalado; marcha hacia su cumplimiento y no dejará de cumplirse. Aunque parezca tardar, espérala; porque sin falta vendrá.

Habacuc 2:2-3

RESUMEN

Un estudio reciente realizado en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) por Zanolli y coautores (A&A 675, L9, 2023) sugiere que especies formadas por anillos aromáticos policíclicos (PAHs) conectados a través de cadenas lineales de carbono podrían ser responsables de señales espectroscópicas en la región infrarroja del medio interestelar, conocidas como bandas de emisión infrarroja no identificadas (UIR). Este estudio se basa en la detección confirmada de PAHs planos pequeños y de cadenas de carbono lineales (1-C_n) de diferentes longitudes en el medio interestelar, según investigaciones previas (Léger, A. A&A, 216, 148, 1989; Tielens, A. G. G. M., ARA&A, 46, 289, 2008; Mitchell, G. F., & Huntress, W. T., Nature, 278, 722, 1979).

Los cálculos teóricos de Zanolli y coautores muestran cómo alargar la cadena de carbono afecta la aparición de señales espectrales en el rango infrarrojo cercano. Sin embargo, este estudio se enfoca solo en cadenas de carbono y PAHs planos pequeños.

El objetivo de este trabajo es simular la emisión infrarroja del coroneno, el cual es un PAH, conectado por cadenas de carbono, con número par e impar de carbonos, y comprender cómo cambia la reactividad con la nueva estructura molecular.

Este enfoque permitirá una mejor comprensión de las interacciones y estabilidad de las moléculas PAHs modificadas por otras especies en el espacio interestelar, aportando evidencia para la identificación de bandas espectrales y el estudio de procesos astroquímicos.

ABSTRACT

A recent study conducted within the framework of Density Functional Theory (DFT) by Zanolli and co-authors (A&A 675, L9, 2023) suggests that species formed by polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) rings connected through linear carbon chains could be responsible for spectroscopic signals in the infrared region of the interstellar medium, known as unidentified infrared emission bands (UIR). This study is based on the confirmed detection of small planar PAHs and linear carbon chains (l-C_n) of different lengths in the interstellar medium, according to previous research (Léger, A. A&A, 216, 148, 1989; Tielens, A. G. G. M., ARA&A, 46, 289, 2008; Mitchell, G. F., & Huntress, W. T., Nature, 278, 722, 1979).

Theoretical calculations by Zanolli and co-authors show how lengthening the carbon chain affects the appearance of spectral signals in the near-infrared range. However, this study focuses only on carbon chains and small planar PAHs.

The aim of this work is to simulate the infrared emission of coronene, which is a PAH, connected by carbon chains with an even and odd number of carbons, and to understand how reactivity changes with the new molecular structure.

This approach will allow a better understanding of the interactions and stability of PAH molecules modified by other species in the interstellar space, providing evidence for the identification of spectral bands and the study of astrochemical processes.

ÍNDICE

Capítulo 1 -INTRODUCCIÓN.....	1
1.2- El Problema de Emisión Infrarroja	1
1.2- Características de los PAHs	4
1.3- Moléculas Aromáticas, Indeno y Fullerenos.....	5
1.4-Los coronenos como opción para la UIR.....	7
Capítulo 2 Objetivos	9
Capítulo 3 -TEORÍA Y MÉTODOS UTILIZADOS	10
3.1- Teoría funcional de la densidad (DFT)	10
3.1.1- Fundamentos teóricos.....	10
3.1.2-Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	10
3.1.3-El modelo de Kohn y Sham ^{20 22}	11
3.1.4- Optimización de la geometría.....	13
3.1.5-Energía de intercambio y correlación	14
3.1.6-Funcional de DFT	15
3.1.7-Funciones de base	15
3.2- Teoría de Orbitales Moleculares y Potencial electrostático molecular (MEP) ³¹	19
3.2.1-Introducción	19
3.2.2-Orbitales moleculares a partir de orbitales atómicos	19
3.2.3-Aspectos claves que permiten entender la formación de OM:	20
3.2.4-Moléculas diatómicas	22
3.2.5-Los orbitales frontera y la reactividad de la molécula.	23
3.2.6-Parámetros de reactividad global.....	27
3.3-Espectroscopía infrarroja	29
3.3.1-Tipos de vibración	32
3.3.2- Modelo del Oscilador Armónico.	34
3.4- Métodos computacionales	37
3.5- Metodología de trabajo	38
Capítulo 4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40

4.1-Elección del funcional según su energía de estabilización	40
4.2-Análisis de estructura.....	44
4.2.1-El coroneno y su aromaticidad.....	44
4.2.2-La cadena carbínida que une a los dos coronenos	45
4.3- Estabilidad de las estructuras 4Cf1, 5Cf1 y 6Cf1	51
4.3.1-Estabilidad de las moléculas 4Cf1 y 6Cf1	51
4.3.2-Estabilidad del carbeno en 5Cf1	54
4.4-Análisis de los orbitales de frontera descriptores globales de reactividad y mapa de potencial electrostático (MEP).....	58
4.4.2-Análisis de los OM frontera.	63
4.4.4.-Descriptores globales de reactividad	67
4.4.5-Análisis de los mapas de potencial electrostático molecular (MEP)	69
4.5-Análisis de los espectros infrarrojos	75
4.5.1-Bandas y picos característicos de 4Cf1, 5Cf1 y 6Cf1	75
4.5.2-Identificación por relación de bandas	80
Capítulo 5 -Conclusiones:.....	83
ABREVIATURAS	84
REFERENCIAS	a

Capítulo 1 -INTRODUCCIÓN

1.2- El Problema de Emisión Infrarroja

La búsqueda de métodos espectroscópicos para el reconocimiento de la composición química de las especies presente en el vasto universo ha impulsado la exploración de diversas longitudes de onda y espectros electromagnéticos. Particularmente, la detección y caracterización de moléculas orgánicas en el espacio interestelar ha captado el interés de astrónomos y astrofísicos. En las últimas décadas, el estudio de las emisiones infrarrojas procedentes del espacio ha revelado una fascinante variedad de moléculas orgánicas en regiones cósmicas. Un fenómeno que ha sido objeto de intenso estudio es la emisión infrarroja no identificada (UIR, por sus siglas en inglés: Unidentified Infrared Emission). La UIR es una emisión observada en el espectro infrarrojo proveniente del universo, como nebulosas planetarias, zonas de formación estelar y galaxias. Aunque ha sido detectada durante décadas, su naturaleza exacta aún no ha sido completamente identificada.

Las características de la UIR se presentan como bandas anchas y suaves en el rango espectral de 3300 a 500 cm^{-1} (3 a $20\text{ }\mu\text{m}$ en longitud de onda). Estas bandas muestran picos y estructuras complejas que varían en intensidad y número de onda según los distintos objetos estelares observados en diferentes partes del espacio. Las emisiones UIR son especialmente prominentes en regiones donde se forman estrellas y en los alrededores de estrellas moribundas, como las nebulosas planetarias.

Durante la década de 1960, se empezó a utilizar la observación astronómica en el infrarrojo para analizar los espectros de emisión de nebulosas. Sin embargo, los resultados iniciales no coincidieron con las expectativas, ya que se descubrió un exceso inesperado de radiación infrarroja en la nebulosa planetaria NGC 7027¹. Se determinó que esta emisión provenía de granos sólidos alrededor de las estrellas, lo cual resultó sorprendente para los investigadores. Se detectó un pico intenso de emisión a 885 cm^{-1} ($11,3\text{ }\mu\text{m}$) y otro pico no identificado a 3300 cm^{-1} ($3,03\text{ }\mu\text{m}$) en NGC 7027². Posteriormente, se encontró una estrecha correlación entre ambos picos, lo que sugiere un origen común para estas características.

Inicialmente, se pensó que estos picos eran producidos por minerales sólidos, como carbonatos y silicatos, debido a sus perfiles espectrales amplios. Sin embargo, observaciones adicionales realizadas desde el Observatorio Aéreo Kuiper revelaron señales adicionales en diferentes

longitudes de onda ($1613, 1299$ y 1163 cm^{-1})³⁴, descartando así la hipótesis de los minerales de silicato como la explicación principal.

Estas señales no pudieron atribuirse a átomos o moléculas conocidas en ese momento, lo que llevó a denominarlas bandas de emisión infrarroja no identificadas (UIE, por sus siglas en inglés). Las bandas de UIE se encontraron en diversas regiones astronómicas, como nebulosas planetarias, nebulosas de reflexión, regiones HII, novas, así como en el medio interestelar difuso de la Vía Láctea y en galaxias externas⁵.

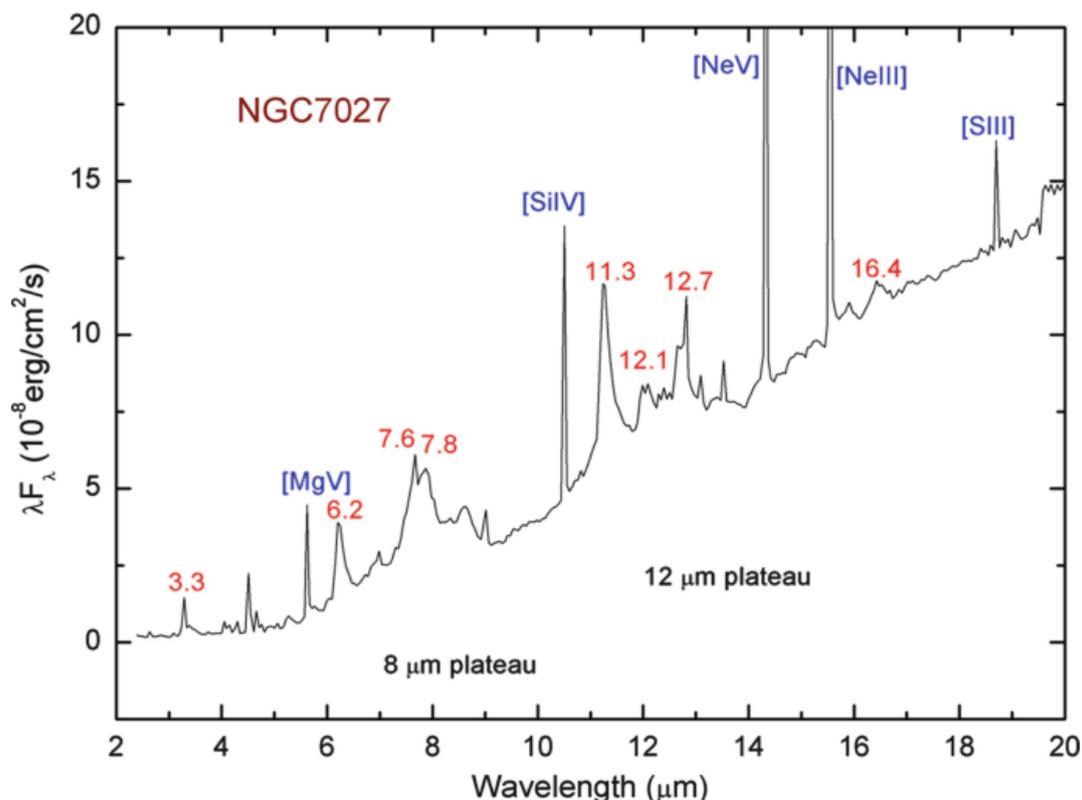


Figura 1.1 Espectro del Observatorio Espacial Infrarrojo (ISO) de la nebulosa planetaria NGC 7027 mostrando las bandas UIE (etiquetadas en rojo con la longitud de onda de emisión pico en unidades de micras). Se observan amplias mesetas de emisión en torno a 8 y 12 μm , así como un intenso continuo subyacente. Las líneas estrechas (en azul) son líneas atómicas⁶

La existencia de compuestos interestelares de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), moléculas planas basadas en bloques de construcción similares al benceno, fue revelada mediante el análisis de estas bandas de emisión en infrarrojo⁵. Esto llevó a proponer a las moléculas de PAH como posibles portadoras de las UIE. Además, se ha confirmado la presencia de otras moléculas orgánicas como los fullerenos en las nubes interestelares.

Además de los PAHs, se han sugerido cadenas de carbono puro como posibles portadoras de las UIE tras el descubrimiento de moléculas lineales en nubes densas. Estudios recientes han propuesto que una combinación de sólidos orgánicos amorfos con estructura aromática-alifática mixta podría explicar las bandas de emisión infrarrojas no identificadas. Sin embargo, la

comparación entre las características espectrales de estas moléculas basadas en carbono aún no ha alcanzado un consenso sistemático.

Aunque el origen exacto de la UIE no se conoce con certeza, se ha propuesto que están relacionadas con la vibración y rotación de moléculas y pequeñas partículas sólidas en el espacio interestelar. Se cree que compuestos como PAHs fullerenos u otras especies orgánicas, se calientan debido a la radiación estelar y emiten radiación infrarroja como respuesta. Varios estudios han demostrado que la combinación de varios PAHs puede reproducir las bandas UIE. Sin embargo, es importante destacar que aún no se ha demostrado de manera concluyente que las UIE sean exclusivamente producidas por los PAHs. Existen varias combinaciones posibles de PAHs que podrían explicar estas señales, lo que dificulta atribuir las bandas UIE a una sola molécula o especie. Por lo tanto, se necesita obtener información espectral de diferentes moléculas, no solo de los PAHs, para comprender mejor el origen de las bandas UIE.

Por esta razón y más, se deben investigar otros candidatos, aparte de los principales PAHs, como la serie de moléculas $C_{2n-2}PAH$ y $C_{2n+1-2}PAH$ ⁷.

Es importante destacar que los estudios realizados hasta ahora se han centrado en PAHs más pequeños. En las figuras a continuación se muestran los tipos de moléculas que se han venido analizando, las cuales son relativamente simples⁷.

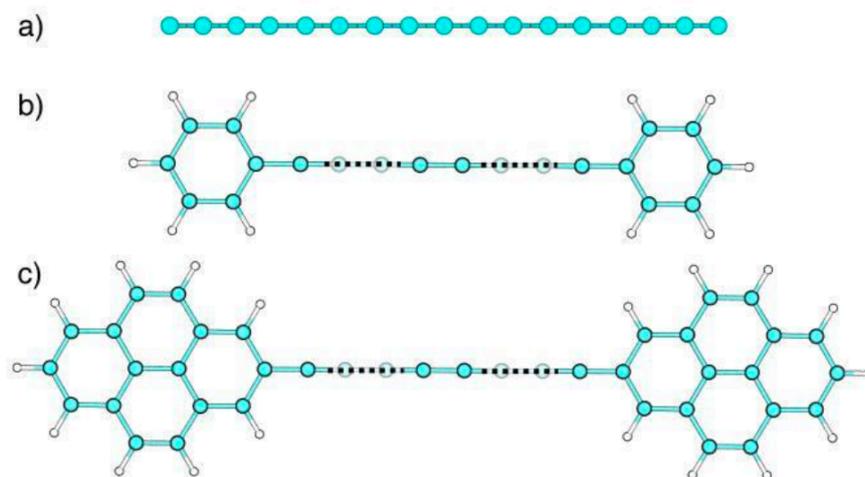


Figura 1.2-Modelo de a) Una cadena de carbono lineal C_{2n} , b) cadena de carbono con dos moléculas de benceno en sus extremos y c) cadena de carbono con dos moléculas pirenilos⁷

El presente estudio busca ir un paso más allá, incorporando coronenos, que son moléculas PAHs más grandes, para explorar si estas estructuras más complejas pueden explicar de manera más precisa las emisiones UIE.

En este trabajo, investigamos la posibilidad de que dos PAHs (coronenos) conectados a cadenas de carbono lineales (carbinidas) de 4, 5 y 6 átomos de carbono puedan ser componentes del medio interestelar y posibles portadores de las UIR. Utilizando cálculos DFT, analizamos el espectro de infrarrojo de estos compuestos específicos de PAH-carbino-PAH. Nuestro estudio busca arrojar luz sobre la reactividad y las propiedades electrónicas de estas estructuras moleculares, así como su potencial contribución a las características observadas en el medio interestelar.

La identificación de los portadores de las UIR es crucial para comprender las especies moleculares y la evolución de las estrellas desde sus primeras etapas de vida hasta, por ejemplo, las fases de nebulosas o discos protoplanetarios. Esto permitiría entender las reacciones químicas que subyacen a la nucleación y evolución del material interestelar y, en última instancia, su influencia en la formación de estrellas y planetas.

1.2- Características de los PAHs

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en inglés) son compuestos químicos que consisten en estructuras de anillos de carbono unidos de manera conjugada. Estos anillos pueden ser simples, dobles o triples, y forman una estructura plana o ligeramente curvada. Los PAHs son moléculas orgánicas que se encuentran en diversas fuentes, incluyendo procesos de combustión incompleta de materiales orgánicos, como la quema de carbón, petróleo, madera y productos derivados del petróleo⁸.

Las características principales de los PAHs son:

1. Estructura: Los PAHs están compuestos por varios anillos de carbono fusionados entre sí, formando estructuras cíclicas. La cantidad de anillos puede variar desde unos pocos hasta varias decenas.
2. Conjugación electrónica: Los enlaces entre los átomos de carbono en los anillos de PAHs están conjugados conjugados (π - π stacking en inglés), lo que significa que comparten electrones de manera deslocalizada. Esta conjugación da lugar a propiedades ópticas y electrónicas particulares.
3. Estabilidad térmica: Los PAHs son compuestos relativamente estables y resistentes a la degradación térmica. Esto los hace adecuados para sobrevivir en entornos astroquímicos y también contribuye a su persistencia en el medio interestelar.
4. Propiedades espectrales: Los PAHs exhiben espectros de absorción y emisión característicos en el rango del ultravioleta y el infrarrojo. Estos espectros son el

resultado de las vibraciones y rotaciones de las moléculas, lo que les confiere propiedades de fluorescencia y fosforescencia.

5. Abundancia en el espacio: Los PAHs han sido detectados en diversos entornos astrofísicos, incluyendo nubes moleculares, nebulosas planetarias y galaxias. Su presencia se identifica a través de las bandas de emisión infrarroja no identificada (UIE), que son características de los PAHs en el espacio.

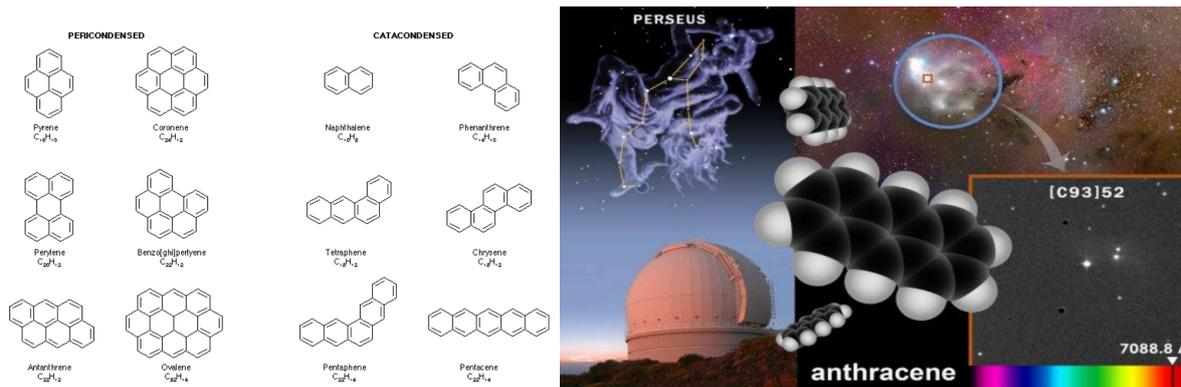


Figura 1.3 diferentes estructuras de PAHs (arriba) e Imagen de la banda de antraceno recientemente identificada por investigadores del IAC y de la Universidad de Texas en la región de formación estelar de Perseo. Esta molécula está formada por tres anillos de átomos de carbono en forma hexagonal (abajo)⁹

1.3- Moléculas Aromáticas, Indeno y Fullerenos

Como se ha mencionado anteriormente, la hipótesis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) ha ganado popularidad y aceptación en la comunidad astronómica como explicación de las bandas de emisión infrarroja no identificadas (UIE). Las bandas de 3300 cm^{-1} se atribuyen a los modos de tensión C-H de las moléculas de PAHs, mientras que las señales en 1613 , 1299 , 1163 y 885 cm^{-1} corresponden a diferentes modos de tensión y flexión de dichas moléculas.

El modelo de PAH empleado para ajustar las observaciones astronómicas requiere una combinación de PAHs de diversos tamaños, estructuras y estados de ionización, junto con perfiles de línea artificiales y amplios. Este modelo sugiere que los PAHs son responsables de las características de emisión infrarroja no identificadas (UIR), y su fluorescencia infrarroja excitada por fotones de ultravioleta lejano explica los perfiles observados en los espectros astronómicos.

Para confirmar la presencia de moléculas de PAHs en el espacio, se han buscado sus transiciones rotacionales. Sin embargo, debido a la falta de un momento dipolar permanente en estas moléculas, esto no es tan factible como en otras clases de moléculas. A pesar de esta dificultad, se han detectado algunas moléculas relacionadas en entornos astroquímicos

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

específicos. Por ejemplo, el benceno, la molécula aromática de anillo más simple, se ha detectado mediante sus transiciones infrarrojas en la proto-nebulosa AFGL 618¹⁰. Además de los PAHs, otros descubrimientos significativos en la astroquímica incluyen moléculas como el ciclopentadieno, el indeno^{11, 12} y los fulerenos¹³. Los fulerenos son moléculas de carbono puro dispuestas en una estructura esférica cerrada, como el C₆₀ y el C₇₀. Su configuración única les confiere una alta estabilidad y resistencia a campos de radiación intensos y al bombardeo con partículas energéticas, comunes en las regiones de formación estelar. Desde su descubrimiento en la nebulosa planetaria Tc-1 en 2010¹⁴, los fulerenos han sido detectados en numerosos entornos estelares, expandiendo nuestra comprensión de la química en el espacio interestelar¹⁵. Y Estos descubrimientos apoyan indirectamente la presencia y relevancia de las moléculas de PAH en el espacio.

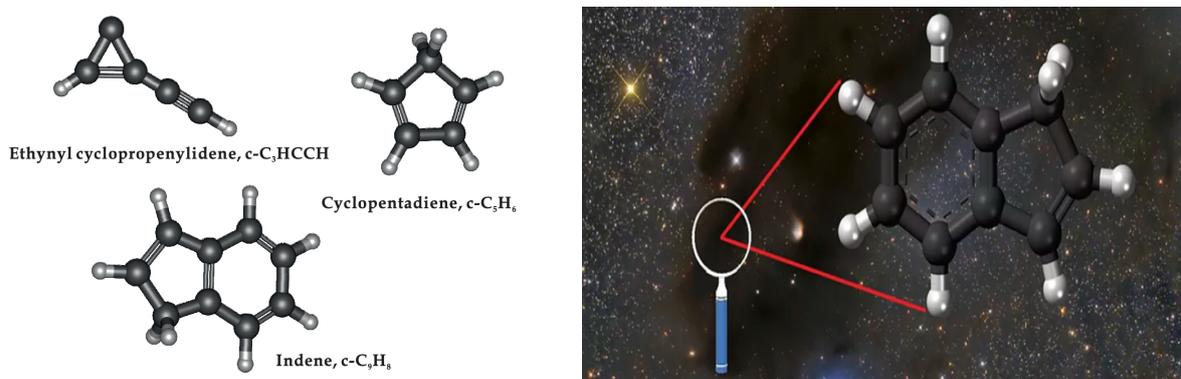


Figura 1.4-estructuras de etinil ciclopropenilideno, ciclopentadieno e indeno (arriba) y: Imagen de la nube de Heiles 2, que forma parte de la nube molecular de Tauro (Taurus Molecular Cloud (TMC)). La lupa muestra la región denominada TMC1, la zona estudiada en este trabajo en la que se ha detectado la presencia de indeno, entre otras especies moleculares¹¹

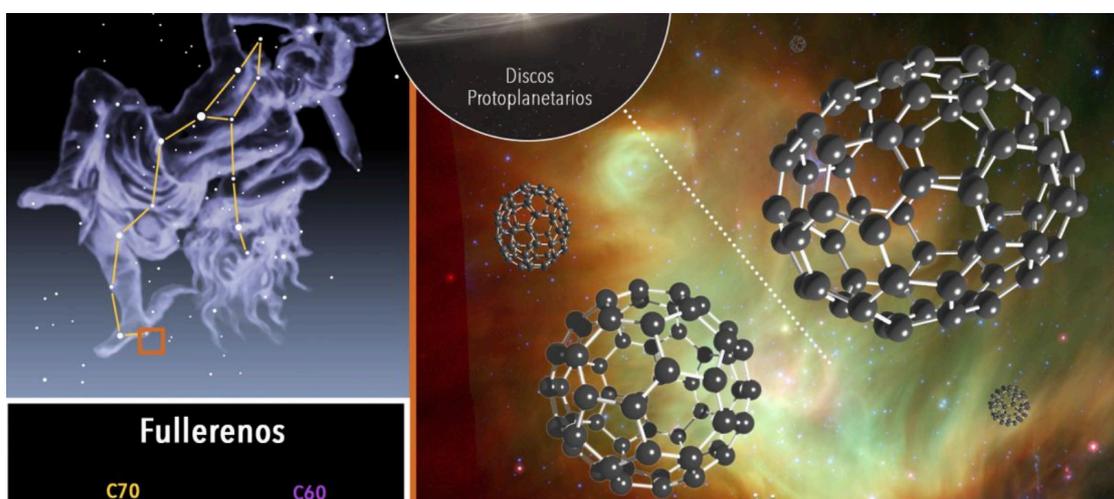


Figura 1.5- Fullerenos, C₆₀ y C₇₀, en los espectros de estrellas con discos protoplanetarios y en espectros obtenidos en varias ubicaciones interestelares distribuidas en la región IC 348

Aunque estos estudios se han centrado principalmente en PAHs más pequeños, en las figuras a continuación se muestran los tipos de moléculas que se han venido analizando, las cuales son relativamente simples. Esta investigación busca ir un paso más allá, incorporando coronenos, que son moléculas PAHs más grandes más la cadena carbinida⁵, para explorar si estas estructuras más complejas pueden brindar información acerca de las emisiones UIE.

1.4-Los coronenos como opción para la UIR

Estudiar el coroneno como posible molécula presente en el espacio es una buena opción por varias razones:

- Complejidad y Tamaño: El coroneno es una molécula de PAH más grande y compleja en comparación con muchos otros PAHs estudiados anteriormente. Esta complejidad puede proporcionar nuevas perspectivas sobre las características espectrales observadas en el espacio.
- Las interacciones π - π son las principales interacciones presentes en el coroneno y juegan un papel significativo en su estructura²². Estas interacciones son no covalentes y, aunque son débiles, tienen una influencia importante. Estas interacciones se deben al aumento de la estabilidad que se produce entre anillos adyacentes debido a la polarización de la nube electrónica π en hidrocarburos aromáticos como el coroneno. Cuanto mayor sea el número de átomos o grupos involucrados en la deslocalización de la nube electrónica, mayor será la estabilización por dispersión
- Propiedades Espectrales Únicas: Debido a su estructura, el coroneno presenta características espectrales que podrían coincidir con las bandas de emisión infrarroja no identificadas (UIE). Su análisis podría ayudar a explicar mejor algunas de las señales que no se corresponden perfectamente con PAHs más pequeños.
- Estabilidad en Entornos Astroquímicos: Como otros PAHs, el coroneno es químicamente estable y puede resistir la radiación intensa y las condiciones extremas del espacio interestelar, lo que lo hace un candidato plausible para su existencia en estos entornos.
- Contribución a la Comprensión de la Química del Carbono en el Espacio: Investigar el coroneno puede ampliar nuestro entendimiento sobre la química del carbono en el espacio. Dado que los PAHs son comunes en diversas regiones astrofísicas, entender moléculas más grandes y complejas puede arrojar luz sobre la evolución y distribución de compuestos de carbono en el cosmos.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

- **Posible Relación con Otros Compuestos Orgánicos Complejos:** El estudio del coroneno puede ayudar a establecer conexiones con otros compuestos orgánicos complejos y su formación en el espacio. Esto podría tener implicaciones para nuestra comprensión de la química prebiótica y el origen de la vida.
- **Modelos de Emisión Infrarroja:** Incorporar coronenos en los modelos de emisión infrarroja puede mejorar la precisión de estos modelos, ayudando a reproducir con mayor exactitud las bandas UIE observadas en diferentes entornos astrofísicos.

Además de todas estas características que hacen al coroneno un buen candidato a estudiar, un reciente estudio realizado por investigadores del IAC apunta a la posible existencia en la Nebulosa Planetaria de la Nube de Magallanes¹⁶ de la molécula C₂₄, una molécula bidimensional plana similar a un coroneno deshidrogenado

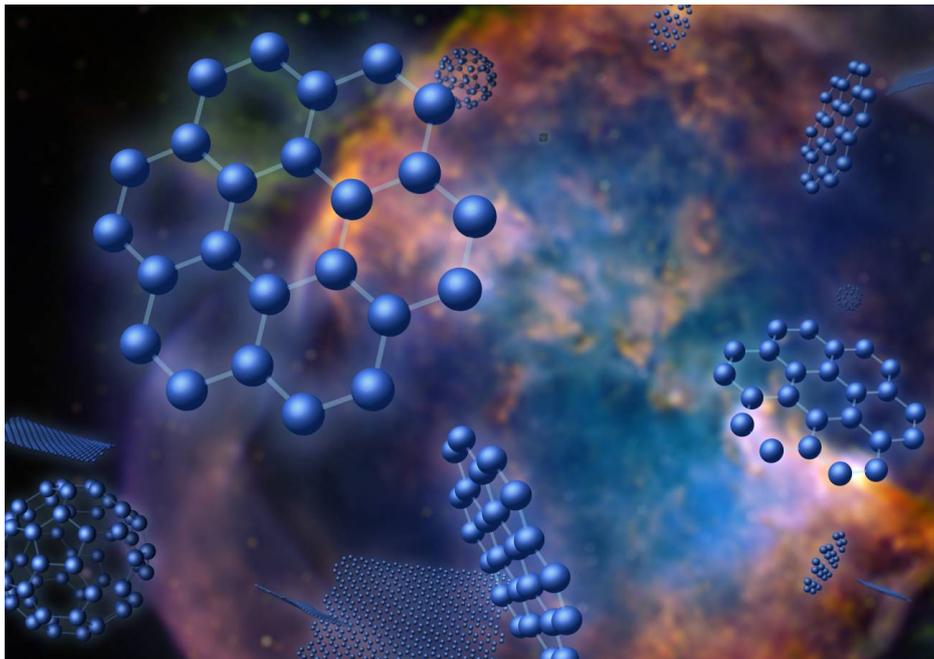


Figura 1.6 - Fullerenos y grafenos (C₂₄) encontrados en una nebulosa planetaria. La detección de fullerenos y grafenos en estrellas viejas y moribunda tan comunes como nuestro Sol.¹⁷

Capítulo 2 Objetivos

1. Realizar cálculos mecánico-cuánticos para modelar la funcionalización química de dos coronenos con cadenas carbónicas, específicamente de la forma PAH-carbino-PAH.
2. Estudiar las características principales de estas estructuras cuando tienen una cadena de número par de carbonos y cuando tienen una cadena de número impar de carbonos.
3. Estas características incluyen: su estructura, su estabilidad, sus propiedades en relación con los orbitales frontera y descriptores globales de reactividad, su estabilidad frente a la radiación UV, y el análisis de sus MEP (Mapa de Potencial Electroestático Molecular).
4. Caracterizar la estructura y las huellas espectroscópicas en el rango infrarrojo (IR) de las tres moléculas, estableciendo las diferencias entre cada especie.
5. Identificar las relaciones de bandas o picos para cada una de las tres moléculas que puedan permitir su identificación en el medio circunestelar.

Capítulo 3 -TEORÍA Y MÉTODOS UTILIZADOS

3.1- Teoría funcional de la densidad (DFT)

3.1.1- Fundamentos teóricos

La teoría del funcional de la densidad (TFD o DFT por sus siglas en inglés: *Density functional theory*), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica, tanto para la física de la materia condensada como para la química cuántica.

Los orígenes de la teoría del funcional de la densidad electrónica se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 1960 cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn¹⁸ y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente. En 1998, Walter Kohn recibió el premio Nobel de Química por sus aportes al desarrollo de esta teoría.¹⁹

3.1.2-Teoremas de Hohenberg-Kohn

En la mecánica cuántica estándar, los observables son calculados a partir de la función de onda de muchos cuerpos. El método de la DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn en 1964²⁰, quienes demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, $v(\mathbf{r})$. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información del sistema electrónico correspondiente.²⁰

En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}),$$

Donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética, interacción $T[\rho]$ electrón-electrón, electrón y el potencial de repulsión V_{ee} .

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado fundamental es aquella que minimiza al funcional de energía $E[\rho]$. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular para N partículas, mientras que la densidad es más fácil de manejar. El problema, es que no se conoce la forma exacta del funcional $F[\rho]$.

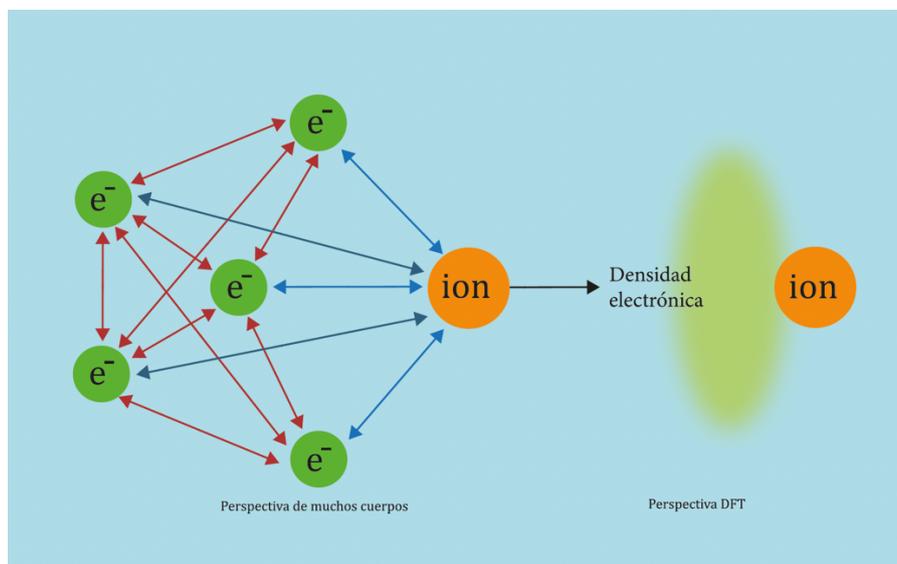


Figura 3.1- Representación esquemática de una función de onda multielectrónica de un sistema de N cuerpos (izquierda) y el equivalente bajo la aproximación de la DFT (derecha)²¹.

3.1.3-El modelo de Kohn y Sham ^{20 22}

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal $F[\rho]$. Para lograr este propósito, Kohn y Sham recurrieron a un sistema ficticio el cual está constituido por un sistema de N electrones no interactuantes. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales, ϕ_i). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_i(\mathbf{r})$$

y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es la aproximación a la interacción electrón-electrón ya que proponen como parte principal de esta a la interacción coulombica:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

y con esto el funcional universal se define como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

donde es claro que el funcional de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho]$, se define como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

Los orbitales de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones íntegro-diferenciales de Kohn y Sham

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

y que generarán la energía del estado fundamental. El potencial de Kohn-Sham $v_{\text{eff}}(r)$ incorpora por lo tanto los efectos de la interacción entre los electrones (incluyendo los de intercambio-correlación) y también los de un posible potencial externo de confinamiento (por ejemplo el potencial atractivo del núcleo atómico sobre los electrones) $v(r)$. Formalmente, el potencial de Kohn-Sham se define como la derivada funcional

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r})$$

En la práctica, por lo tanto, es para el segundo término (llamado potencial de intercambio-correlación $v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$) que se deben emplear expresiones aproximadas.

La idea básica del método de Kohn-Sham, se puede resumir de la siguiente manera: el problema de N partículas interactuantes entre ellas, y confinadas en un cierto potencial externo $v(r)$, se redefine en términos de un sistema artificial donde las partículas no interactúan pero se mueven bajo la acción de un distinto potencial efectivo $v_{\text{eff}}(r)$. Este debe modelar los efectos de la interacción del sistema físico original de forma que ambos problemas sean equivalentes (es decir, tengan la misma distribución de densidad y por lo tanto la misma energía).

Aunque las ecuaciones de Kohn-Sham son muy similares a las del método de Hartree-Fock y se resuelven también como éstas de manera iterativa y autoconsistente (dado que las soluciones ϕ_i vienen determinadas por el potencial v_{eff} y este a su vez depende implícitamente de los ϕ_i a través de su relación con la densidad), el significado físico de ambos métodos es diferente ya que tienen asociados potenciales efectivos diferentes. ²³

3.1.4- Optimización de la geometría

Los mínimos locales en la PES, la superficie de energía potencial (PES en sus siglas en inglés), son puntos fundamentales, ya que representan las geometrías estables de una molécula. Por lo tanto, la optimización de la geometría es el punto de partida a la hora de hacer los cálculos de una molécula. Mediante este procedimiento, en cada geometría, se calcula la fuerza de cada átomo que compone la molécula, evaluando el gradiente (es decir, primera derivada de la energía con respecto a cada una de las coordenadas de la geometría)

Matemáticamente los máximos y mínimos en la PES son puntos estacionarios, es decir, aquellos para los cuales se anula la primera derivada

$$\frac{\partial E}{\partial q} = 0$$

y cuando el valor de este gradiente llega a 0 (es decir, que la fuerza de cada uno de los átomos es nula), puede significar dos cosas:

- 1) Nos hallamos ante un mínimo local de la superficie, lo que nos dice que estamos ante una geometría optimizada.
- 2) Nos hallamos ante un máximo local de la superficie, lo que nos dice que la geometría está en un estado de transición.

Una vez llegados a este punto, debemos de determinar si el punto estacionario es un mínimo o máximo local. Para ello, se hace el cálculo de las frecuencias vibracionales, el cual se relaciona con la segunda derivada de la energía electrónica. Dependiendo del valor de esta derivada, sabremos si estamos ante un máximo o un mínimo. Para llevar a cabo este cálculo, primero, se construye la matriz de las constantes de fuerza del enlace. Después, se procede a diagonalizar dicha matriz, obteniendo los modos normales de vibración y las frecuencias. Dicho de otra manera, se obtienen las energías de vibración y rotación para dicha geometría, la cual se ha optimizado anteriormente en un estado electrónico concreto. En el caso de los niveles rotacionales, la diferencia entre cada uno de ellos es muy pequeña, por lo que se desprecian.

En el caso de que nos dé un valor positivo (todas las frecuencias son reales), la segunda derivada nos está confirmando de que nos hallamos en el mínimo de la PES. Por otro lado, si el valor es negativo, la segunda derivada nos está diciendo que nos hallamos ante un máximo de la PES de punto de silla (es decir, una geometría en estado de transición), que no es un mínimo.

3.1.5-Energía de intercambio y correlación

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación exacto, E_{xc} , es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional. La clasificación a estas aproximaciones se puede encontrar en la escalera de Jacob definida por John. P. Perdew.²⁴

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que, en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende solo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. Si bien es una aproximación bastante fuerte, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es en parte a eso que se debe el éxito de esta teoría.

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA), estas son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Un ejemplo representativo de esta aproximación es el funcional reportado por Perdew, Burke y Ernzerhof, el cual ha motivado a varias revisiones y mejoras.²⁵ Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial.

Aun con esta aproximación, no se conoce la forma funcional para las energías de correlación electrónicas y energía de intercambio (también llamado interacción de canje). Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana y la segunda debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín. Una solución a este problema es el desarrollo de métodos híbridos como el B3LYP,²⁶ pero existen otros métodos dentro de la propia teoría del funcional de la densidad.

Una serie de funcionales más sofisticados puede obtenerse al suponer que la energía de intercambio y correlación depende explícitamente de los orbitales de Kohn-Sham. El más común de estos funcionales es el de Intercambio Exacto (EXX), que incluye de manera completa la energía de intercambio electrónico y que puede derivarse desde primeros principios. El problema de este tipo de funcionales es que computacionalmente son más costosos de tratar.

3.1.6-Funcional de DFT

El problema de la teoría de la Funcional densidad es que, para obtener las energías y densidades del estado fundamental, precisamos conocer el funcional de intercambio-correlación exacto.

Dado que no se conoce, se han de introducir aproximaciones, y se formulan funcionales aproximados, que, históricamente, se han desglosado en funcionales de intercambio junto a otros funcionales de correlación ²⁷.

- LD y LSD: Funcionales que sólo dependen de la densidad (Local Density) o de la densidad de espín (Local Spin Density). Son funcionales que incorporan únicamente información de la densidad electrónica se clasifican en la aproximación de la densidad local (LDA).
- GGA: Los funcionales que incorporan información tanto de la densidad electrónica como de su gradiente se incluyen en la llamada aproximación del gradiente generalizado (GGA). (Generalized Gradient Approximation).

Si a esa densidad electrónica y a su gradiente se le añade parte de la contribución de intercambio determinada por métodos multielectrónicos de funciones de onda estamos ante los llamados funcionales híbridos:

- Meta-GGA: Funcionales que, junto a la densidad y el gradiente de la densidad, utilizan términos relacionados con la energía cinética y no incorporan el intercambio por métodos de funciones de onda (Hartree-Fock) pero añaden información de la laplaciana de la densidad.
- Híbridos Hyper-GGA: Que incluyen una parte del intercambio exacto.
- LC-, CAM- : Incluyen una corrección de largo-rango en el funcional de intercambio.
- Con Dispersión: Que incluyen términos de dispersión de largo rango, tipo van der Waals por métodos semi-empíricos. (GD2, D3, GD3BJ)Tabla de funcionales

3.1.7-Funciones de base

Cualquier metodología que utilice la mecánica cuántica para la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica de moléculas poliatómicas, necesita la ayuda de un conjunto de funciones de base. Estas funciones de base definen a los orbitales moleculares como una combinación lineal de las mismas²⁸. En metodologías basadas en la función de onda o en la densidad electrónica, las funciones de base son funciones matemáticas simples, que no tienen por qué estar directamente relacionadas con los orbitales atómicos.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

En general, un conjunto base es una colección de vectores que abarca (define) un espacio en el que se resuelve un problema. Se define un espacio vectorial lineal 3D cartesiano. En química cuántica, el "conjunto base" generalmente se refiere al conjunto de funciones de una partícula (no ortogonales) utilizadas para construir orbitales moleculares ¹⁹

Teniendo en cuenta su tamaño, las funciones de base se clasifican de la siguiente manera:

- Bases mínimas: este tipo de base utiliza una función por cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental.
- Base doble-zeta: esta base utiliza dos funciones por cada orbital atómico ocupado.
- Base triple-zeta: esta base usa tres funciones por cada orbital atómico ocupado.

Algunos ejemplos de las bases de funciones de Pople son:

- STO-nG: Base mínima. n= número de gaussianas primitivas con la que se contrae un orbital STO.
- k-nlmG: Bases de valencia dividida (split valence basis sets)
- 3-21G Esquema de contracción (6s3p/3s) → [3s2p/2s] (elementos primer periodo /H)
Electrones core: 3 PGTOs → 1 CGTO
Electrones valencia: 2 PGTOs → 1 CGTO (valencia interna), 1 PGTO → 1 CGTO (valencia interna)
- 6-31G (10s4p/4s → [3s2p/2s]) Base de valencia tipo doble-ζ (doble zeta, DVZ)
- 6-311G (11s5p/4s) → [4s3p/3s] Base de valencia tipo triple-ζ (triple zeta, TVZ)
- 6-31G(d) Equivale a 6-31G*. Como la base 6-31G pero añadiendo un conjunto de funciones de tipo d para los átomos del segundo periodo.
- 6-31G(d,p) Equivale a 6-31G**. Como la base 6-31G pero añadiendo un conjunto de funciones de tipo d para los átomos del segundo periodo y un conjunto de orbitales p para los hidrógenos.
- 6-31+G Como la base 6-31G pero una función difusa s y p a los átomos pesados (Z>2).
6-31++G Como la base 6-31+G pero añadiendo también una función difusa a los átomos de hidrógeno
- 6-31+G(d) Equivale a 6-31+G*. Base 6-31G aumentada con funciones difusas aumentada con funciones difusas s y p en átomos pesados, y de polarización de tipo d para los átomos pesados.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

- 6-31+G(d,p) Equivale a 6-31+G**. Base 6-31G aumentada con funciones difusas sp en átomos pesados y s en los hidrógenos, y de polarización de tipo d para los átomos pesados y p para los átomos de hidrógeno.
- 6-311++G(2df,2pd) Base TPZ aumentada con funciones difusas sp en átomos pesados y s en los hidrógenos, y con funciones polarizadas 2d y 1f en átomos pesados y 2p y 1d para los hidrógenos.

no diffuse		heavy-augmented		augmented	
basis set	alias	basis set	alias	basis set	alias
STO-3G					
3-21G					
6-31G		6-31+G		6-31++G	
6-31G(d)	6-31G*	6-31+G(d)	6-31+G*	6-31++G(d)	6-31++G*
6-31G(d,p)	6-31G**	6-31+G(d,p)	6-31+G**	6-31++G(d,p)	6-31++G**
6-311G		6-311+G		6-311++G	
6-311G(d)	6-311G*	6-311+G(d)	6-311+G*	6-311++G(d)	6-311++G*
6-311G(d,p)	6-311G**	6-311+G(d,p)	6-311+G**	6-311++G(d,p)	6-311++G**
6-311G(2d)		6-311+G(2d)		6-311++G(2d)	
6-311G(2d,p)		6-311+G(2d,p)		6-311++G(2d,p)	
6-311G(2d,2p)		6-311+G(2d,2p)		6-311++G(2d,2p)	
6-311G(2df)		6-311+G(2df)		6-311++G(2df)	
6-311G(2df,p)		6-311+G(2df,p)		6-311++G(2df,p)	
6-311G(2df,2p)		6-311+G(2df,2p)		6-311++G(2df,2p)	
6-311G(2df,2pd)		6-311+G(2df,2pd)		6-311++G(2df,2pd)	
6-311G(3df)		6-311+G(3df)		6-311++G(3df)	
6-311G(3df,p)		6-311+G(3df,p)		6-311++G(3df,p)	
6-311G(3df,2p)		6-311+G(3df,2p)		6-311++G(3df,2p)	
6-311G(3df,2pd)		6-311+G(3df,2pd)		6-311++G(3df,2pd)	
6-311G(3df,3pd)		6-311+G(3df,3pd)		6-311++G(3df,3pd)	

En este trabajo se utilizó principalmente la base 6-311G(d,p) o 6-311G**. En esta base, cada orbital interno se describe como una función que es contracción de 6 funciones gaussianas y cada orbital de valencia es doble-zeta (dos funciones), uno debido a la contracción de 3 gaussianas y el otro se corresponde a una gaussiana primitiva. El término (d) indica que a esta

base se le añaden funciones de polarización que tienen en cuenta los orbitales *d* a los átomos de la primera fila de la tabla periódica. El segundo término (*p*) hace referencia a que, además de lo explicado anteriormente, se añade un conjunto de funciones *p* para cada átomo de hidrógeno. Esta función de polarización ayuda a describir los cambios en la densidad electrónica de un átomo en el entorno molecular.

La base 6-311G(*d*) se elige porque describe bien la interacción C-H en los sistemas PAHs. Como referencia de estos hechos tenemos ejemplos de artículos que demuestran que el uso de esta base da buenos resultados.

Esta base tiene en cuenta la interacción entre los átomos de carbono e hidrógeno en estas moléculas. Y funciona bien para cadenas de carbonos carbinidas.

Sin embargo, cuando se considera la posibilidad de la existencia de enlaces de hidrógeno y la interacción de átomos ligeros como el hidrógeno con átomos pesados como el oxígeno, se prefiere la base 6-311G(*d,p*). Esta base tiene en cuenta la polarización de los hidrógenos y es adecuada para describir la interacción entre átomos ligeros y pesados, como oxígeno o nitrógeno.

Se han elegido los funcionales WB97XD, BPW91 y B3LYP en base a una exhaustiva búsqueda bibliográfica que identifica estos funcionales como los más adecuados para describir moléculas PAHs y cadenas de carbono.

Los funcionales WB97XD, BPW91 y B3LYP se han elegido debido a sus características específicas que los hacen adecuados para describir moléculas PAH y cadenas de carbono en cálculos de DFT.

WB97XD es un funcional híbrido de intercambio y correlación que incluye correcciones de dispersión de largo alcance. Este funcional es conocido por describir con precisión las interacciones de Van der Waals, incluidas las interacciones π - π que son cruciales en las moléculas PAH.²⁹

BPW91 combina la funcional de intercambio de Becke con la funcional de correlación de Perdew-Wang, y es conocido por su eficiencia y precisión en cálculos de sistemas con propiedades aromáticas. Este funcional también es adecuado para estudios de sistemas con interacción de Van der Waals, aunque no incluye explícitamente correcciones de dispersión como el WB97XD³⁰.

B3LYP es uno de los funcionales híbridos más utilizados y combina el intercambio de Becke con la correlación de Lee-Yang-Parr. Es reconocido por su equilibrio entre precisión y

eficiencia computacional, y es particularmente efectivo para describir propiedades electrónicas y geométricas de moléculas orgánicas, incluidas las PAHs³⁰.

Estos funcionales se seleccionaron después de una búsqueda bibliográfica que identificó que ofrecen resultados óptimos para la descripción de moléculas PAH y cadenas de carbono. La capacidad de WB97XD para manejar interacciones de dispersión, junto con la eficiencia de BPW91 y la amplia aplicabilidad de B3LYP, hace que estos funcionales sean adecuados para estudios detallados de estas moléculas complejas en el contexto de la astroquímica y otros campos relacionados.

3.2- Teoría de Orbitales Moleculares y Potencial electrostático molecular (MEP) ³¹

3.2.1-Introducción

La amplia popularidad de la teoría de Lewis y de su versión mecano-cuántica, la teoría de enlace de valencia, entre los químicos se debe a que permiten interpretar y predecir propiedades importantes de las moléculas de una forma muy simple. Ambos modelos asumen que en la unión entre dos átomos en una molécula interviene un par de electrones que se localiza entre ambos. El modelo de enlace de valencia interpreta dichos enlaces en términos del apareamiento de electrones alojados en sendos orbitales atómicos (o híbridos de estos) de cada átomo enlazado. Este tipo de enlaces localizados se denominan enlaces de dos centros y dos electrones (2c, 2e), aunque no en todas las circunstancias este modelo de los enlaces localizados puede ser empleado para describir los enlaces.

3.2.2-Orbitales moleculares a partir de orbitales atómicos

La Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) describe la situación electrónica de las moléculas en términos de orbitales moleculares cuyo papel en las mismas es similar al que cumplen los orbitales atómicos en los átomos. La característica fundamental de los orbitales moleculares es que se extienden entre todos los átomos de una molécula y los mantienen unidos. Al igual que un orbital atómico en un átomo, un orbital molecular es una función de onda que describe a uno de los electrones de la molécula. El cuadrado de la función de onda describe la distribución de probabilidad. Los orbitales moleculares se suelen describir como combinaciones lineales de orbitales atómicos (CLOA, LCAO en inglés). Una ventaja de esta forma de descripción es que la visualización de los orbitales moleculares es así más intuitiva ya que los químicos se encuentran familiarizados con las formas de los orbitales atómicos. La base física que justifica el que se puedan describir los OM en función de una combinación de OA es que, cuando un

electrón está cerca del núcleo de un átomo dado, su función de onda debe de parecerse a un orbital atómico de dicho átomo.

3.2.3-Aspectos claves que permiten entender la formación de OM:

1. N orbitales atómicos forman N orbitales moleculares, que pueden ser enlazantes (combinación constructiva y de menor energía), antienlazantes (combinación destructiva y de mayor energía) o no enlazantes (igual energía y simetría que los orbitales atómicos originales). En el caso más sencillo, dos orbitales atómicos interaccionan para formar un orbital enlazante más un orbital antienlazante.

2. Un orbital enlazante es aquél que aumenta la densidad electrónica entre los átomos enlazados y, por tanto, su energía es menor que la de los OA de partida. Un orbital antienlazante tiene menos densidad electrónica entre los núcleos y mayor energía que los OA de partida. Se caracteriza por poseer un plano nodal entre los átomos unidos.

3. La interacción entre dos orbitales atómicos que contengan un total dos electrones estabiliza la molécula resultante y produce un enlace químico cuya energía es 2Δ . Si los dos orbitales contienen cuatro electrones, la molécula resultante es menos estable que los átomos por separado. La diferencia de energía $\Delta^* - \Delta$ representa la repulsión entre las cargas opuestas que se acercan (Δ^* es siempre mayor que Δ).

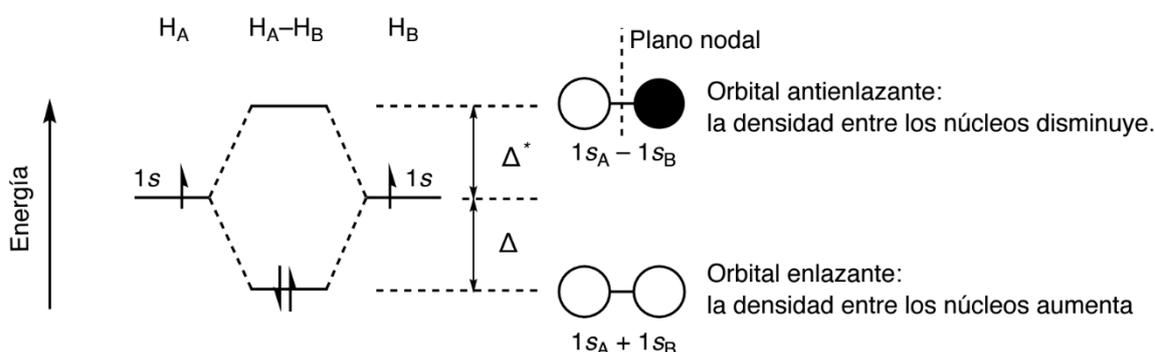


Figura 3.2-Ejemplo del diagrama TOM de la molécula H_2 ³¹

3. La interacción entre dos orbitales atómicos que contengan un total dos electrones estabiliza la molécula resultante y produce un enlace químico cuya energía es 2Δ . Si los dos orbitales contienen cuatro electrones, la molécula resultante es menos estable que los átomos por

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

separado. La diferencia de energía $\Delta^* - \Delta$ representa la repulsión entre las cargas opuestas que se acercan (Δ^* es siempre mayor que Δ).

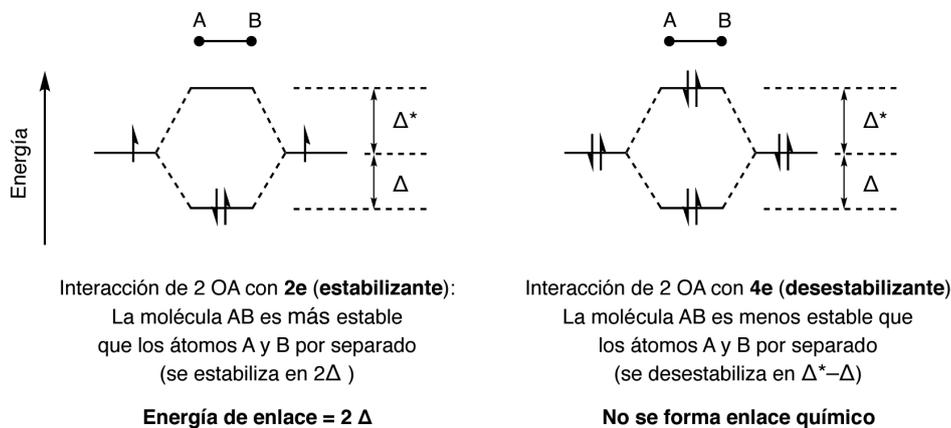


Figura 3.3-Ejemplo de molécula A-B³¹

4. La interacción entre dos orbitales atómicos es tanto mayor cuanto mayor es su solapamiento y menor su diferencia de energía.

a) Solapamiento y distancia.

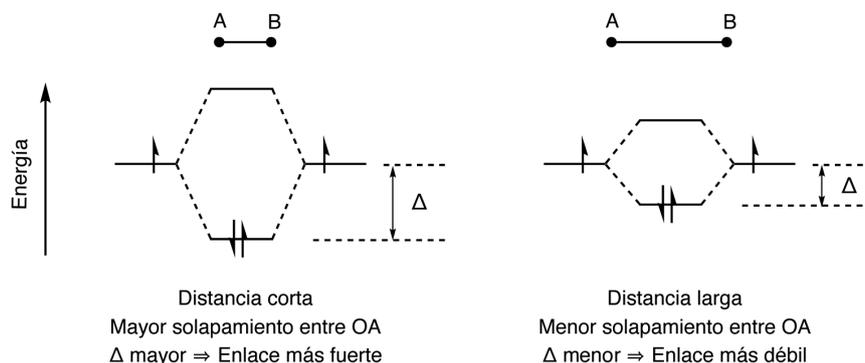
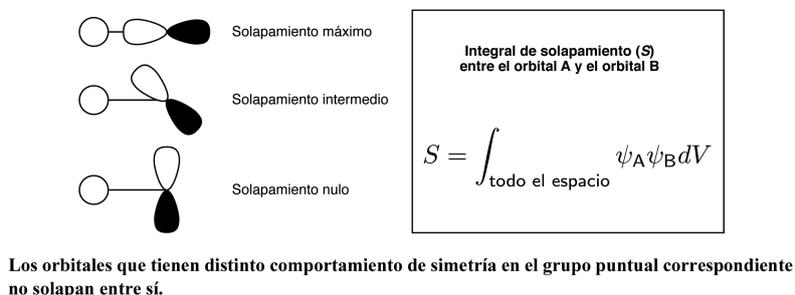


Figura 3.4- Ejemplo de la fortaleza del enlace en una molécula A-B hipotética a partir del diagrama TOM³¹

b) Solapamiento, orientación y simetría.



Grupo de simetría lineal ($D_{\infty h}$ o $C_{\infty v}$)

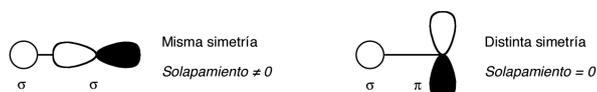


Figura 3.5-Orientación y simetría

5. Cuando se combinan orbitales atómicos de distinta energía, participa en mayor proporción en la formación de un orbital molecular dado aquél OA de energía más parecida.

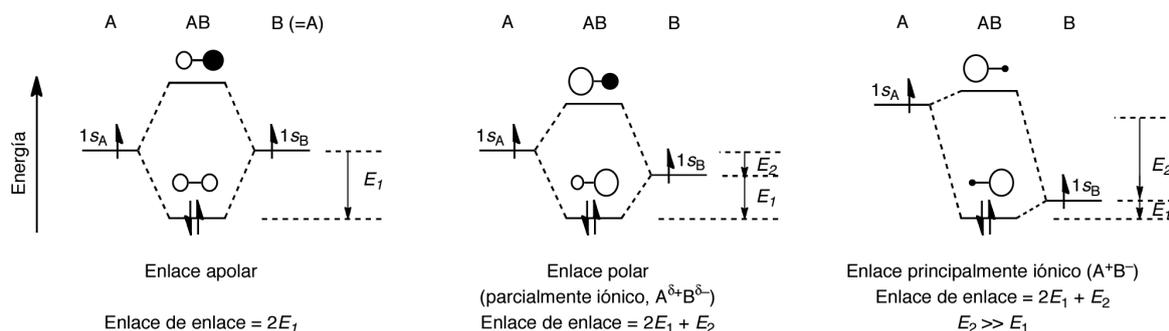


Figura 3.6-Energías de OA más parecidas a OM³¹

6. Los orbitales moleculares se llenan por orden de energía, respetando el principio de exclusión de Pauli y aplicando la regla de Hund.

7. Se define orden de enlace como la diferencia entre el número de orbitales enlazantes y antienlazantes llenos.

3.2.4-Moléculas diatómicas

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran sendos diagramas cualitativos que pueden ser esperables en moléculas homodiatómicas A₂. La interacción entre los dos orbitales atómicos de tipo π de cada átomo (p_x y p_y) genera dos conjuntos de orbitales moleculares (π y π^*) que están degenerados (= tienen la misma energía) por razones de simetría. La interacción entre los orbitales de simetría s es más compleja, ya que ambos orbitales de un átomo (ns y np_z) solapan con ambos orbitales s (ns y np_z) del otro, (La letra n representa el número cuántico principal, indica la energía y el tamaño del orbital en el que se encuentra el electrón). El diagrama de la figura 3.7 representaría aproximadamente aquellas situaciones en las que la interacción entre orbitales de la misma energía (ns y ns , np_z y np_z) es muy superior a la interacción entre orbitales de distinta energía (ns y np_z). Si la interacción ns - np_z no es despreciable, pueden producirse cambios cualitativos en el diagrama, de forma que algunas moléculas presentan situaciones orbitalarias que se corresponden mejor con el diagrama cualitativo representado en la figura 3.8. En este diagrama, los orbitales atómicos np_z participan significativamente en los OM ss y ss^* y los orbitales atómicos ns en los OM sz y sz^* . Esto afecta a la forma, energía y carácter enlazante-antienlazante de los OM de tipo s. Este tipo de mezclas de orbitales son relevantes en la medida en que afecten a las propiedades de la molécula.

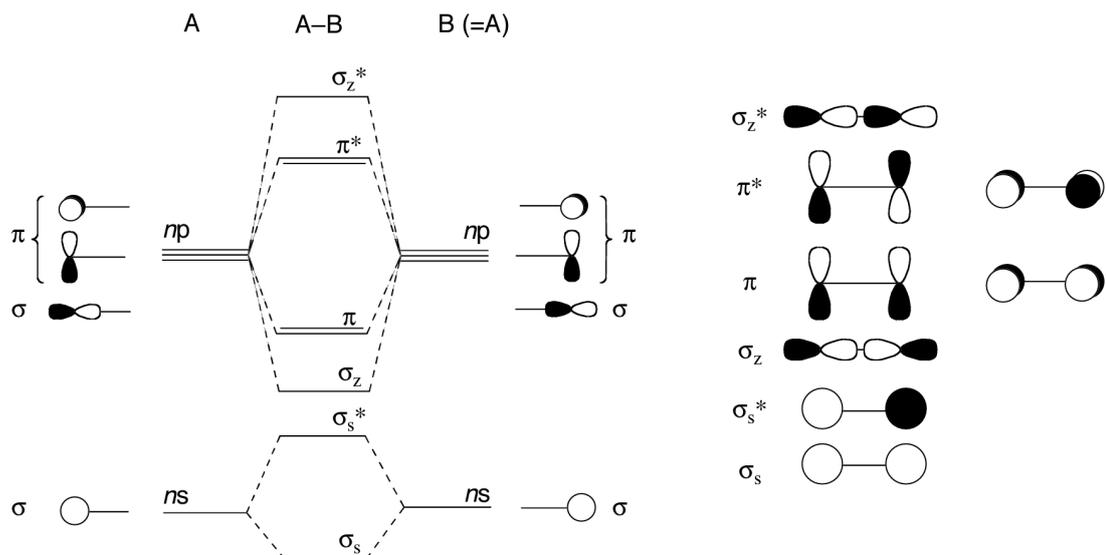


Figura 3.7- Diagrama de interacción cualitativa para moléculas homodiatómicas de los grupos principales en las que la interacción entre el orbital ns de un átomo con el npz del otro es pequeña³¹

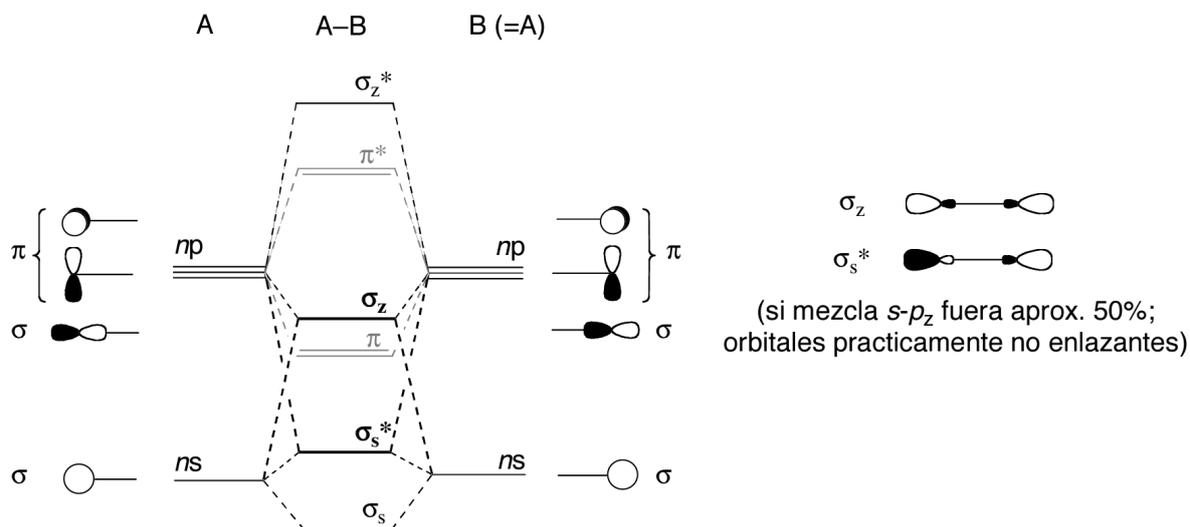


Figura 3.8-Diagrama de interacción cualitativa para moléculas homodiatómicas de los grupos principales en las que la interacción entre el orbital ns de un átomo con el npz del otro es grande³¹

3.2.5-Los orbitales frontera y la reactividad de la molécula.

Las propiedades químicas más importantes de las moléculas vienen determinadas por sus orbitales frontera, particularmente por el HOMO y el LUMO. Estas siglas corresponden, en inglés, a ‘orbital ocupado de más alta energía’ y ‘orbital vacío de más baja energía’, respectivamente. Ya hemos visto con anterioridad cómo el orbital HOMO determina la forma molecular. La reactividad también viene marcada por los orbitales fronteras. Así, el orbital HOMO es el dador del par electrónico cuando una molécula actúa como base, mientras que el orbital LUMO es el aceptor del par electrónico cuando lo hace como ácido de Lewis. Por tanto,

la distribución y energía del orbital HOMO y LUMO determinarán la capacidad ácida o básica de una molécula, así como el centro que actúa como dador o aceptor del par electrónico.

La ecuación de onda electrónica ³² (fijada la posición de los núcleos):

$$H_{el} \psi_{el}(r;R) = E_{el}(R) \psi_{el}(r;R)$$

se puede resolver de una forma aproximada mediante la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM). En esta teoría lo que se hace es expresar la función de onda electrónica como el producto (antisimetrizado) de orbitales moleculares (que son funciones de un solo electrón):

$$\psi_{el} = \left\| \phi_1 \alpha \phi_1 \beta \cdots \phi_i \alpha \phi_i \beta \cdots \phi_n \alpha \phi_n \beta \right\|$$

Cada orbital molecular es, a su vez, una Combinación Lineal de Orbitales Atómicos centrados sobre cada átomo (aproximación CLOA):

$$\phi_i = c_{i1} 1s_A + c_{i2} 2s_A + c_{i3} 2p_{xA} + \cdots + c_{i4} 1s_B + c_{i5} 2s_B + c_{i6} 2p_{xB} + \cdots$$

Dentro de la TOM, la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica permite calcular no sólo la energía electrónica de la molécula sino también los orbitales moleculares a partir de los cuales se construye la función de onda electrónica. Como resultado de la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica obtendremos la siguiente información³¹:

- a) La energía total de la molécula.
- b) Un conjunto de orbitales moleculares y la energía de cada uno de ellos. Para construir la función de onda total situaremos los electrones en los orbitales moleculares siguiendo el orden de sus energías. Las energías de los orbitales moleculares nos permiten, por lo tanto, conocer el orden de "llenado" de los orbitales y la configuración electrónica. De todos los orbitales moleculares hay dos que tienen una especial importancia:
 - b-1) HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital u Orbital Molecular ocupado más alto). Es el último orbital molecular que se encuentra doblemente ocupado. Indica donde se encuentra el par de electrones que más fácilmente puede perder o ceder la molécula.
 - b-2) LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital u Orbital Molecular vacante más bajo). Es el orbital de menos energía que se encuentra vacío. Indica el lugar donde más fácilmente la molécula aceptaría un par de electrones.

En el caso particular de radicales, donde tenemos un electrón desapareado (multiplicidad 2), el HOMO recibe el nombre de SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) y nos indica donde se encuentra el electrón desapareado.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Los orbitales HOMO y LUMO son parámetros de energía que determinan la forma en que la molécula interacciona con otras especies. También se les conoce como orbital de frontera ya que el HOMO se define como el orbital más externo con mayor energía quien ocupa por lo menos un electrón, es decir es el último orbital ocupado electrónicamente y actúa como un donador de electrones ya que tiende a dar los electrones que en él se encuentren. Por otra parte, el LUMO se define como el orbital de menor energía más interno desocupado, es decir, el primer orbital desocupado electrónicamente quien puede aceptar electrones; HOMO-1 y LUMO+1, representa el donante y aceptor, son niveles un estado de energía por debajo y por encima de estos niveles principales, respectivamente .

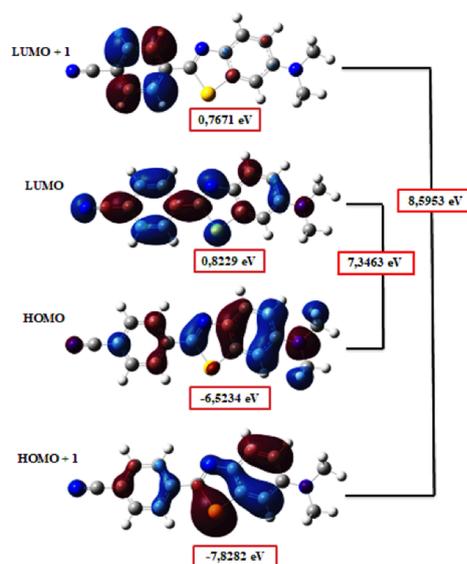


Figura 3.9-Ejemplo de grafico de OM frontera de una molécula ³³

c) La densidad eléctrica, que se obtiene de la función de onda electrónica.

Además, se puede calcular de una forma muy rápida otras dos propiedades de gran interés para la interpretación de resultados:

d) Las cargas sobre cada átomo. Estos valores nos indican si los átomos de la molécula presentan un exceso o defecto de carga. Es decir, permiten caracterizar de una forma cuantitativa las regiones de la molécula donde se acumula la carga electrónica (susceptibles de ataques electrófilos) y las regiones que se encuentran con defecto de carga (susceptibles de ataques nucleófilos). Según la Mecánica Cuántica, los electrones se encuentran deslocalizados en toda la molécula, por lo tanto, cualquier intento de asociar un electrón a un átomo es necesariamente arbitrario.

e) Las densidades de spin. Aparecen sólo en el caso de moléculas con electrones desapareados (multiplicidad mayor que 1). Estos valores nos indican cuál es la probabilidad de encontrar al

electrón desapareado en los distintos átomos de la molécula y por lo tanto caracterizar las zonas más reactivas.

f) El potencial electrostático generado por la molécula nos da, para cada punto del espacio, la energía de interacción entre la molécula y una carga puntual positiva que se situara en ese punto. Es probablemente una de las funciones más útiles de cara a predecir la reactividad de una molécula. Permite visualizar las regiones del espacio hacia las que se sentirían atraídas partículas cargadas positivamente (regiones de potencial electrostático negativo) o negativamente (regiones de potencial electrostático positivo).

El mapa de potencial electrostático (MEP) es un método de cartografía del potencial electrostático, es decir, muestra la distribución de carga del sistema. Con esta superficie es posible determinar la forma, el tamaño y la orientación del momento dipolar de la molécula, representando un método visual para comprender la polaridad relativa. Adicionalmente, es posible dilucidar cómo las moléculas interactúan entre sí.

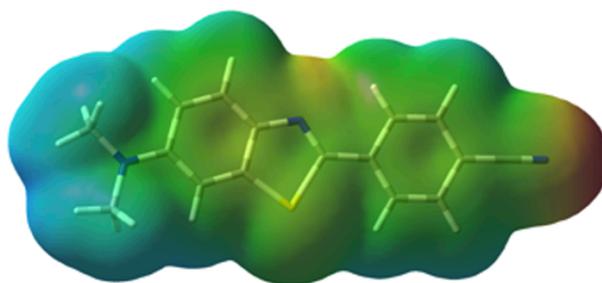


Figura 3.10-Ejemplo de un mapa de potencial electrostático de una molécula. Muestra la distribución de carga electrónica, señalando las zonas más nucleófilas (rojo) y más electrófilas (azul), por lo que indica las regiones³³

3.2.6-Parámetros de reactividad global

Teoría de ácidos y bases duras y blandas de Pearson³⁴

La Teoría de ácidos y bases duras y blandas de Pearson (HSAB) clasifica las especies químicas como ácidos o bases y como "duras", "blandas" o "intermedias". Explica que los ácidos o bases blandos tienden a ser grandes y muy polarizables, mientras que los ácidos o bases duros son pequeños y no polarizables. Dado que estas categorías no son absolutas, hay especies que se consideran intermedias, que se encuentran entre duras y blandas. La teoría indica que los ácidos duros prefieren unirse con bases duras, y el producto resultante tiende a tener más carácter iónico. En consecuencia, los ácidos blandos prefieren unirse con bases blandas y sus productos son de naturaleza más covalente. Este concepto se ha utilizado para explicar la estabilidad de varios compuestos, vías o mecanismos de reacción. Además, ofrece un enfoque cualitativo para comprender las interacciones intra e intermoleculares y en reacciones complejas que pueden darse en un entorno de mucha radiación como las zonas protoplanetarias. La dureza absoluta es un concepto introducido en el campo de la química con la Teoría Funcional de la Densidad como punto de partida. Comúnmente se expresa en electrón-volt (eV) y está dada por la siguiente ecuación:

$$\eta = (I - A) / 2$$

donde η es la dureza absoluta, I es el potencial de ionización y A es la afinidad electrónica.

Parámetros de reactividad global

Otros parámetros que dan idea de la reactividad de las moléculas son los llamados parámetros de reactividad global.³⁵

En el presente trabajo se calcularon, para cada molécula se estudiaron, los siguientes parámetros:

- 1) Energía del orbital ocupado de más alta energía HOMO (E_{HOMO})
- 2) Energía del orbital desocupado de más baja energía LUMO (E_{LUMO})
- 3) Energía de la brecha entre los orbitales HOMO y LUMO (E_{gap})
- 4) Potencial de ionización (I)
- 5) Electroafinidad (A)
- 6) Potencial químico (μ)
- 7) Dureza química absoluta (η)
- 8) Blandura química absoluta (σ)

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

La energía de la brecha entre los orbitales HOMO y LUMO se puede calcular mediante la siguiente ecuación y no es que diferencia energética entre los orbitales LUMO y HOMO:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

El potencial de ionización es la energía necesaria para separar un electrón en su estado fundamental de un átomo de un elemento en estado gaseoso, y la electroafinidad la energía liberada cuando un átomo gaseoso neutro en su estado fundamental captura un electrón y forma un ion mononegativo.

Ambos se pueden definir por las siguientes ecuaciones respectivamente.³⁶

$$I = -E_{HOMO}$$

$$A = -E_{LUMO}$$

El potencial químico es energía que puede ser absorbida o liberada debido a un cambio en el número de partículas de la especie dada, por ejemplo, en una reacción química o transición de fase. Por su parte la dureza química absoluta y la blandura química absoluta son parte de la teoría de ácidos y bases duras y blandas de Pearson.³⁴ Estos parámetros se pueden calcular mediante las ecuaciones siguientes respectivamente.

$$\mu = -(I+A)/2$$

$$\sigma = 1/\eta$$

Y electronegatividad de Mulliken

$$\chi = -\mu$$

3.3-Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (espectroscopía IR o espectroscopía vibracional) ³⁷ es la medida de la interacción de la radiación infrarroja con la materia por absorción, emisión o reflexión. Se utiliza para estudiar e identificar sustancias químicas o grupos funcionales en forma sólida, líquida o gaseosa. El método o técnica de espectroscopía infrarroja se realiza con un instrumento llamado espectrómetro infrarrojo (o espectrofotómetro) que produce un espectro infrarrojo. Un espectro de infrarrojos se puede visualizar en un gráfico de absorbancia (o transmitancia) de luz infrarroja en el eje vertical frente a la frecuencia o longitud de onda en el eje horizontal.

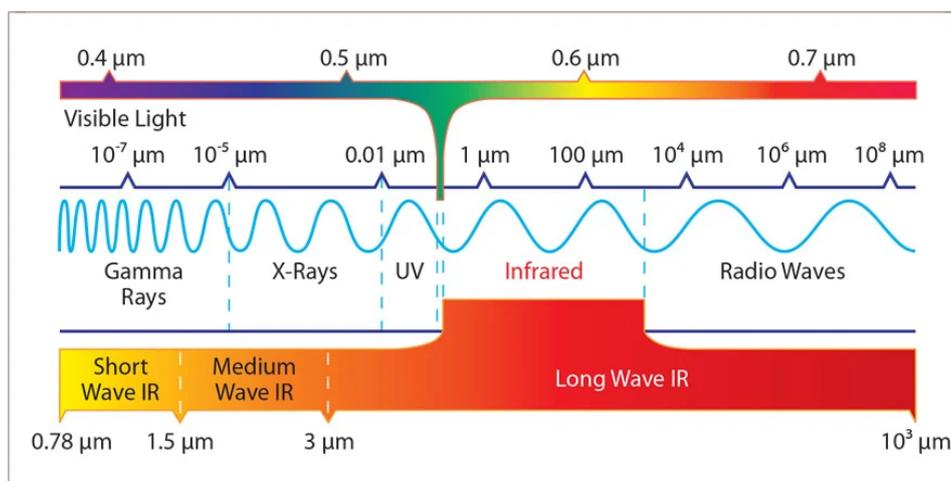


Figura 3.11- Espectro Electromagnético de la luz. Identificación de la región de frecuencia y temperatura de las diferentes radiaciones dentro del espectro electromagnético ³⁸

Las unidades típicas de frecuencia utilizadas en los espectros de infrarrojos son centímetros recíprocos (a veces llamados números de onda), con el símbolo cm^{-1} . Las unidades de longitud de onda IR se dan comúnmente en micrómetros (antes llamados "micrones"), símbolo μm , que están relacionados con los números de onda de forma recíproca. Un instrumento de laboratorio común que utiliza esta técnica es un espectrómetro de transformada de Fourier infrarroja (FTIR). La IR bidimensional también es posible.

La porción infrarroja del espectro electromagnético generalmente se divide en tres regiones; infrarrojos cercanos, medios y lejanos, llamada así por su relación con el espectro visible. El infrarrojo cercano de mayor energía, aproximadamente $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ($0,7\text{--}2,5\text{ }\mu\text{m}$ de longitud de onda) puede excitar modos de vibraciones moleculares armónicos o combinados. El infrarrojo medio, aproximadamente $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$) se utiliza generalmente para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. El infrarrojo lejano, aproximadamente $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ($25\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$) tiene baja energía y puede usarse para espectroscopía rotacional y vibraciones de baja frecuencia. La región de 2-

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

130 cm^{-1} , que bordea la región de microondas, se considera la región de terahercios y puede sondear vibraciones intermoleculares. Los nombres y clasificaciones de estas subregiones son convenciones, y se basan solo vagamente en las propiedades moleculares o electromagnéticas relativas.

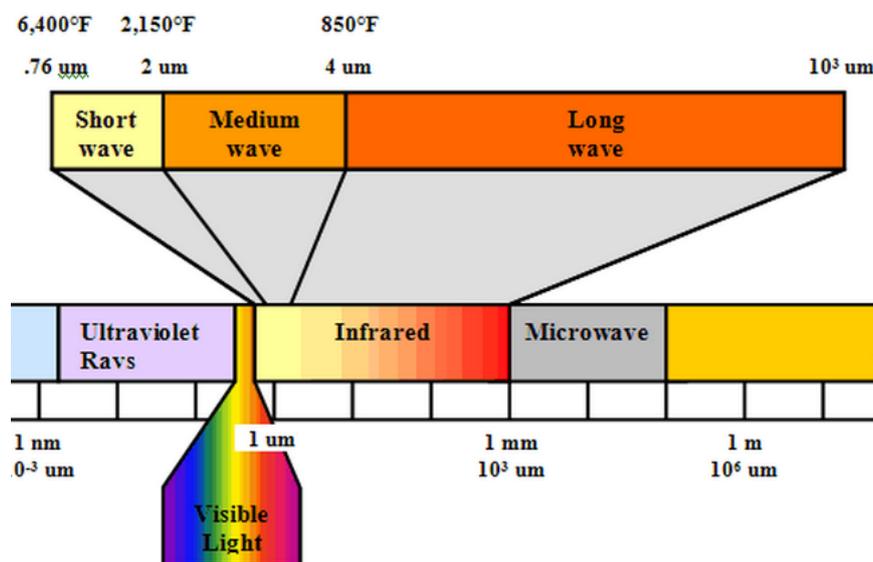


Figura 3.12- Regiones específicas del espectro electromagnético desde el Ultravioleta lejano hasta Microondas. Los valores exactos donde se encuentra la región del infrarrojo medio son resaltados.³⁸

Dentro de la región del I.R. Fundamental existen dos regiones, una de ellas es la llamada de los grupos funcionales de 4000cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , y la región dactilar de 1300 cm^{-1} a 670cm^{-1} .

En la región de los grupos funcionales la posición del pico de absorción es mayor o menor dependiendo solamente del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura molecular completa. La posición de los picos en la región dactilar es dependiente de la estructura molecular completa.

La radiación incidente debe tener una frecuencia igual a la frecuencia de la vibración que va a producir.

Que la vibración resultante produzca cambio en el momento dipolar, o sea que la vibración no absorberá radiación infrarroja, si no hay cambio en el momento dipolar se llama vibración inactiva y serán activas cuando haya dicho cambio en el momento dipolar. Dicho de otra manera, la primera condición necesaria para que una molécula absorba la luz infrarroja es que la molécula debe tener una vibración durante la cual el cambio en el momento dipolar con respecto a la distancia sea distinto de cero. Esta condición se puede resumir en forma de ecuación de la siguiente manera:

$$I = \frac{d\mu}{dx}, \quad \frac{d\mu}{dx} \neq 0$$

$d\mu$: cambio en el momento dipolar

dx : cambio en la distancia del enlace producida por la vibración

La espectroscopía infrarroja aprovecha el hecho de que las moléculas absorben frecuencias características de su estructura. Estas absorciones se producen a frecuencias resonantes, es decir, la frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia vibratoria. Las energías se ven afectadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y el acoplamiento vibrónico asociado.

En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas donde el hamiltoniano molecular correspondiente al estado fundamental electrónico puede aproximarse mediante un oscilador armónico. Bajo esta aproximación la vecindad de la geometría molecular de equilibrio y las frecuencias de resonancia están asociadas con los modos normales de vibración correspondiente a la superficie de energía potencial del estado fundamental electrónico molecular. Las frecuencias de resonancia también están relacionadas con la fuerza del enlace y con la masa de los átomos que componen el enlace. Por lo tanto, la frecuencia de las vibraciones está asociada con un modo de movimiento normal particular y un tipo de enlace particular.

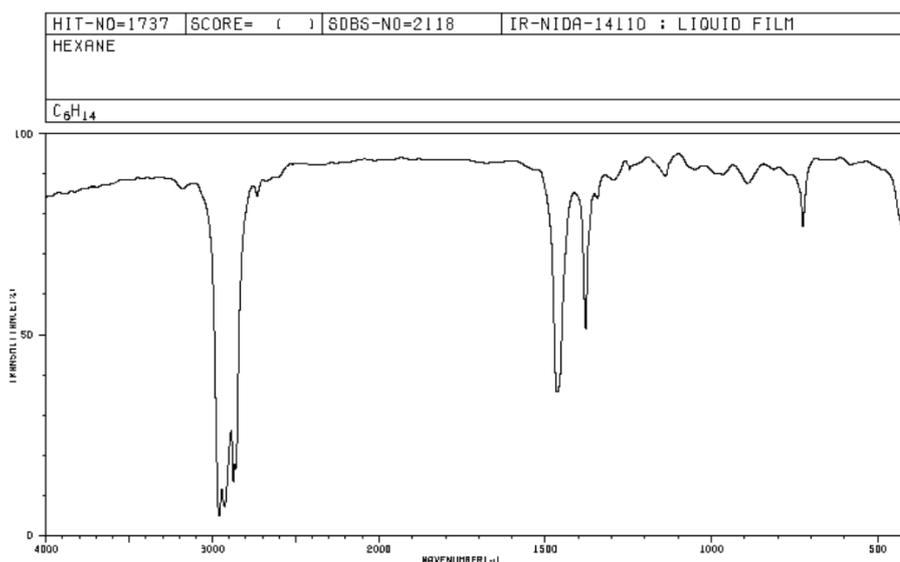


Figura 3.13- Espectro IR del n-hexano. Las bandas representan zonas donde los enlaces de la molécula absorben radiación infrarroja. IR del n-hexano. Las bandas representan zonas donde los enlaces de la molécula absorben radiación infrarroja. El espectro está representado en unidades de transmitancia las cuales son inversamente proporcional a las unidades de absorbancia.¹⁹

La absorptividad (ϵ) es la constante de proporcionalidad entre la concentración y la absorbancia, según la ley de Beer y depende de ($d\mu/dx$). La absorptividad es una medida absoluta de la intensidad de absorbancia infrarroja para una molécula específica en un número de onda específico. Sus unidades son $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Para una muestra pura, la concentración es máxima y las intensidades máximas son representaciones reales de los valores de $d\mu/dx$ para diferentes vibraciones. Sin embargo, en una mezcla, dos picos pueden tener diferentes intensidades porque hay moléculas presentes en diferente concentración.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Siendo:

- ϵ : la absorptividad ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- A: la absorbancia
- l: la longitud de la trayectoria (cm)
- c: la concentración (M)

3.3.1-Tipos de vibración

Para que un modo vibratorio en una muestra sea "IR activo", debe estar asociado con cambios en el momento dipolar³⁹. No es necesario un dipolo permanente, ya que la regla solo requiere un cambio en el momento dipolar.

Para que un modo vibratorio en una muestra sea "IR activo", debe estar asociado con cambios en el momento dipolar. No es necesario un dipolo permanente, ya que la regla solo requiere un cambio en el momento dipolar.

Una molécula puede vibrar de muchas formas, y cada una de ellas se denomina modo vibratorio. Existen reglas para restringir el número de modos vibratorios (grados de libertad), de acuerdo con la cantidad de átomos que la compongan (N) y a la geometría molecular. Las moléculas lineales tienen $3N - 5$ grados de libertad, mientras que las moléculas no lineales tienen $3N - 6$. Como ejemplo, el H_2O , una molécula no lineal, tendrá $3 \times 3 - 6 = 3$ grados de libertad.

Vibración de tensión (stretching). Los átomos unidos por enlaces simples, dobles o triples se acercan y alejan siguiendo la dirección del enlace, igual que oscilan dos masas unidas por un muelle³⁹.

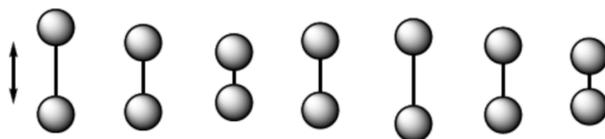


Figura 3.14-Vibración de tensión (stretching)

Hay dos modos de vibración de tensión: simétrica y asimétrica

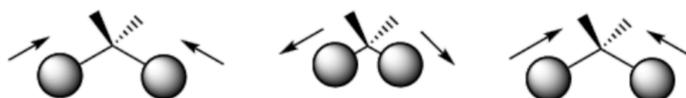


Figura 3.15-Vibración de tensión simétrica (symmetric stretching)

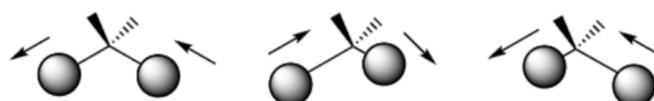


Figura 3.16-Vibración de tensión asimétrica (asymmetric stretching)

Vibración de flexión (bending). Los átomos vibran de modo que varían los ángulos, pero no las longitudes de enlace. Hay cuatro modos de vibraciones de flexión: tijera (scissoring) y balanceo (rocking) son en el mismo plano, cabeceo (wagging) y torsión (twisting), que osn fuera del plano.



Figura 3.17_Vibración de flexión asimétrica dentro del plano (scissoring)³⁹

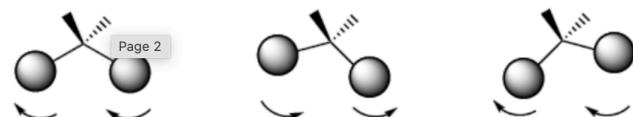


Figura 3.18-Vibración de flexión simétrica dentro del plano (rocking)³⁹

Los modos de vibración de cabeceo y torsión tienen lugar fuera del plano (Out of plane) y suelen representarse por Oop.

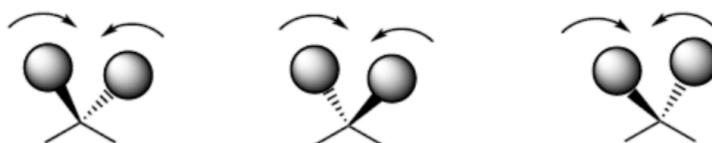


Figura 3.19-Vibración de flexión asimétrica fuera del plano (twisting)³⁹

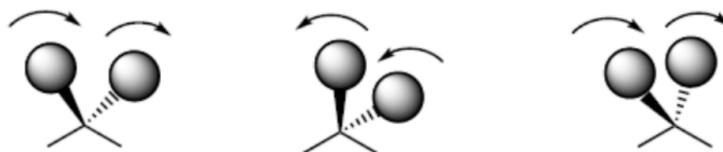


Figura 3.20-Vibración de flexión simétrica fuera del plano (wagging)³⁹

3.3.2- Modelo del Oscilador Armónico.

Los enlaces químicos en las moléculas no son rígidos al contrario están constantemente oscilando respecto a cierta posición de equilibrio⁴⁰. El modelo del oscilador armónico cuántico es la aproximación aplicada para explicar la energía de vibración en las moléculas. A temperatura ambiente estas oscilaciones del enlace son débiles, las cuales pueden aumentar cuando añadimos calor⁴¹.

El modelo del oscilador armónico explica las oscilaciones o vibraciones de los enlaces químicos, desde el punto de vista de un muelle conectando a dos cuerpos, que en este caso representan el enlace y los átomos alrededor, respectivamente⁴².

Un oscilador armónico se rige por la ley de Hooke según la cual la fuerza es

$$F = -Kx = -\frac{dE}{dx}$$

donde k es constante elástica y E_p la energía potencial elástica. Integrando esta expresión se obtiene:

$$E_p = \frac{1}{2}k \cdot x^2 \tag{Ecuación 1}$$

Donde:

- E_p : Es la energía potencial del cuerpo. Su unidad de medida en el Sistema Internacional es el Julio (J)
- k : Constante elástica del muelle. Depende del propio muelle en sí, cuanto mayor es su valor, más trabajo cuesta estirar el muelle. Su unidad de medida en el Sistema Internacional es Newton por metro (N/m)
- x : Distancia hasta la posición de equilibrio. Su unidad de medida en el Sistema Internacional es el metro (m)

Las transiciones entre los niveles de energía vibratoria pueden ser inducidas aproximadamente por absorción o emisión de radiación. Para entender esto, se necesita el conocimiento tanto de

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

los propios estados iniciales como finales. La energía del estado propio de un oscilador armónico se puede escribir como

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde h es la constante de Planck, v es el número cuántico vibracional y oscila entre $0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ y μ la masa reducida del sistema

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \quad \text{Ecuación 3}$$

La ecuación se escribe a menudo como

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_m \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde ν_m es la frecuencia vibratoria de la vibración.

La ecuación 1 indica que masas reducidas pequeñas (átomos de poca masa) y constantes de fuerza altas (enlaces fuertes) conducen a frecuencias altas. En estas condiciones las bandas de absorción salen a números de onda altos.

Como puede observarse en la Fig.3.22 las frecuencias altas dan lugar a un mayor espaciado entre los niveles energéticos.

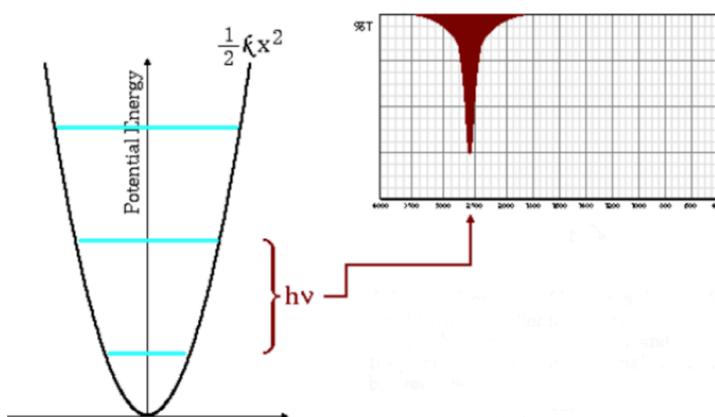


Figura 3.21- Gráfico de frecuencias de absorción altas⁴³

La ecuación 2 también indica que masas reducidas grandes y constantes de fuerza pequeñas (enlaces débiles) conducen a frecuencias bajas. En estas condiciones las bandas de absorción salen a números de onda bajos.

Como puede observarse en la Fig.3.23 las frecuencias bajas dan lugar a un menor espaciado entre los niveles energéticos.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

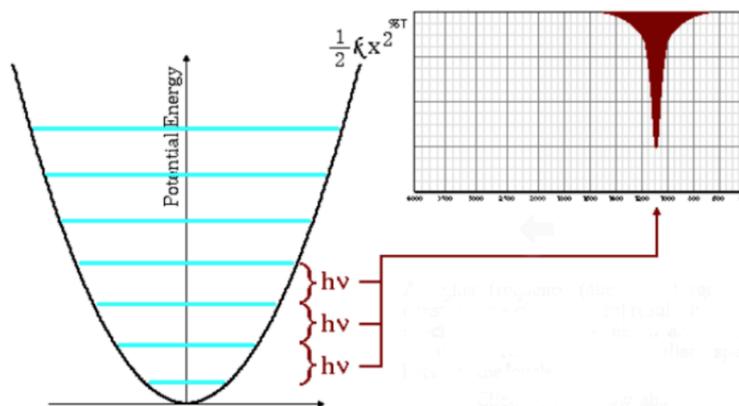


Figura 3.22- Gráfico de frecuencias de absorción altas⁴³

Las transiciones en los niveles de energía vibratoria pueden ser provocados por la absorción de la radiación, siempre que la energía de la radiación ($h\nu_{\text{fotón}}$) coincida **exactamente** con la diferencia de energía ($\Delta E_{v'v}$) entre el estado v cuántico vibracional y el estado cuántico v' . Esto se puede expresar como:

$$\begin{aligned}
 h\nu_{\text{fotón}} &= \Delta E_{v'v} \\
 &= E_{v'} - E_v \\
 &= \left(v' + \frac{1}{2}\right) h\nu_m - \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_m \\
 &= (v' + v) h\nu_m
 \end{aligned}$$

Ecuación 5

Consideremos solo las transiciones entre estados propios adyacentes así que

$$v' - v = \pm 1$$

Ecuación 6

que es positivo si se absorbe un fotón IR y negativo si se emite. Para la absorción de un fotón IR, la ecuación se simplifica a

$$\begin{aligned}
 h\nu_{\text{fotón}} &= h\nu_m \\
 &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}
 \end{aligned}$$

Ecuación 7

La frecuencia de radiación $\nu_{\text{fotón}}$ que provocará este cambio es idéntica a la frecuencia vibratoria clásica del enlace ν .

El cm^{-1} es la escala de número de onda y también se puede definir como $1/\text{longitud de onda en cm}$. A menudo se utiliza un número de onda debido a su relación directa tanto con la frecuencia como con la energía. La frecuencia de la radiación absorbida provoca que la frecuencia de vibración molecular para el proceso de absorción:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) &= \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \times 10^4 \left(\frac{\mu\text{m}}{\text{cm}}\right) \\ &= \frac{v(\text{Hz})}{c(\text{cm/s})}\end{aligned}$$

Ecuación 8

La ecuación se puede modificar para que la radiación pueda expresarse en números de onda:

$$\tilde{\nu}_m = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Ecuación 9

Donde c es la velocidad de la luz (cm/s) y v es el número de onda de un máximo de absorción (cm^{-1}).

3.4- Métodos computacionales

Para realizar toda la parte de cálculos hemos utilizado los softwares:

Avogadro: Es un editor molecular diseñado para su uso en química computacional, modelado molecular, bioinformática, ciencia de los materiales, y otras áreas relacionadas.

Gauss view 6: Es la última versión de una interfaz gráfica utilizada con Gaussian. Ayuda en la creación de archivos de entrada gaussianos, permite al usuario ejecutar cálculos gaussianos desde una interfaz gráfica sin necesidad de usar una instrucción de línea de comando y ayuda en la interpretación de la salida gaussianos (por ejemplo, puede usarla para trazar propiedades, animar vibraciones, visualizar espectros calculados, etc.)

Gaussian 16: es la última versión de la serie gaussianos de programas de estructura electrónica, utilizada por químicos, ingenieros químicos, bioquímicos, físicos y otros científicos de todo el mundo. Gaussian 16 ofrece un amplio conjunto de capacidades de modelado más avanzadas disponibles.

3.5- Metodología de trabajo

Para determinar la energía potencial, la optimización de la geometría, los orbitales moleculares, la superficie de potencial electrostático y la simulación de los espectros infrarrojos se utilizó como ya mencionamos anteriormente, la teoría del funcional de la densidad (DFT) por su bajo costo computacional y su precisión. Se adoptó el funcional B3LYP junto con la base 6-311G** empleando el software Gaussian 16. Se utilizó este funcional por brindar buenos resultados en estructuras moleculares de PAHs.

Se procedió de la siguiente manera:

Modelado y optimización de la geometría:

1. **Construcción de las estructuras:** Se utilizó el software Avogadro para construir las estructuras de los coronenos unidos por cadenas de carbonos de diferentes longitudes (4C, 5C y 6C).
2. **Optimización de geometría:** Se realizaron cálculos de optimización de geometría utilizando Gaussian. Se procedió con los siguientes pasos:
 - **Dibujo de las estructuras:** Se dibujaron las estructuras C4, C5 y C6 en Avogadro. Estos archivos se guardaron en formato PDB para abrirlos en GaussView.
 - **Cálculos iniciales:** Se lanzaron cálculos para la optimización de geometría, vibraciones y simulación de espectro infrarrojo utilizando la base 6-311** para obtener una geometría inicial optimizada.
 - **Cálculos de coronenos solos:** También se realizaron cálculos de optimización de geometría y vibraciones de la molécula de coronenos solo, para obtener resultados más precisos sobre la energía de estabilización de las moléculas estudiadas.
 - **Corrección de la geometría:** Se examinó y corrigió la geometría obtenida si fue necesario, considerando tanto teorías como datos experimentales conocidos.
 - **Frecuencias imaginarias:** Si algún cálculo resultó en una frecuencia imaginaria (frecuencia negativa), se forzaron los cálculos para evitar estas frecuencias.

3. Comparación de energías:

- Se compararon las energías de las estructuras C4, C5 y C6 por átomo de carbono. Así se descartó la energía de los dos coronenos, que debería ser igual para todos, centrándose solo en la energía de la cadena de carbono.
- Se compararon las energías de la cadena de carbono en las estructuras C4, C5 y C6 para cada funcional. Se eligió el funcional que proporcionó la menor energía, es decir, la mayor estabilidad. Se observó que el funcional 1 daba la menor energía en C4 y C6, mientras que el funcional 2 lo hacía en C5. Sin embargo, se optó por usar el funcional 1 para todas las estructuras para mantener la consistencia.

4. Cálculos CUBE:

- Con las estructuras optimizadas usando el funcional 1, se crearon archivos .chk, que luego se convirtieron en .fchk para ser leídos por un script de cálculo CUBE.
- Se lanzaron cálculos CUBE para obtener los orbitales HOMO y LUMO, la densidad electrónica y el potencial electrostático.

5. Generación de gráficos:

- Una vez obtenidos estos archivos, se generaron los gráficos de los orbitales HOMO y LUMO, y del potencial electrostático.

Este procedimiento asegura la consistencia en la selección del funcional y la obtención de datos precisos sobre la estructura y propiedades electrónicas de los coronenos unidos por cadenas de carbono.

Para una mejor comprensión, a continuación, se presentan las figuras correspondientes a las estructuras C4, C5 y C6 sin la optimización de la geometría:

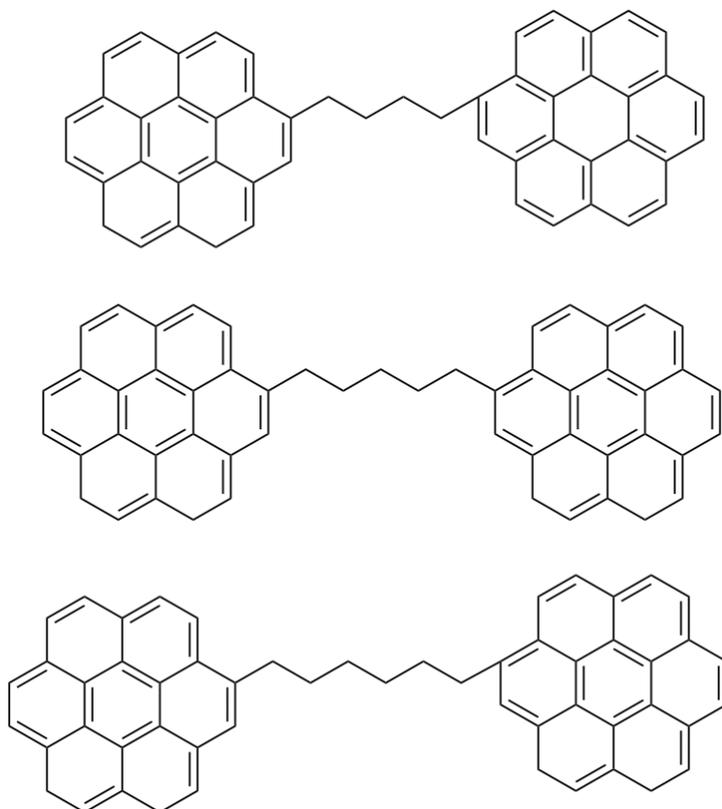


Figura 3.23-De arriba a abajo estructuras 4C, 5C y 6C, sin ningún cálculo hecho de optimización de geometría ni vibraciones .

Capítulo 4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1-Elección del funcional según su energía de estabilización

En esta sección analizaremos la estabilidad de los tres funcionales elegidos a evaluar para quedarnos con el de mejor resultado para luego seguir con los demás cálculos y así obtener un resultado óptimo en cuestión de cálculos y para que todo el análisis sea coherente. Primero, evaluaremos el aporte energético de la cadena por átomo de carbono utilizando diferentes funcionales. Luego analizaremos su estructura en conjunto.

Para realizar este análisis, eliminamos el aporte energético de los dos coronenos, ya que son estructuras comunes a las tres estructuras a analizar. De este modo, solo consideramos la energía aportada por la cadena y cada átomo de carbono de la misma, simplificando y acortando el análisis.

Se han realizado cálculos con tres diferentes funcionales: funcional 1 (B3LYP), funcional 2 (BPW91) y funcional 3 (WB97XD). Se eligieron estos tres funcionales basándonos en la revisión de referencias y artículos académicos ^{44 45 46 47 48} donde se ha realizado un trabajo exhaustivo de evaluación de funcionales para este tipo de moléculas, específicamente los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) unidos a pequeñas cadenas de carbonos. Para ello se realizaron los cálculos (ver sección Teoría y Métodos, metodología de trabajo), indicando en el archivo de entrada las características específicas del cálculo que se quería realizar, las cuales son optimización de la geometría y sus vibraciones (simulación de espectros IR).

El objetivo es determinar cuál de estos funcionales proporciona los mejores resultados en términos de energía estabilizadora para los coronenos unidos a la cadena de carbono. Para todos los cálculos, se utilizó la misma base 6-311**, ya que es la que mejor se ajusta a las moléculas de la familia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) unidos a cadenas de carbono.

Como mencionamos anteriormente en la sección de introducción, nuestro estudio se basa en tres estructuras que consisten en dos coronenos unidos por una cadena de carbono. A partir de ahora, denominaremos C4 a los coronenos unidos por una cadena de 4 carbonos, C5 a los coronenos unidos por una cadena de 5 carbonos, y C6 a los coronenos unidos por una cadena de 6 carbonos (ver estructuras en sección metodología de trabajo).

Para diferenciar los resultados de los cálculos de optimización de geometría y vibraciones realizados con los tres diferentes funcionales, utilizaremos la siguiente nomenclatura:

Al C4 optimizado con el funcional 1 lo llamaremos 4Cf1, con el funcional 2, 4Cf2, y con el funcional 3, 4Cf3.

Aplicaremos la misma nomenclatura para los coronenos C5 y C6, resultando en 5Cf1, 5Cf2, 5Cf3, y 6Cf1, 6Cf2, 6Cf3 respectivamente.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Se calcula la energía del átomo de carbono de manera individual con cada funcional

Tabla 4.1-Energías del átomo de carbono sin Hidrogeno

Funcional	Energía (Hartree)	Energía (eV)
Cf1	-37,791909	-1028,3708
Cf2	-37,774142	-1027,8873
Cf3	-37,773775	-1027,8773

Tabla 4.2 Energías por átomo de carbono y de estabilización

Estructura	E. (eV)	N.º átomos de Carbono	E _{por at.c} (eV)	E _{estabilización} (eV)	Mayor E _{estabilización}
C4f1	-54270,2315	4	-1028,3708	37618,8655	-460,8063948
C4f2	-54264,719	4	-1027,8873	-12538,29247	
C4f3	-54251,0564	4	-1027,8773	-12534,8868	
C5f1	-55304,6897	5	-1028,3708	-10032,5672	-368,777184
C5f2	-55314,1538	5	-1027,8873	-10034,94346	
C5f3	-55284,8971	5	-1027,8773	-10029,10212	
C6f1	-56342,3434	6	-1028,3708	-8362,019822	-307,2984052
C6f2	-56336,7373	6	-1027,8873	-8361,568925	
C6f3	-56322,1476	6	-1027,8773	-8359,147296	

El cálculo realizado para obtener la energía aportada por la cadena de carbono es el siguiente:

$$\frac{[(E_{tot}) - (E_C \times N^{\circ}C)]}{N^{\circ}C}$$

E_{tot}: Energía total de la molécula

E_C: Energía por átomo de carbono

N.º C: número de átomos de carbono que tiene la cadena

Como se puede observar en la tabla 4-2, se presentan los resultados de energía para diferentes funcionales, f1, f2 y f3, para las estructuras C4, C5 y C6. Para las estructuras C4 y C6, el funcional que proporciona la menor energía, es el funcional 1 (B3LYP). En el caso de la estructura con 5 átomos de carbono (C5), el funcional que da como resultado una mejor estabilización de la molécula es el funcional 2 (BPW91).

A pesar de que para la estructura C5 el funcional BPW91 proporciona una menor energía, para mantener la consistencia en los cálculos y comparaciones entre diferentes estructuras, se decidió continuar utilizando el funcional B3LYP para todos los cálculos subsiguientes. Esto incluye cálculos de orbitales moleculares y mapas de potencial electrostático.

Utilizar un único funcional (B3LYP) para todos los cálculos asegura que las comparaciones entre diferentes estructuras sean coherentes y consistentes, evitando interpretaciones erróneas introducidas por el uso de diferentes funcionales.

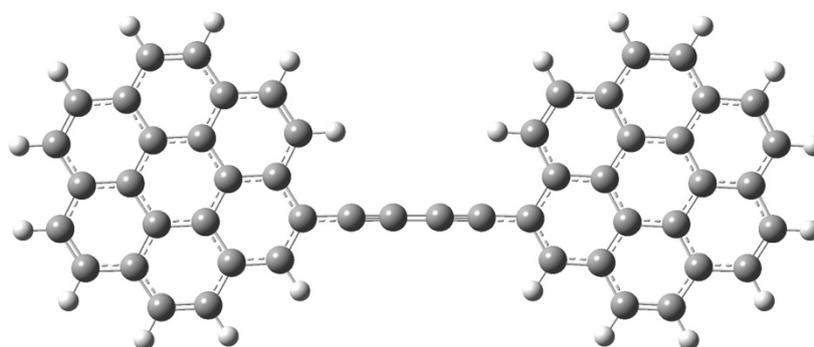


Figura 4.1-Estructura de 4Cf1

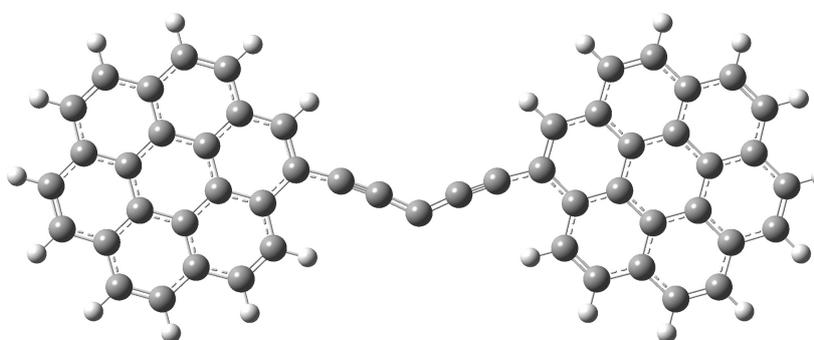


Figura 4.2-Estructura de 5Cf1

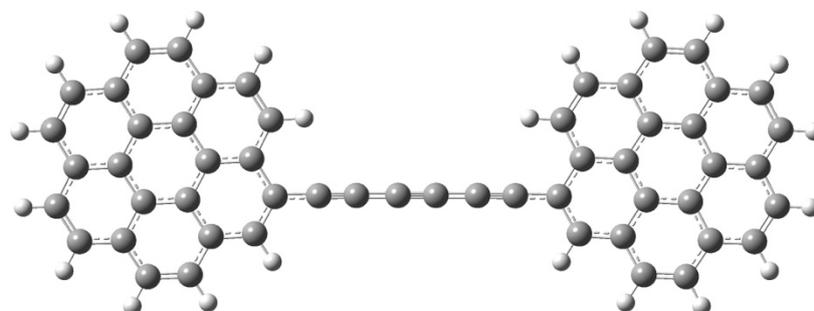


Figura 4.3-Estructura de 6Cf1

4.2-Análisis de estructura

4.2.1-El coroneno y su aromaticidad

Un hidrocarburo aromático o areno es un compuesto orgánico **cíclico** conjugado que posee una mayor estabilidad debido a la deslocalización electrónica en enlaces π ⁴⁹. Para determinar esta característica se aplica la regla de Hückel (debe tener un total de $4n+2$ electrones π en el anillo) en consideración de la topología de superposición de orbitales de los estados de transición. Para que se dé la aromaticidad, deben cumplirse ciertas premisas, por ejemplo que los dobles enlaces resonantes de la molécula estén conjugados y que se den al menos dos formas resonantes equivalentes. La estabilidad excepcional de estos compuestos y la explicación de la regla de Hückel han sido explicada cuánticamente, mediante el modelo de "partícula en un anillo".

El ejemplo típico de la familia de los hidrocarburos aromáticos es el benceno (C_6H_6), pero existen otras moléculas, como la familia de anulenos, hidrocarburos monocíclicos totalmente conjugados de fórmula general $(CH)_n$.

Una característica de los hidrocarburos aromáticos como el benceno, es la coplanaridad del anillo o la también llamada resonancia, debida a la estructura electrónica de la molécula. Al dibujar el anillo del benceno se le colocan tres enlaces dobles y tres enlaces simples. Dentro del anillo no existen en realidad dobles enlaces conjugados resonantes, sino que la molécula es una mezcla simultánea de todas las estructuras, que contribuyen por igual a la estructura electrónica. En el benceno, por ejemplo, la distancia interatómica C-C está entre la de un enlace σ (sigma) simple y la de uno π (doble).

Todos los derivados del benceno, siempre que se mantenga intacto el anillo, se consideran aromáticos. La aromaticidad puede incluso extenderse a sistemas policíclicos, como el naftaleno, antraceno, fenantreno y coronenos entre otros más complejos, incluso ciertos cationes y aniones, como el pentadienilo, que poseen el número adecuado de electrones π y que además son capaces de crear formas resonantes. El coroneno es una molécula aromática. Es un hidrocarburo policíclico aromático (PAH) que consiste en seis anillos bencénicos fusionados en una estructura planar. Su estructura altamente conjugada y sus propiedades electrónicas lo clasifican como una molécula aromática.

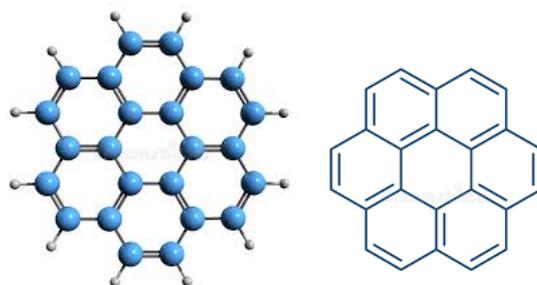


Figura 4.4-estructura aromática del coroneno

4.2.2-La cadena carbínida que une a los dos coronenos:

Los carbinos son cadenas lineales de carbono sin Hidrogeno con hibridación sp , que pueden presentar una alternancia de enlaces simples y triples (poliéno) o dobles enlaces consecutivos (cumuleno). La estabilidad energética de los carbinos puede lograrse uniendo sus extremos a átomos de carbono sp^2 o sp^3 de diversas nanoestructuras basadas en el carbono, como fragmentos similares al grafeno o estructuras similares al fullereno y PAHs.⁵⁰ Cuando esto ocurre, se altera la secuencia ideal de enlace simple-triple o doble-doble. La unión de una cadena de carbono con dos grupos PAH se produce a través de un único enlace σ . Por lo tanto, los sistemas PAH-carbino-PAH tienden a desarrollar una alternancia de enlace simple-triple en la cadena. Esto puede lograrse fácilmente cuando la cadena está formada por un número par de átomos de carbono ($C_{2n-2PAH}$), sin electrones no apareados, lo que da lugar a un estado básico de espín singlete (configuración de capa cerrada) ⁷.

Además, se ha demostrado experimentalmente⁷ que las cadenas de carbono neutro formadas por un número par de átomos de carbono (C_{2n}) existen en la geometría lineal solo hasta $n = 5$. Esta estructura es la que observamos en las estructuras C4f1 y C6f1, donde la cadena carbínida adopta una forma de poliéno alternando enlaces simples y triples y tiene geometría lineal. Esta linealidad también se debe al impedimento estérico de los dos coronenos, la cadena se “estira” para tener la mayor distancia que separe a los dos coronenos. La configuración lineal de la cadena de carbono permite minimizar la repulsión estérica entre los voluminosos grupos PAH (coronenos), lo cual es esencial para mantener la estabilidad estructural y energética del sistema. La alternancia de enlaces simples y triples, característica de los poliéno, se ajusta perfectamente a esta disposición, garantizando así que la cadena mantenga una geometría lineal a pesar de las posibles tensiones internas.

Esto se puede observar claramente en las figuras 4.5 y 4.7 (C4f1 y C6f1), donde la cadena carbínida entre los dos grupos PAH adopta una configuración estirada y lineal, optimizando la

separación entre los coronenos y manteniendo la integridad de la estructura molecular. La combinación de la deslocalización electrónica y la repulsión estérica de los grupos PAH contribuye a esta conformación extendida, reafirmando la importancia de estos factores en la estabilidad de los sistemas PAH-carbino-PAH.

Las figuras 4.5 y 4.7 (C4f1 y C6f1) muestra la estructura de un poliéno lineal conectado a dos grupos PAH. Esta configuración permite la estabilización de la cadena de carbono a través de la deslocalización de los electrones π , contribuyendo a la estabilidad global del sistema. La alternancia de enlaces simples y triples es visible en la cadena, lo que confirma la descripción teórica de los carbinos y su comportamiento en nanoestructuras basadas en carbono. Además, esta cadena de poliéno facilita la resonancia a lo largo de todo el sistema, haciendo que la deslocalización de los electrones sea más efectiva.

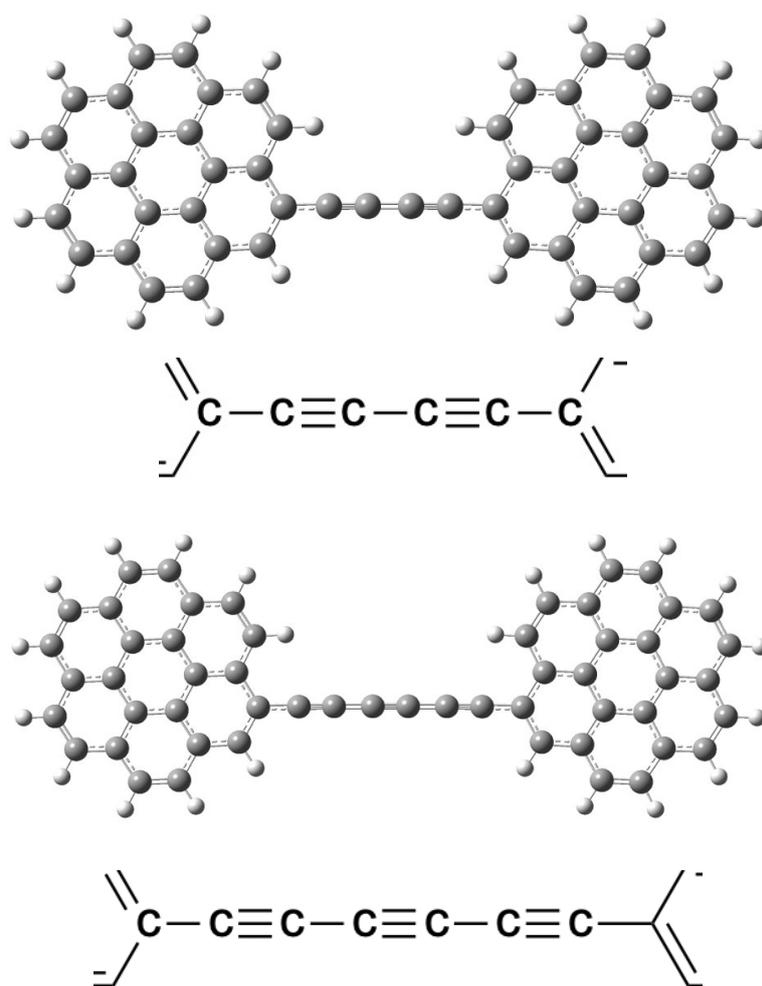


Figura 4.5-Forma de poliéno lineal de las cadenas en 4Cf1 y 6Cf1

Alternativamente, las estructuras C_{2n+1} -2PAH, que contienen un número impar de átomos de carbono en la cadena, no pueden contar con un número entero de enlaces sencillos-triples y a menudo presentan dobles enlaces en el centro de la cadena (cumuleno). Al ser una cadena carbinida, intenta adoptar una estructura de poliéno, similar a cuando la cadena tiene un número par de carbonos, para estabilizarse con los dos coronenos que están unidos a ella. Sin embargo, un número impar de carbonos no puede alcanzar completamente esta configuración. Adoptando la forma de poliéno, con alternancia de enlaces simples y triples, se forma un carbeno en el carbono central, quedando un par solitario en la cadena; este par de electrones no enlazados se conjuga a través de la cadena (ver figura 4.6).

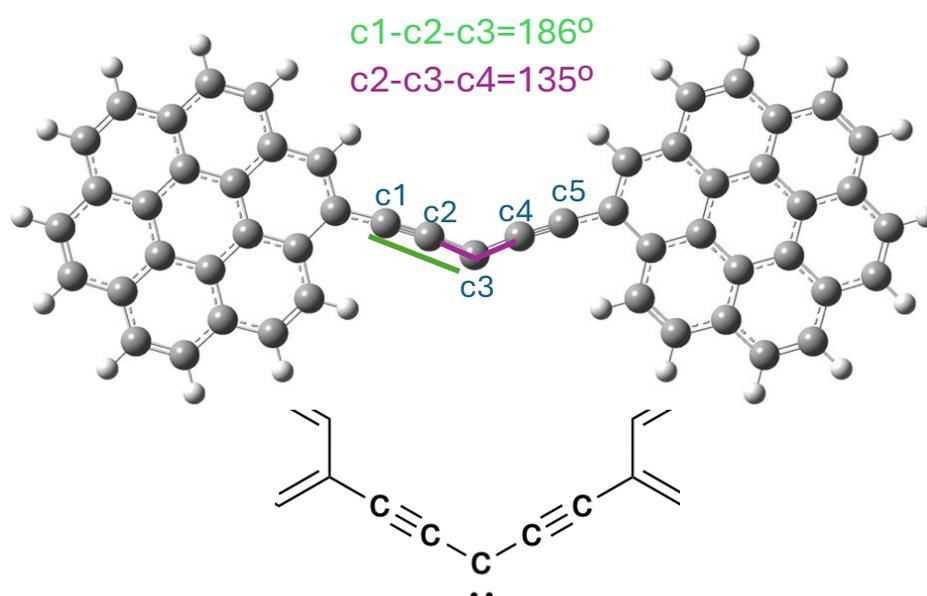


Figura 4.6-Cadena angular de 5Cf1

Al ser una cadena de un número impar de carbonos, no puede disponerse en una configuración lineal entre los dos coronenos sin romper la simetría. Para minimizar las tensiones estéricas y maximizar la estabilidad conformacional, la cadena carbinida de 5 carbonos, debido al carbeno central, tiende a formar una disposición angular entre los dos coronenos (ver Figura 4.6). Esta disposición angular permite una disposición más favorable de los átomos de carbono en la cadena y reduce las interacciones estéricas entre la cadena y los coronenos. La forma angular, como se observa en la Figura 4.6, debería tener un ángulo de 120° (entre los carbonos c2-c3-c4) pero debido al impedimento estérico y a la repulsión de los electrones de los coronenos, vemos cómo este ángulo se hace mayor y no se cierra del todo, midiendo 135° (ver Figura 4.6).

Además, los tres carbonos adyacentes al carbeno (c1-c2-c3 y c3-c4-c5) no forman un ángulo de 180° ; en cambio, este ángulo se expande a 186° , lo que reduce aún más la interacción entre la densidad electrónica, disminuyendo la conjugación π , e incrementando el impedimento estérico entre los dos coronenos.

En las estructuras C_{2n+1} -2PAH, dos electrones con la misma orientación de espín están deslocalizados en toda la cadena, lo que da un momento magnético total de $2\mu_B$ y da lugar a una configuración de capa abierta con un estado básico de triplete de espín (momento magnético de espín $S = 1$)⁷. Este estado de triplete de espín convierte al carbono del medio de la cadena (c3) en un comportamiento similar al de un carbeno. Los carbenos son especies neutras divalentes en las que el átomo de carbono tiene sólo seis electrones en su capa de valencia. La geometría de un carbeno puede ser lineal (I) o angular (II, III, IV y V) (ver figura 4.7). En la primera, el carbeno posee una hibridación sp con dos orbitales p degenerados en energía, mientras que en la segunda el átomo de carbono carbénico adopta una hibridación sp² que hace que estos dos orbitales, ahora denominados p π y σ , dejen de estar degenerados. El orbital σ adquiere un mayor carácter s y se estabiliza, mientras que el p π se mantiene inalterado. La mayor parte de los carbenos tienen una estructura angular y su multiplicidad de espín dependerá de la diferencia energética entre el estado singlete y el triplete, que a su vez vendrá determinada por los factores electrónicos y estéricos de los sustituyentes del carbeno. Nuestra estructura se acomoda en la geometría angular triplete, dando así una forma de V a la cadena carbinida polieno en C5f1.

Al ser una cadena de un número impar de carbonos, no puede disponerse en una configuración lineal entre los dos coronenos sin romper la simetría. Para minimizar las tensiones estéricas y maximizar la estabilidad conformacional, la cadena carbínida de 5 carbonos, debido al carbeno central, tiende a formar una disposición angular entre los dos coronenos. Esta disposición angular permite una disposición más favorable de los átomos de carbono en la cadena y reduce las interacciones estéricas entre la cadena y los coronenos. La forma angular, como se observa en la figura 4.7, debería tener un ángulo de 120° (entre los carbonos c2-c3-c4) pero debido al impedimento estérico y a la repulsión de los electrones de los coronenos, vemos cómo este ángulo se hace mayor y no se cierra del todo, midiendo este ángulo 135° . Además, los tres carbonos adyacentes al carbeno (c1-c2-c3 y c3-c4-c5) no forman un ángulo de 180° ; en cambio, este ángulo se expande a 186° , lo que reduce aún más la interacción entre la densidad electrónica y el impedimento estérico de los dos coronenos.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Esta forma angular puede deberse a que las estructuras C_{2n+1} -2PAH, que contienen un número impar de átomos de carbono en la cadena, no pueden constar de un número entero de enlaces sencillos-triples y pueden presentar dobles enlaces en el centro de la cadena (cumuleno). En las estructuras C_{2n+1} -2PAH, dos electrones con la misma orientación de espín están deslocalizados en toda la cadena, lo que da un momento magnético total de $2\mu_B$ y da lugar a una configuración de capa abierta con un estado básico de triplete de espín (momento magnético de espín $S = 1$). Este estado de triplete de espín convierte al carbono del medio de la cadena (C3) en un comportamiento similar al de un carbeno. Los carbenos son especies neutras divalentes en las que el átomo de carbono tiene sólo seis electrones en su capa de valencia. La geometría de un carbeno puede ser lineal (I) o angular (II, III, IV y V) (ver figura 4.8). En la primera, el carbeno posee una hibridación sp con dos orbitales p degenerados en energía, mientras que en la segunda el átomo de carbono carbénico adopta una hibridación sp^2 que hace que estos dos orbitales, ahora denominados $p\pi$ y σ , dejen de estar degenerados. El orbital σ adquiere un mayor carácter s y se estabiliza, mientras que el $p\pi$ se mantiene inalterado. La mayor parte de los carbenos tienen una estructura angular y su multiplicidad de espín dependerá de la diferencia energética entre el estado singlete y el triplete, que a su vez vendrá determinada por los factores electrónicos y estéricos de los sustituyentes del carbeno. Nuestra estructura se acomoda en la geometría angular triplete, dando así una forma de V a la cadena carbínida poliéno en C5.

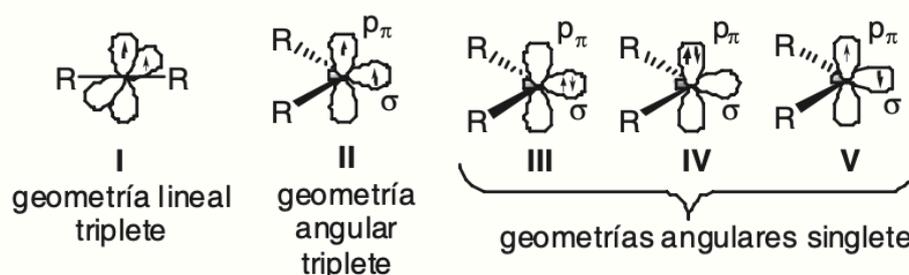


Figura 4.7-Estructuras lineal y angular de carbenos

4.2.3-Aromaticidad de C4f1 y C6f1:

Cada coroneno es una molécula aromática, aunque no cumple estrictamente la regla de Hückel ($4n+2$). Sin embargo, debido a su estructura conjugada y estabilidad, el coroneno es generalmente considerado aromático. Una cadena de 4 o 6 carbonos puede actuar como un puente entre los dos coronenos. Para que haya una conjugación efectiva a lo largo de la cadena de 4 o 6 carbonos, los orbitales p de los carbonos en la cadena deben estar alineados adecuadamente para permitir la deslocalización de los electrones π . Estas cadenas de número par de carbonos tienen una forma lineal y se comportan como polienos, lo que significa que los orbitales p están alineados, permitiendo una resonancia y conjugación efectiva en todo el sistema global. La alternancia de enlaces simples y triples en la cadena de carbonos también facilita esta conjugación. Si los dos coronenos están conectados de manera que la cadena de 4 o 6 carbonos permite la conjugación de los enlaces π , se puede mantener cierta resonancia a lo largo de toda la estructura (ver figuras 4.5). La conjugación a través de una cadena de un número par de átomos de carbono puede facilitar la deslocalización de los electrones π entre las dos unidades de coroneno, aumentando la estabilidad y manteniendo la resonancia global. La estructura global puede exhibir una deslocalización extendida de los electrones π si la cadena de 4 o 6 carbonos permite esta conjugación.

4.2.4-Aromaticidad de C5f1:

Cuando existe una cadena de 5 átomos de carbono para unir dos coronenos, se introduce una configuración angular debido al número impar de átomos y al carbeno. Sin embargo, esta configuración no es completamente angular, ya que el ángulo es mayor debido al impedimento estérico de los coronenos. Debido a esta forma angular, los orbitales π no pueden estar bien alineados, lo que reduce la deslocalización de los electrones en estos orbitales. Además, al tener un carbono carbénico central tiene un par de electrones solitarios. Este par solitario se conjuga principalmente dentro de la cadena y no alcanza a los coronenos, limitando la conjugación a la cadena misma (ver figura 4.6).

Todo esto afecta la conjugación total del sistema, es decir, la resonancia y la conjugación de los coronenos a lo largo de la cadena se ven afectadas. Aunque existe una deslocalización de los electrones, esta no es tan efectiva como en las otras dos estructuras, C4f1 y C6f1, donde se demuestra claramente la conjugación de todo el sistema. La falta de una conjugación efectiva a lo largo de la cadena de 5 carbonos interrumpe la deslocalización de los electrones π entre los coronenos, lo que puede llevar a una disminución de la estabilidad relativa de la molécula

combinada en comparación con los coronenos individuales. Esta interrupción de la conjugación puede resultar en una estructura menos aromática. Aunque los coronenos individuales siguen siendo aromáticos, la falta de conjugación a lo largo de la cadena de carbono afecta la aromaticidad de la estructura en general.

4.3- Estabilidad de las estructuras 4Cf1, 5Cf1 y 6Cf1

4.3.1- Estabilidad de las moléculas 4Cf1 y 6Cf1

Las cadenas de carbono monoatómicas sin terminaciones (no tienen átomos o grupos de átomos añadidos en sus extremos) (C_{2n} y C_{2n+1}) son conocidas por ser altamente reactivas. Son cadenas de carbono que están abiertas en ambos extremos, lo que las hace más reactivas porque no tienen grupos protectores o estabilizadores en esos extremos para reducir su reactividad.

Sin embargo, la estabilidad energética de las cadenas de carbono se puede lograr al enlazar sus extremos a fragmentos basados en C sp^2 o sp^3 , como se predice mediante simulaciones de DFT⁵¹ y experimentos⁵²⁷. Para evaluar la estabilidad de las moléculas orgánicas mixtas aromáticas-alifáticas (C4f1, C5f1 y C6f1) presentadas en este trabajo, utilizando DFT, calculamos la energía de estabilización por átomo de carbono. Dicha energía queda definida como:

$$\frac{[(E_{tot}) - (E_C \times N^{\circ}C)] - (2 \times E_{cor})}{N^{\circ}C}$$

E_{tot} : Energía total de la molécula

E_C : Energía por átomo de carbono

$N^{\circ}C$: número de átomos de carbono que tiene la cadena

E_{cor} : Energía del coroneno

La energía del átomo de carbono y del coroneno se calculó a través del cálculo DFT con el mismo funcional f1 (B3LYP) para coherencia con los resultados.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Tabla 4.3- Energía del átomo de carbono sin hidrogeno y del coroneno solo

Funcional	Energía (Hartree)	Energía (eV)
Cf1	-37,791909	-1028,3708
Cf2	-37,774142	-1027,8873
Cf3	-37,773775	-1027,8773

Tabla 4.4- Energías de estabilización por átomo de carbono de C4, C5 y C6

Estructura	$E_{\text{estructura}}$ (eV)	$E_{\text{por at. C}}$ (eV)	N.º átomos de C de la cadena	$E_{\text{coronenos}}$ (eV)	$E_{\text{estabilización por átomo de C}}$
C4f1	-54270,2315	-1028,3708	4	-27983,408	0,326027
C5f1	-55304,6897	-1028,3708	5	-27983,408	-0,956671
C6f1	-56342,3434	-1028,3708	6	-27983,408	-2,344385

Como se puede observar en la tabla 4.4 las energías de estabilización de las tres estructuras tienen una variación de alrededor de 1.5 eV. Las tendencias observadas en las energías son debido a las propiedades estructurales de los sistemas, fundamentalmente efectos estéricos y geometría.

Las energías de estabilización de las cadenas de 5 y 6 átomos de carbono son negativas, lo que indica que estas estructuras son estables. Sin embargo, la energía de la cadena de 4 átomos de carbono es positiva, aunque con muy poca diferencia en comparación con las otras dos. Esto sugiere que la estructura de 4 átomos de carbono es la menos estable de las tres. Esto se debe a la corta distancia entre los dos coronenos, que son moléculas voluminosas con alta densidad electrónica debido a su nube π . Cuando los coronenos están demasiado juntos, se repelen, y la distancia proporcionada por la cadena de 4 átomos de carbono no es suficiente para evitar esta repulsión, lo que afecta negativamente la estabilidad global de la molécula.

La siguiente en estabilidad es la cadena de 5 átomos de carbono. Aunque su estructura es angular en lugar de lineal, es más estable porque, como se mencionó en la sección anterior, esta cadena no forma un ángulo de 120° como sería en una geometría angular ideal. En cambio, su ángulo está forzado a 135° , y los ángulos de los carbonos adyacentes también están forzados a 186° en lugar de 180° . Esto ayuda a aumentar la distancia entre los coronenos, reduciendo la repulsión.

Por último, la estructura más estable de las tres es la cadena de 6 átomos de carbono, que tiene una configuración lineal. Esta disposición es la más favorable para mantener una separación óptima entre los coronenos. Las distancias entre los átomos de coroneno enlazados a las cadenas (Ca-Cb) de 4, 5 y 6 átomos de carbono son, respectivamente, 6.64 Å, 7.60 Å y 9.22 Å.

Como se puede observar en la tabla que muestra la energía de estabilización por átomo de carbono, las energías de estabilización de las tres estructuras no varían significativamente entre sí, con una variación de alrededor de 1,5 eV. Aunque ya se ha demostrado que este tipo de estructuras son estables (mencionado anteriormente con referencia a artículos científicos), los resultados para estas estructuras son los siguientes.

Las energías de estabilización de las cadenas de 5 y 6 átomos de carbono son negativas, lo que indica que estas estructuras son estables. Sin embargo, la energía de la cadena de 4 átomos de carbono es positiva, aunque con muy poca diferencia en comparación con las otras dos. Esto sugiere que, aunque es estable, la estructura de 4 átomos de carbono es la menos estable de las tres. Esto se debe a la corta distancia entre los dos coronenos, que son moléculas con una densidad electrónica voluminosas debido a su nube π . Cuando los coronenos están demasiado juntos, se repelen, y la distancia proporcionada por la cadena de 4 átomos de carbono no es suficiente para evitar esta repulsión, lo que afecta negativamente la estabilidad global de la molécula.

La siguiente en estabilidad es la cadena de 5 átomos de carbono. Aunque su estructura es angular en lugar de lineal, es más estable porque, como se mencionó en la sección anterior, esta cadena no forma un ángulo de 120° como sería en una geometría angular ideal. En cambio, su ángulo está forzado a 135°, y los ángulos de los carbonos adyacentes también están forzados a 186° en lugar de 180°. Esto ayuda a aumentar la distancia entre los coronenos, reduciendo la repulsión.

Por último, la estructura más estable de las tres es la cadena de 6 átomos de carbono, que tiene una configuración lineal. Esta disposición es la más favorable para mantener una separación óptima entre los coronenos. Las distancias entre los átomos de coroneno enlazados a las cadenas (Ca-Cb) de 4, 5 y 6 átomos de carbono son, respectivamente, 6.64 Å, 7.60 Å y 9.22 Å.

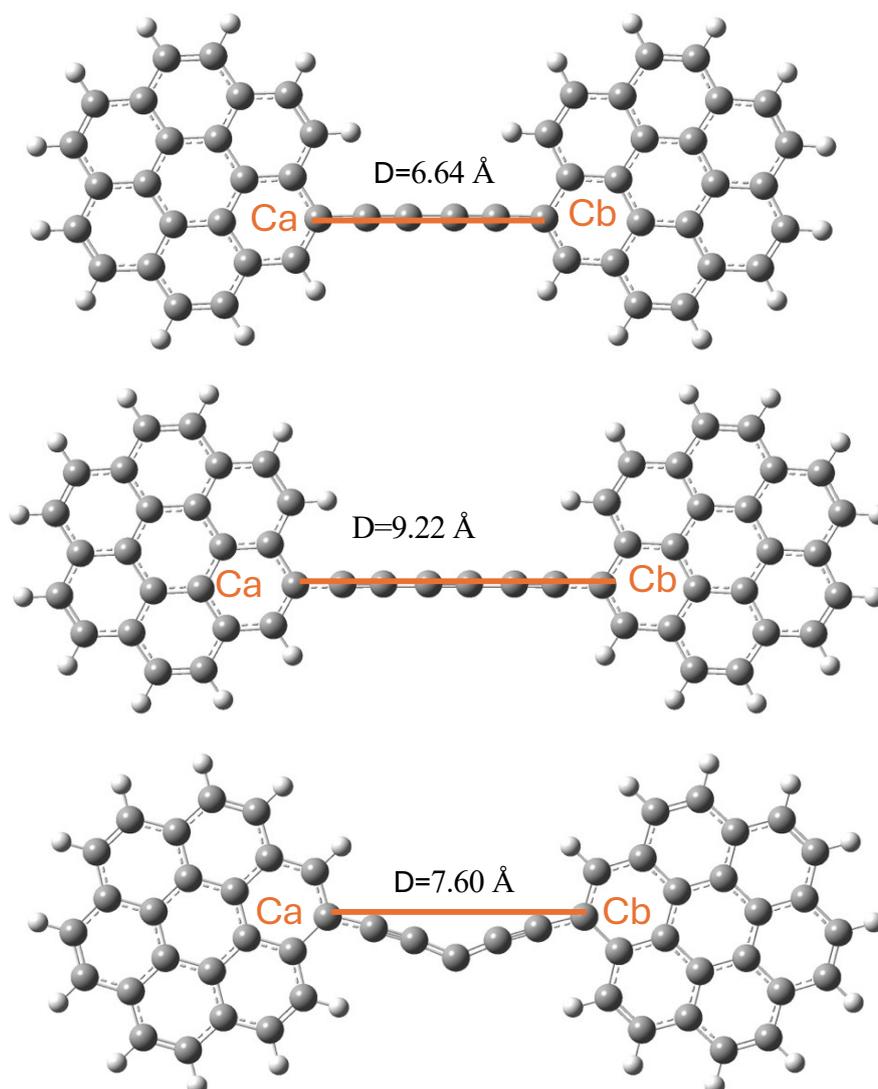


Figura 4.8 distancias entre átomos de coronenos enlazados a los extremos de las cadenas carbínidas de 4Cf1, 5Cf1 y 6Cf1

4.3.2-Estabilidad del carbeno en 5Cf1

Como mencionamos anteriormente en la sección de estructura, un carbeno es una especie divalente neutra en la que el átomo de carbono tiene únicamente seis electrones en su capa de valencia y estado de oxidación II ⁵³ (ver sección 4.2.2)

Estructuralmente un carbeno puede tener geometría lineal o angular. La geometría lineal se caracteriza por una hibridación sp del átomo de carbono carbénico con dos orbitales degenerados de no enlace (px y py). Para la geometría angular, esta degeneración se rompe y

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

el carbono carbénico adopta una hibridación sp^2 . El orbital p_y apenas se altera quedando como orbital p_π , y el orbital que inicialmente era p_x puro se estabiliza adquiriendo algo de carácter s , quedando como orbital σ .

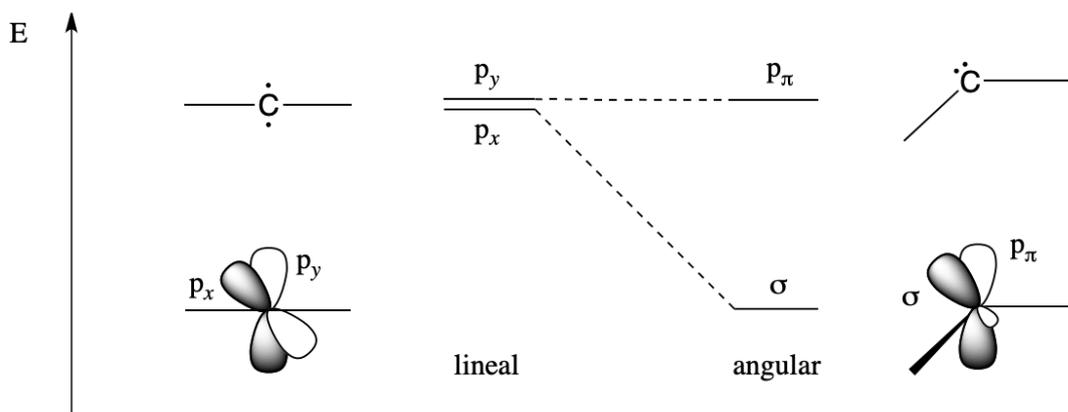


Figura 4.9-Geometría lineal y angular del carbeno⁵³

La geometría lineal es un caso extremo y la mayoría de los carbenos tienen geometría angular, denominándose los orbitales frontera σ y p_π . Los carbenos en general presentan una distribución angular, cuyos ángulos experimentales oscilan entre los 100° y 120° dependiendo de las restricciones estéricas o estructurales de las moléculas que los contienen.

Una vez establecida la geometría angular, son posibles cuatro configuraciones electrónicas distintas para estos carbenos:

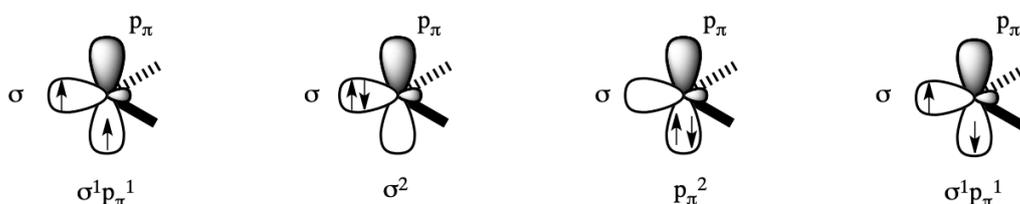


Figura 4.10- estados triplete y singlete de la geometría angular⁵³

Los dos electrones de no enlace pueden situarse en dos orbitales diferentes con spines paralelos dando lugar al estado triplete del carbene. Sin embargo, para carbenos singletes, los dos electrones de no enlace están apareados, aunque pueden estar en el orbital σ o en el orbital p_π , siendo generalmente más estable el σ^2 que el p_π^2 . La cuarta configuración electrónica que puede ser considerada una configuración excitada del estado singlete.

Es posible analizar la influencia de los sustituyentes en la multiplicidad del estado fundamental del carbene en términos de efectos electrónicos y estéricos⁵³.

Dentro de los efectos electrónicos se pueden diferenciar dos aspectos, el debido a la electronegatividad de los sustituyentes (efecto inductivo) y el debido al efecto mesómero (efecto resonante y/o conjugativo).

Con respecto a la electronegatividad de los sustituyentes, en los carbenos es conocido que los sustituyentes σ -atractores de electrones favorecen el estado singlete con respecto al triplete⁵⁴. Al contrario, sustituyentes σ -donadores de electrones inducen una menor diferencia de energía entre los orbitales σ y π , favoreciendo un estado triplete para los carbenos de este tipo. Este último es nuestro caso ya que los sustituyentes a ambos lados del carbeno son polienos, que son σ -donadores.

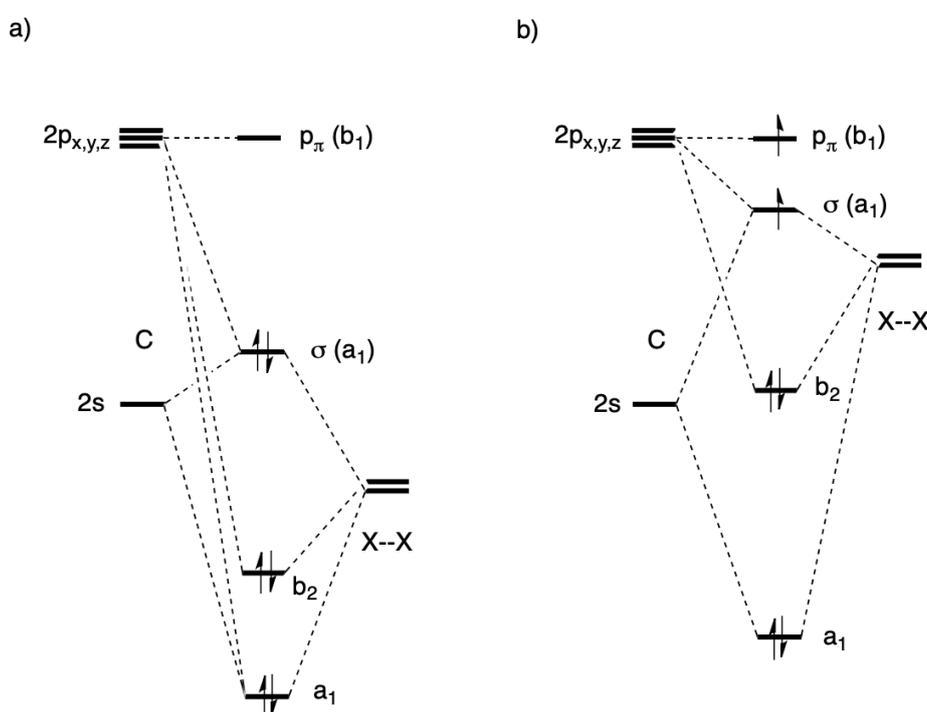
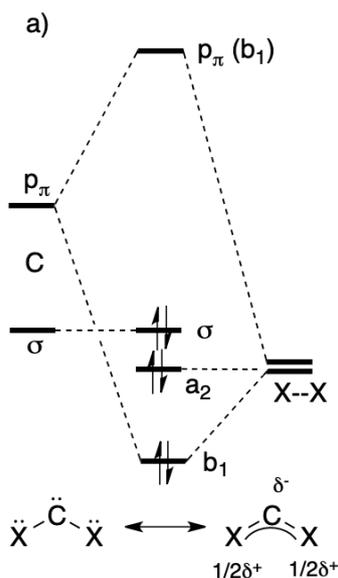


Figura 4.11- a) estado singlete, b) estado triplete⁵³

Los carbenos con dos sustituyentes π -donadores de electrones son generalmente carbenos singletes con geometría angular. La donación de los pares de electrones libres de los sustituyentes π -donador origina un sistema π polarizado de tres centros y cuatro electrones, en el que los enlaces C- π -donador adquieren carácter de doble enlace, por lo que este tipo de carbenos se pueden representar más adecuadamente como una superposición de dos estructuras zwitteriónicas con una carga negativa centrada en el carbono carbénico.



También hay que tener en cuenta la posición relativa de la electronegatividad de los sustituyentes π -donador con respecto al carbono. Este tipo de configuración cobra más efecto cuando los sustituyentes son más electronegativos que el carbono. Ejemplos de este tipo de carbenos son los dimetoxicarbenos⁵⁵, dihalocarbenos⁵⁶ y los estables y ampliamente estudiados diaminocarbenos⁵⁷.

Los sustituyentes voluminosos (como los dos coronenos) claramente estabilizan cinéticamente a todos los tipos de carbenos⁵³. Es más, en el caso de que los efectos electrónicos sean despreciables, los efectos estéricos pueden ser determinantes para dictar la multiplicidad del carbeno. La estabilización electrónica del estado triplete en relación con el singlete es máxima cuando los orbitales frontera del carbeno están degenerados. Este efecto viene ilustrado por la influencia de ángulo de enlace del carbeno en la multiplicidad de spin del estado fundamental del carbeno. Así, cuando se incrementa el efecto estérico de los sustituyentes sobre el carbeno, el ángulo de enlace se abre, y progresivamente se va favoreciendo el estado triplete.

Ejemplos de esto se observan con el dimetilcarbeno⁵⁸, que tiene un estado singlete y un ángulo de 111° en el estado fundamental, mientras que el di(terc-butil)carbeno⁵⁹ y el diadamantilcarbeno⁶⁰ son carbenos tripletes con ángulos de enlace de 143° y 152° respectivamente.

De lo mencionado previamente se deduce que en la estructura 5Cf1 los efectos estéricos son predominantes, debido a que las moléculas de coroneno son muy voluminosas. Además, el carbeno se estabiliza mediante la interacción sinérgica de los efectos inductivos y mesoméricos, ya que el par de electrones libres encuentra estabilidad gracias al efecto inductivo generado por ambas cadenas de polieno.

4.4-Análisis de los orbitales de frontera descriptores globales de reactividad y mapa de potencial electrostático (MEP).

Las regiones de fotodisociación (PDRs, Photodissociation Regions), son las zonas de transición entre el gas caliente atómico e ionizado iluminado por campos de radiación UV, y el gas frío y neutro (moléculas en su mayoría) protegido de la radiación. En estas regiones, la radiación FUV incidente (Far-UV; Ultravioleta lejano) compuesta de fotones con energías entre $6 \text{ eV} < h\nu < 13,6 \text{ eV}$ (energía de ionización del Hidrogeno= $13,6 \text{ eV}$) emitidos por estrellas masivas tipo O y B)⁶¹ condiciona fuertemente el estado fisicoquímico del gas y del polvo. Las PDRs son extremadamente importantes para la comprensión del medio interestelar y circunestelar ya que en ellas tiene lugar la transición entre el gas atómico y molecular (transiciones H/H_2 y $\text{C}^+/\text{C}/\text{CO}$). Con esta definición general, las PDRs contienen hasta un 90% del gas neutro de una galaxia e incluyen objetos como las nubes difusas interestelares, las interfases entre las regiones HII y las nubes moleculares densas, las nebulosas planetarias alrededor de estrellas evolucionadas. Todos estos ambientes presentan una química particular inducida por una activa fotoquímica, y comparten características comunes en el sentido de que su física (cinemática, termodinámica) y su química (disociación e ionización del gas, fotoprocesamiento del polvo) están determinadas por la presencia de radiación FUV.⁶¹

La química computacional permite evaluar las propiedades electrónicas de un sistema molecular a través de la predicción de los orbitales asociados a los procesos de absorción UV. Esto dependerá de muchos factores; como la fuerza donadora y aceptora de los sustituyentes, su posición en el sistema molecular, la asimetría del sistema y de la alta conjugación que se tenga, pero además por medio de la química computacional se puede indagar sobre las propiedades espectroscópicas, estructurales y moleculares de los sistemas. Aunque es posible determinar los procesos de absorción UV a través de la DFT, en muchos casos los resultados son dependientes del funcional de intercambio y correlación empleado, por lo cual los resultados no siempre son reproducibles. En este trabajo se describió y caracterizó la estructura molecular, los orbitales frontera (HOMO, HOMO-1, LUMO y LUMO+1), electronegatividad (χ), dureza (η), suavidad (S), el mapa de potencial electrostático (MEP). Con la descripción de estas propiedades intentamos predecir el nivel de estabilidad a la radiación UV asumiendo la presencia de fotones en el rango de energía 6 – 13,6 eV.

4.4.1-Estabilidad ante la radiación UV

A continuación, la tabla donde se muestran las energías de los orbitales HOMO y LUMO calculados para los tres funcionales con sus band gaps. Solo tenemos en cuenta las energías calculadas con el funcional 1 (B3LYP) (ver sección 4.1)

La energía del Band GAP se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Band Gap} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

Tabla 4.4- Diferencia de energías entre (band GAP) HOMO y LUMO

Estructura	HOMO		LUMO		E _{Band Gap} (eV)
	N.º/orbital	Energía (eV)	N.º/orbital	Energía (eV)	
C4f1	167	-5,1952005	168	-2,0960941	3,099106
C5f1	170	-4,3540961	171	-3,1097188	1,244377
C6f1	173	-5,2229561	174	-2,2544645	2,968492

Tabla 4.5-Energías de los Band GAP de C4f1, C5f1 y C6f1

Estructura	E _{Band GAP} (eV)
C4f1	3,099106
C5f1	1,244377
C6f1	2,968492

Cálculo de las energías de las posibles transiciones electrónicas entre los orbitales frontera:

- **Transición 1 (T1):** del HOMO-1 al LUMO
- **Transición 2 (T2):** del HOMO-1 al LUMO+1
- **Transición 3 (T3):** del HOMO al LUMO
- **Transición 4 (T4):** del HOMO al LUMO+1

Entonces, las energías de las transiciones serán:

- T1 (HOMO-1 → LUMO): $E_{T1} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO-1}}$
- T2 (HOMO-1 → LUMO+1): $E_{T2} = E_{\text{LUMO+1}} - E_{\text{HOMO-1}}$
- T3 (HOMO → LUMO): $E_{T3} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$
- T4 (HOMO → LUMO+1): $E_{T4} = E_{\text{LUMO+1}} - E_{\text{HOMO}}$

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Tabla 4.6 Energías de las posibles transiciones

Estructura	$E_{\text{HOMO-1}}$ (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{LUMO+1}}$ (eV)	E_{T1} (eV)	E_{T2} (eV)	E_{T3} (eV)	E_{T4} (eV)
C4f1	-5,588949	-5,195200	-2,096094	-1,532274	3,492855	4,056676	3,099106	3,662927
C5f1	-5,442824	-4,325796	-3,024275	-1,782891	2,418549	3,659933	1,301521	2,542905
C6f1	-5,624596	-5,222956	-2,254464	-1,652548	3,370132	3,972048	2,968492	3,570408

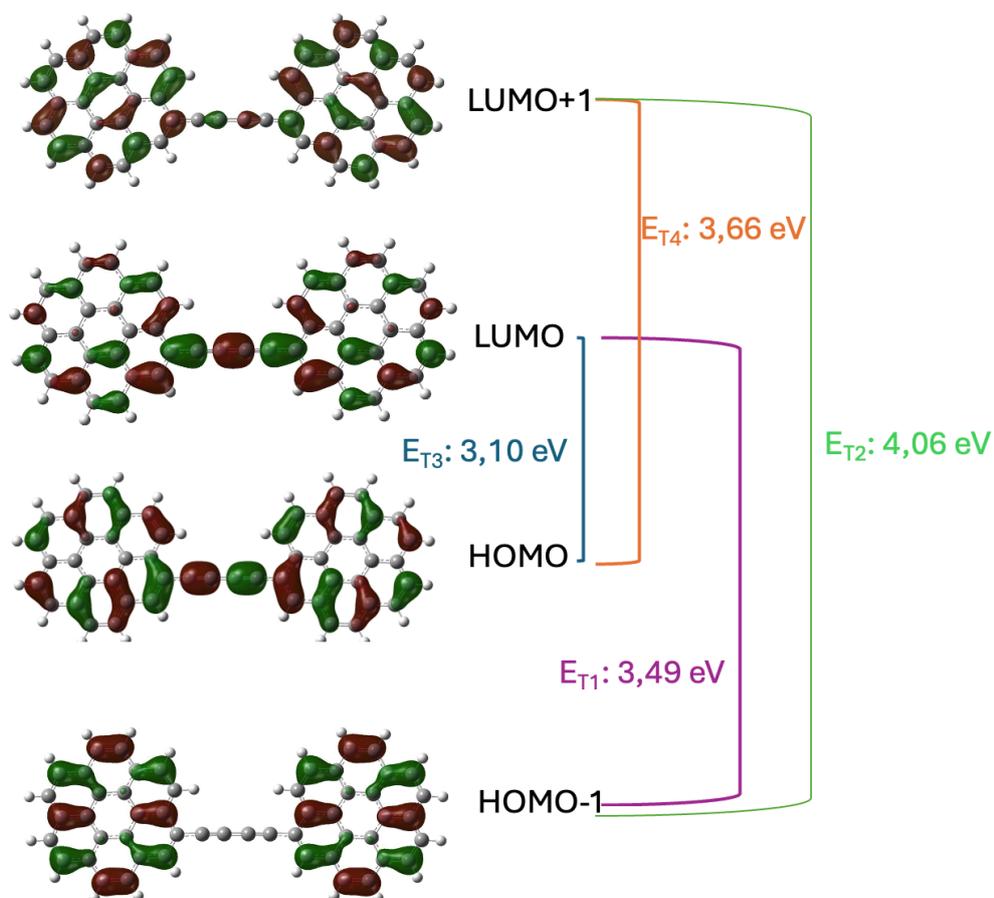


Figura 4.12-Energías de las posibles transiciones para C4f1

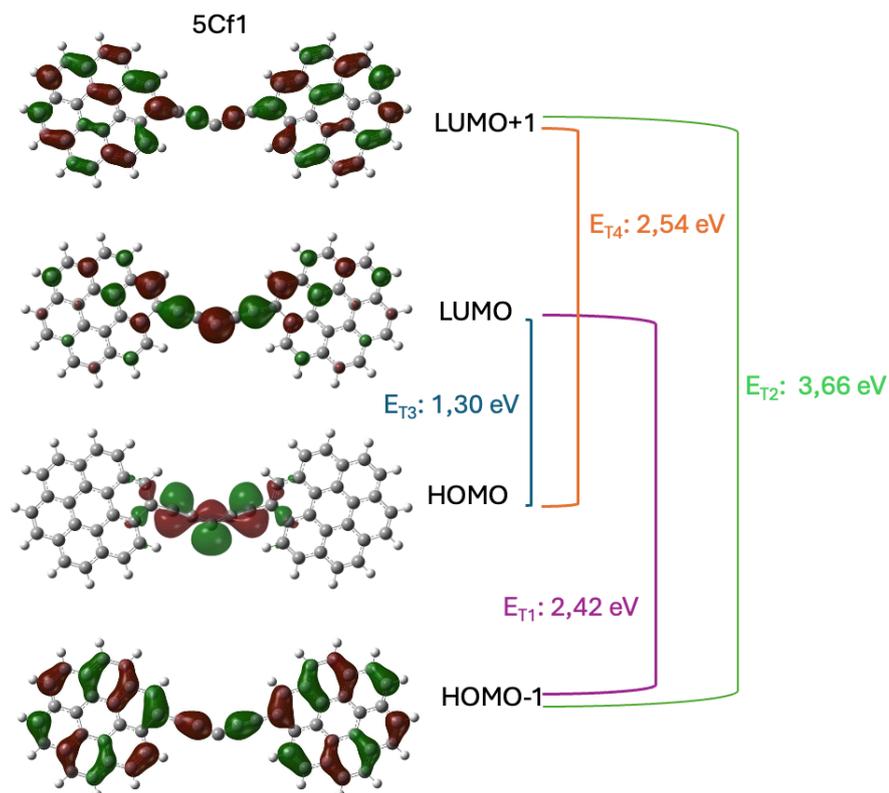


Figura 4.13- Energías de las posibles transiciones para C5f1

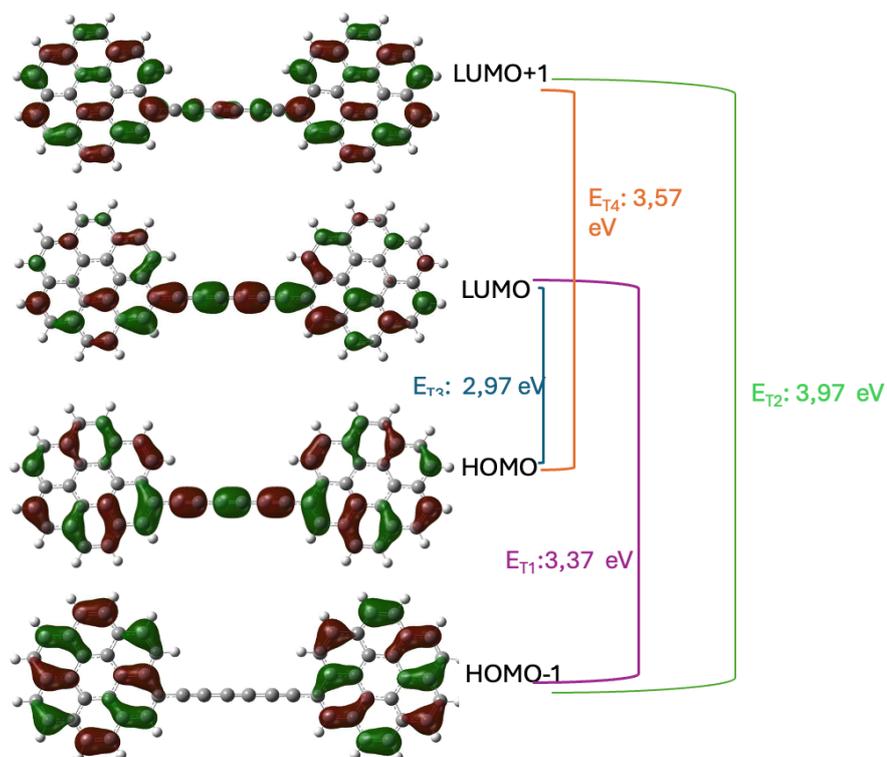


Figura 4.14- Energías de las posibles transiciones para C6f1

En la tabla 4.6, se puede observar que las energías de todas las transiciones posibles de las moléculas C4f1, C5f1 y C6f1 son menores a 6 eV y mucho menores a 13,6 eV, que es el potencial de ionización del H. Este hecho tiene implicaciones importantes sobre la estabilidad de estas moléculas en el medio circunestelar. Estas moléculas con un band gap de hasta 4 eV en un entorno donde hay fotones con energías de 6 a 13 eV implica que pueden interactuar de manera significativa con esta radiación FUV (Far-UV). Los fotones de 6 eV a 13 eV tienen suficiente energía para excitar los electrones de la molécula desde el estado HOMO al estado LUMO, y posiblemente a estados de mayor energía. Cuando un fotón de, por ejemplo, 6 eV es absorbido por una molécula con un band gap de 3 eV, el electrón puede ser promovido desde HOMO a LUMO, y el exceso de energía (3 eV adicionales) puede llevar al electrón a un estado excitado aún más alto.

En términos de estabilidad, si la energía del fotón excede no solo el band gap sino también la energía necesaria para quitar un electrón completamente de la molécula (energía de ionización), el electrón puede ser removido, resultando en la ionización de la molécula. En este caso, fotones con energías de 6 eV a 13 eV pueden tener suficiente energía para ionizar la molécula si la energía de ionización de la molécula está dentro de este rango. Si la energía del fotón es suficiente solo para superar el band gap, pero no para ionizar la molécula, el electrón puede quedarse en un estado excitado. En estos estados excitados, la molécula puede desexcitarse emitiendo un fotón (fluorescencia o fosforescencia), relajarse sin emisión de fotón (conversión interna o intersistema), o participar en reacciones químicas debido a la mayor reactividad en el estado excitado.

Además, las moléculas pueden estar en estados excitados más altos, dependiendo de la energía excedente del fotón absorbido. Estas condiciones pueden llevar a una mayor reactividad de las moléculas, cambios en sus propiedades físicas y químicas, y posibles procesos de descomposición o recombinación dependiendo del entorno espacial.

Esta inestabilidad de las moléculas C4f1, C5f1 y C6f1 en el medio circunestelar tiene varias consecuencias. En primer lugar, limita su abundancia y distribución en este entorno, ya que son susceptibles a ser ionizadas y descompuestas por los fotones de alta energía. Esto implica que estas moléculas no se acumularán ni se mantendrán estables durante períodos prolongados.

Además, la ionización y descomposición de estas moléculas puede generar especies químicas más pequeñas y fragmentadas, alterando la composición y dinámica química del medio

circunestelar. Esto puede tener un impacto en los procesos astroquímicos y astrobiológicos que se llevan a cabo en estas regiones.

Esto concuerda con la presencia de C_{60}^+ en el espacio y puede ser visto como un ejemplo de cómo la radiación FUV en nebulosas planetarias ioniza las moléculas presentes. La energía de estos fotones es suficiente para ionizar C_{60}^+ y otras moléculas⁶². Este proceso de ionización es fundamental para comprender la química y la física de las nebulosas planetarias, donde no solo los fullerenos, sino también muchas otras moléculas, pueden existir en estados iónicos debido a la intensa radiación emitida por las estrellas cercanas.

4.4.2-Análisis de los OM frontera.

4.4.2.1-Orbitales frontera para 4Cf1 y 6Cf1

En esta sección se presentan los orbitales frontera HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 de las moléculas 4Cf1 y 6Cf1. Como podemos observar en la figura 4.15, los orbitales de estas dos moléculas son muy similares; por ello, los estamos analizando de manera conjunta.

El HOMO es el último orbital molecular que se encuentra doblemente ocupado. Indica donde se encuentra el par de electrones que más fácilmente puede perder o ceder la molécula, distribuida por de la cadena y los coronenos. En cambio, el LUMO es el orbital de menor energía que se encuentra vacío. Indica la región donde más fácilmente la molécula aceptaría un par de electrones, la cual está distribuida sobre los carbonos de la cadena.

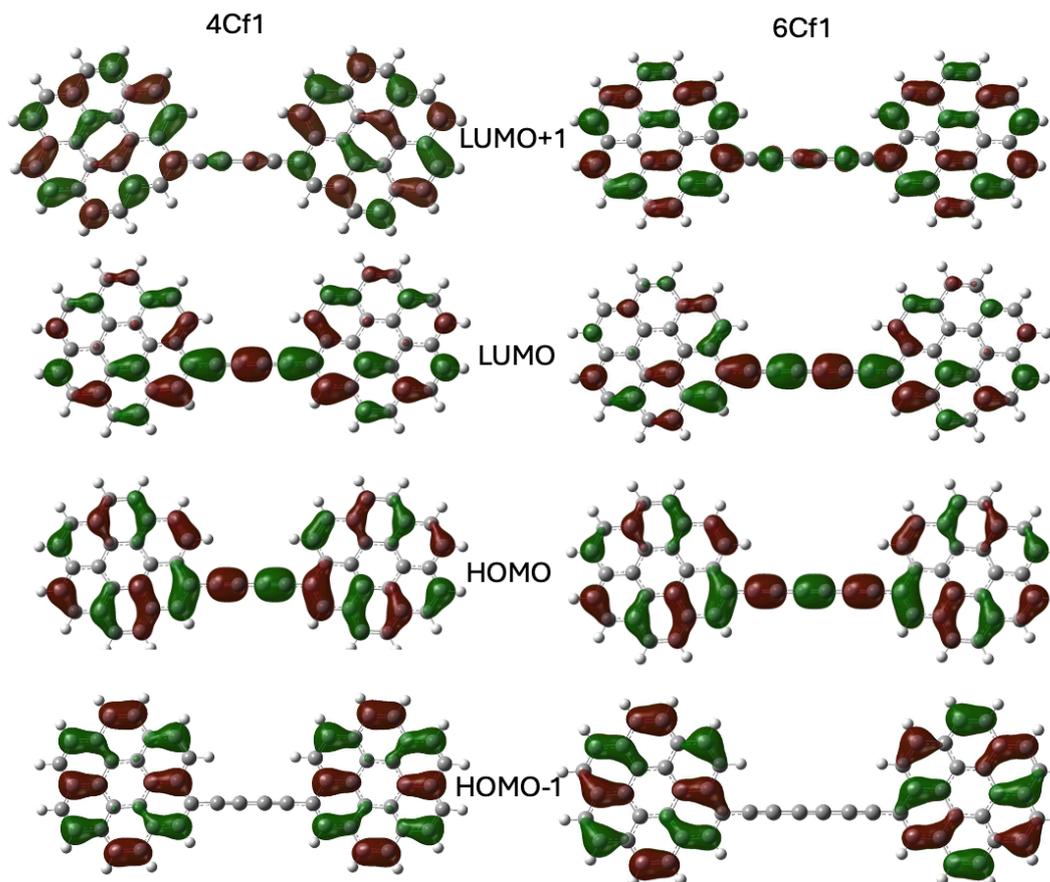


Figura 4.15-orbitales frontera HOMO-1,HOMO,LUMO y LUMO+1 de 4Cf1 y 6Cf1

El orbital HOMO-1 muestra regiones de densidad electrónica (representadas por los lóbulos coloreados) en ambos extremos de la molécula, específicamente en los coronenos, con menos densidad en la cadena central. La presencia de nodos, que son aquellas regiones donde la densidad electrónica es cero, es mayor en la cadena central indicando que este orbital tiene características antienlazantes en esa región.

El orbital HOMO presenta una mayor densidad electrónica en la cadena central. Los lóbulos de densidad electrónica están distribuidos de manera que hay una mayor superposición en la cadena central en comparación con el HOMO-1. Hay nodos visibles entre los grupos de los extremos y la cadena central, pero son menos numerosos que en el HOMO-1, lo que indica que este orbital tiene características enlazantes en la cadena central, donde se observa una mayor densidad electrónica. Podemos observar que el orbital HOMO tiene sus lóbulos muy simétricos, lo que favorece y refuerza la idea mencionada anteriormente en la sección de estructura: hay un flujo de electrones por toda la cadena, lo que provoca una transferencia de carga desde los coronenos hacia la cadena. Al ser una molécula muy simétrica, su orbital también refleja esta

simetría. Esta distribución simétrica y el flujo de densidad electrónica contribuyen a la estabilidad de la molécula, mostrando cómo la carga es reordenada desde los coronenos hacia la cadena, lo cual es consistente con la resonancia y la conjugación a lo largo de toda la molécula. Esto genera una mayor estabilidad debido a la deslocalización de los electrones.

En los orbitales LUMO, también observamos simetría en sus lóbulos y una densidad electrónica concentrada en la cadena central y en los carbonos de los coronenos más cercanos a esta cadena. Aunque se pueden ver nodos en la cadena central, este orbital también tiene características enlazantes en esa parte de la molécula. De esta manera, el orbital HOMO actúa como el dador de electrones y el LUMO como el aceptor. Finalmente, el orbital LUMO+1 es muy simétrico, con su densidad electrónica distribuida por toda la molécula, lo cual es una evidencia de alto grado de deslocalización de densidad electrónica contribuyendo a la estabilidad global de la molécula debido a que cualquier electrón aceptado en dicho orbital disminuir el efecto antienlazante, ya que el mismo se propaga por toda la estructura molecular del sistema.

4.4.3.2-Orbitales frontera para 5Cf1

En esta sección se presentan los orbitales frontera HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 de 5Cf1.

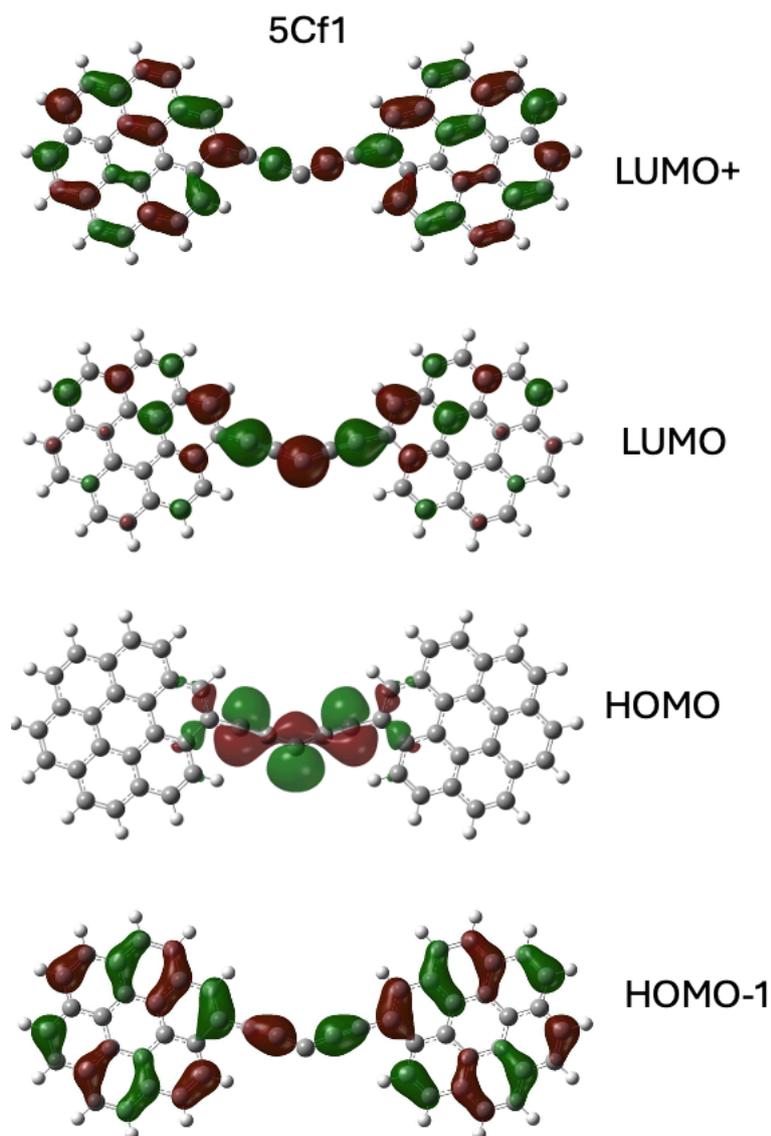


Figura 4.16- orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 de 5Cf1

Al comparar 5Cf1 con las moléculas 4Cf1 y 6Cf1, observamos diferencias significativas en la distribución de la densidad electrónica. El orbital HOMO de esta molécula muestra lóbulos de densidad electrónica exclusivamente en la cadena central y no son tan simétricos como en las moléculas anteriores. No presencia de lóbulos en los coronenos, lo que indica que la densidad electrónica se concentra en la cadena. Esto refuerza la idea de que los electrones están más localizados en la cadena y casi no hay conjugación ni resonancia con los coronenos de los

extremos (ver sección 4.2). El orbital LUMO también muestra densidad electrónica en el centro de la molécula, es decir, en la cadena.

A diferencia de las moléculas 4Cf1 y 6Cf1, donde la densidad electrónica en el HOMO-1 se encontraba en los coronenos y no en la cadena, en 5Cf1 los orbitales HOMO-1 y LUMO+1 presentan densidad electrónica deslocalizada por toda la molécula. Esto sugiere características enlazantes, al contrario que el LUMO+1 de las otras moléculas que tenía un marcado carácter antienlazante.

Estas observaciones indican que las moléculas 4Cf1 y 6Cf1 tienen una reactividad similar debido a su distribución electrónica, mientras que 5Cf1 muestra una reactividad diferente. Lo anterior debido a la localización de los electrones en la cadena central y la falta de resonancia con los coronenos en 5Cf1, lo cual contrasta con la deslocalización y conjugación observadas en 4Cf1 y 6Cf1.

4.4.4.-Descriptores globales de reactividad

A partir de las energías de los orbitales frontera y se pueden determinar propiedades como potencial químico, electronegatividad, dureza y suavidad que describen la reactividad global de la molécula.

En el presente trabajo se calcularon, para cada molécula, los siguientes parámetros (ver métodos y teoría), representados en la tabla 4.7

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Estructura →	C4f1	C5f1	C6f1
Parámetro ↓	valor (eV)		
I	5,195200	4,325796	5,222956
A	2,096094	3,024275	2,254464
μ	-3,645647	-3,675036	-3,738710
η	1,549553	0,650761	1,484246
σ	0,645347	1,536663	0,673743
χ	3,645647	3,675036	3,738710
α	20952	25224	23809
E_{gap}	3,099106	1,301521	2,968492
ω	4,288573	10,377001	4,708774

Tabla 4.7- Índices de reactividad global de C4f1, C5f1 y C6f: Potencial de ionización (I), Electroafinidad (A), Potencial químico (μ), Dureza química absoluta (η), Blandura química absoluta (σ), Electronegatividad (χ), Potencial de ionización (I), Electroafinidad (A)

- 1) Energía del orbital ocupado de más alta energía HOMO (E_{HOMO})
- 2) Energía del orbital desocupado de más baja energía LUMO (E_{LUMO})
- 3) Energía de la brecha entre los orbitales HOMO y LUMO (E_{gap})
- 4) Potencial de ionización (I)
- 5) Electroafinidad (A)
- 6) Potencial químico (μ)
- 7) Dureza química absoluta (η)
- 8) Blandura química absoluta (σ)
- 9) Electronegatividad ($\chi = -\mu$)

En la tabla 4.7 se observa el potencial químico (μ), el cual está directamente relacionado con la electronegatividad (χ). El potencial químico describe cómo la densidad electrónica del sistema puede variar, indicando el flujo de electrones de zonas de alto a bajo potencial químico. Los valores encontrados para las tres moléculas son $\mu = -3,65$; $-3,67$ y $-3,73$ eV respectivamente, lo que muestra que la densidad electrónica del sistema puede fluctuar de manera espontánea debido a su valor negativo. Además, en la misma tabla se muestra el valor de electronegatividad χ , aproximadamente 3,6 eV para las tres moléculas, indicando cómo cada molécula tiende a atraer electrones sin alterar su densidad electrónica.

La dureza química (η) se refiere a la separación entre el HOMO y LUMO de una molécula. Cuanto mayor sea esta brecha de energía orbital, más dura será la molécula. Esto significa que una molécula con una mayor brecha de energía orbital es más resistente a cambios en su distribución electrónica o a polarizarse, lo que está asociado con la estabilidad del sistema químico.

Por lo tanto, C4f1 y C6f1, con un valor de dureza de alrededor de 1,5 eV, tienen una cierta tendencia a donar o aceptar electrones y tiende a ser dura, mientras que C5f1, con una dureza de 0,65 eV, tiene una menor tendencia a donar o aceptar electrones, siendo la molécula más blanda de las tres.

Esto implica que C5f1 es el compuesto más reactivo de los tres, ya que tiene la energía de afinidad electrónica (EA) más alta, el potencial químico (μ) más bajo, la blandura química (σ) más alta, la polarizabilidad (α) más alta y el ancho de banda del gap de energía (E_{gap}) más bajo. Además, tiene la electrofilicidad (ω) más alta, lo que indica su alta capacidad para atraer electrones para formar enlaces covalentes.

C4f1 es el compuesto menos reactivo de los tres debido a su dureza (η) más alta y electronegatividad (χ) más baja.

C6f1 exhibe propiedades muy parecidas a 4Cf1 ya que todos sus descriptores globales de reactividades tienen valores similares.

4.4.5-Análisis de los mapas de potencial electrostático molecular (MEP)

El MEP (Potencial Electrostático molecular) de una molécula es una herramienta esencial en el campo de la química y la biología molecular. Este mapa proporciona información valiosa sobre la distribución de la carga eléctrica en la superficie de la molécula, lo cual puede ser fundamental para comprender su comportamiento y propiedades.

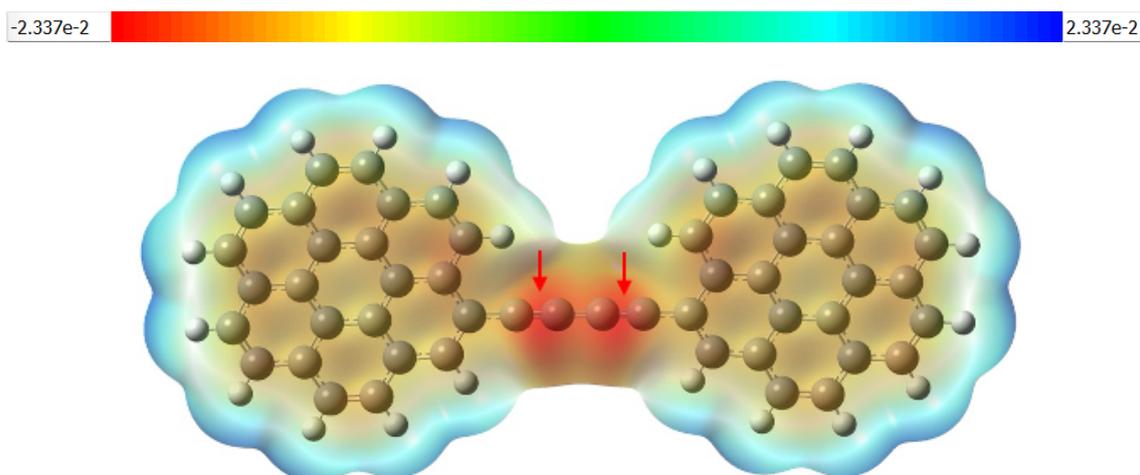


Figura 4.17-MEP de 4Cf1

En la figura 4.17, podemos observar el MEP de 4Cf1, el cual revela varias características importantes sobre la distribución de cargas y las posibles interacciones de la molécula. El potencial electrostático de 4Cf1 se encuentra en el rango de valores entre $-2,337 \times 10^{-2}$ y $2,337 \times 10^{-2}$ Hartree ($-0,63593$ eV a $0,63593$ eV).

La región roja en el centro de la molécula, específicamente en la cadena lineal de carbonos, muestra una alta densidad electrónica. Dentro de esta región, hay dos sitios que destacan por su intensidad aún mayor, sugiriendo la presencia de enlaces triples ($C \equiv C$) (señalados con las flechas rojas en la figura 4.17). Estos enlaces son altamente electronegativos y ricos en electrones, lo que hace que estas áreas sean potencialmente nucleofílicas y susceptibles a ataques de especies electrofílicas (que buscan electrones). La presencia de enlaces triples en la cadena central puede inducir un efecto de deslocalización de la densidad de carga desde los anillos de coroneno hacia la cadena de carbonos, causando una disminución de la densidad electrónica en los anillos de coroneno y un aumento en la cadena de carbonos.

Las áreas azules alrededor de los anillos de coroneno sugieren una disminución de la distribución de carga en estas regiones. La estructura aromática de los anillos permite la deslocalización de los electrones π a lo largo de los anillos. Sin embargo, cuando estos anillos están conectados a una cadena par de carbonos con enlaces triples y simples alternados (polieno), la deslocalización de los electrones puede extenderse hacia la cadena central (efecto inductivo), resultando en una redistribución de la carga. Estas áreas pueden ser susceptibles a ataques nucleofílicos, donde la molécula podría donar electrones, interactuar con nucleófilos o formar enlaces de hidrógeno con especies que poseen pares de electrones libres.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Este efecto causa una disminución relativa de la carga localizada en los anillos de coroneno, que se muestra en el MEP como regiones de potencial positivo (azul). La distribución del potencial y la transición de color muestran una clara separación entre regiones positivas y negativas, sugiriendo una cierta polaridad en la molécula e indicando una distribución no uniforme de cargas. Por este motivo, esta molécula presenta un momento dipolar no nulo de 0,3042 Debye. La cadena central con alto potencial negativo se distingue claramente de las áreas más positivas de los anillos. La estructura general sugiere que la molécula puede tener interacciones intermoleculares específicas. Por ejemplo, las regiones negativas podrían interactuar con sitios positivos de otras moléculas o iones. Las zonas azules podrían interactuar con sitios negativos de otras moléculas, facilitando la formación de enlaces de hidrógeno o interacciones iónicas. La región central de la cadena de carbonos podría ser un sitio reactivo clave, propenso a interacciones con especies electrofílicas, mientras que los anillos de coroneno, con su deslocalización de carga, podrían ser menos reactivos en comparación, pero aun así interactuar con especies nucleofílicas en sus bordes.

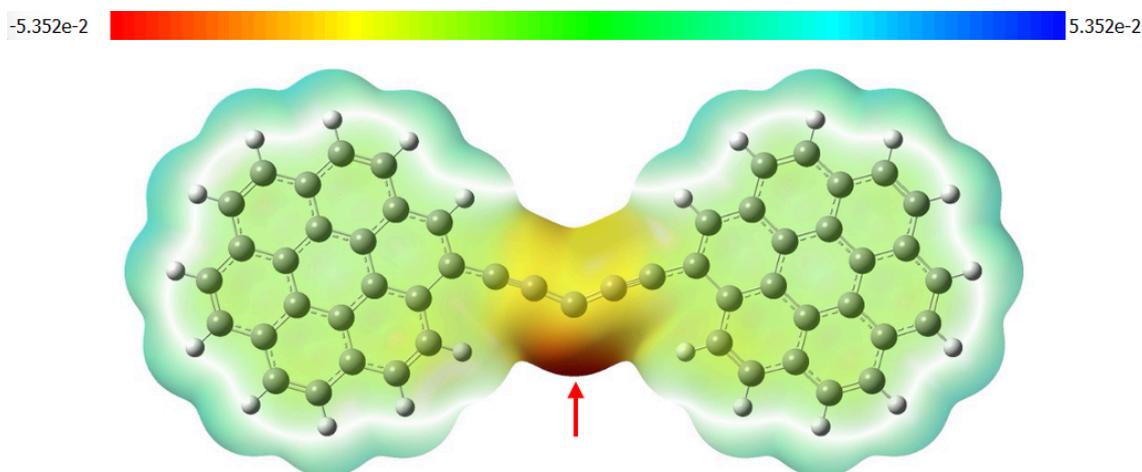


Figura 4.18-MEP de 5Cf1

En la figura 4.18, podemos observar el MEP del 5Cf1. En este caso el MEP revela varias características importantes sobre la distribución de cargas y las posibles interacciones de la molécula. El potencial electrostático de la molécula 5Cf1 está en el rango de $-5,352 \times 10^{-2}$ a $5,352 \times 10^{-2}$ Hartree (-1,456 eV a 1,456 eV).

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

La región central de la molécula, que corresponde a la cadena angular de cinco carbonos, muestra una acumulación de distribución de carga negativa (rojo). Esto probablemente debido a la presencia de enlaces triples o dobles entre los carbonos. Los enlaces triples ($C\equiv C$) son altamente electronegativos y atraen electrones hacia sí mismos, resultando en un aumento significativo de la carga en la región central. Además, esta alta densidad de electrones en un solo lado del carbono central de la cadena (región señalada por la flecha roja en la figura 4.18) sugiere que podría haber una estructura de carbeno en dicho carbono, localizando un par de electrones característicos del carbeno en esa región. Además, el mismo solo se deslocaliza en menor medida dentro de la misma cadena entre los carbonos adyacentes al carbeno.

Las áreas verdes-azules alrededor de los anillos de coroneno sugieren una menor densidad electrónica y un potencial electrostático positivo. La estructura aromática de los anillos de coroneno permite la deslocalización de los electrones π a lo largo de los anillos. Sin embargo, la distribución observada sugiere que, al ser casi toda el área del coroneno de color verde, la deslocalización de los electrones π de los coronenos con la cadena de carbonos no se da o se da en menor medida. Esto se muestra como una carga más bien neutra en esas zonas, ya que la cadena de cinco carbonos no permite la libre resonancia y deslocalización de los electrones en todo el sistema, lo cual está causado por su geometría angular. El color verde en un mapa de potencial electrostático indica una región donde el potencial electrostático es neutro, es decir, donde no hay una acumulación particular de carga positiva o negativa. Esto podría corresponder a una región donde la densidad electrónica es relativamente equilibrada o donde la contribución de las cargas y dipolos en la molécula se compensa.

Este comportamiento es diferente en moléculas con una cadena de cuatro o seis carbonos, donde la resonancia y la deslocalización de los electrones es posible a lo largo de toda la molécula debido a la estructura de número par de carbonos y a la geometría lineal. La cadena central de cinco carbonos, con enlaces triples, simples y un carbeno, tiene un efecto significativo en la distribución de carga de la molécula.

Este efecto causa una disminución relativa de la densidad de carga en los anillos de coroneno, que se muestra en el MEP como regiones de potencial positivo. La distribución del potencial y la transición de color entre la cadena de carbonos y los anillos de coroneno muestra una clara separación entre regiones positivas y negativas, sugiriendo una cierta polaridad en la molécula e indicando una distribución no uniforme de cargas. Este aspecto se refleja en su momento dipolar de 1,9250 Debye, el más alto de las tres moléculas, también debido a la forma angular de su cadena. La cadena central con alto potencial negativo se distingue claramente de las áreas

más positivas de los anillos. Contrario a las otras estructuras en 5Cf1 los anillos de coroneno, con su deslocalización electrónica limitada en esta estructura, podrían ser menos reactivos en comparación, pero aun así interactuar con especies nucleofílicas en sus bordes. Además, la distribución de carga acumulada en el centro de la cadena (rojo) también refleja el efecto del par solitario del carbeno, el cual crea una región más reactiva a ataques electrofílicos. Por otro lado, la deslocalización de carga desde los coronenos hacia la cadena de carbonos se ve truncada por la geometría angular del sistema, creando en general regiones de distribución de carga casi neutras a lo largo de la estructura molecular.

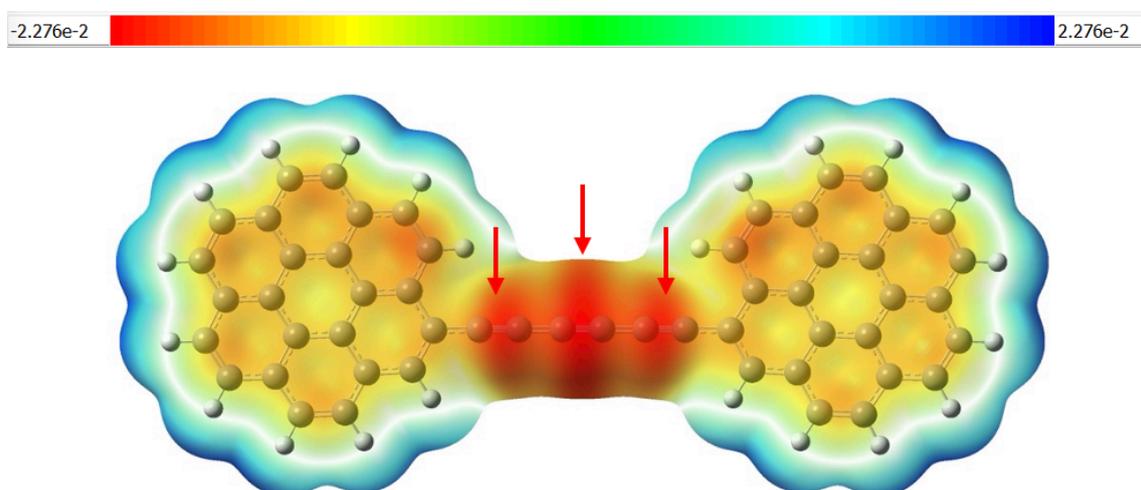


Figura 4.19-MEP del C6f1

En la figura 4.19, podemos observar el MEP de C6f1. El potencial electrostático de la molécula está en el rango de $-2,276 \times 10^{-2}$ a $2,276 \times 10^{-2}$ ($-0,619$ eV a $0,619$ eV)

La región central de la molécula, correspondiente a la cadena lineal de 6 carbonos, muestra una concentración de potencial electrostático negativo (rojo). Aunque la mayor parte de las zonas rojas se encuentran en la cadena, se pueden observar zonas más intensas que coinciden con los enlaces triples (áreas marcadas con las flechas rojas en la figura 4.19). Esta cadena, con una alternancia de enlaces triples y simples (polieno), contribuye a la alta densidad electrónica en estas áreas específicas. Esto sugiere una alta densidad electrónica en esta área, probablemente debido a la presencia de enlaces triples entre los carbonos. Los enlaces triples ($C \equiv C$) son altamente electronegativos y atraen electrones hacia sí mismos, resultando en un aumento significativo de la densidad electrónica en la región central. Esta región negativa es

potencialmente nucleofílica, lo que significa que es susceptible a ataques de especies electrofílicas (que buscan electrones).

Las áreas azules alrededor de los anillos de coroneno sugieren un menor reordenamiento de carga y por tanto un potencial electrostático positivo. La estructura aromática de los anillos de coroneno permite la deslocalización de los electrones π a lo largo de los anillos, y al tener una cadena de un número par de carbonos, permite la resonancia y la deslocalización de los electrones en todo el sistema. Sin embargo, en comparación con la cadena de cuatro carbonos en 4Cf1, en este caso la cadena permite una mayor deslocalización de los electrones π a lo largo de toda la molécula, extendiéndose hacia la cadena central y resultando en una redistribución de la carga más eficiente. Esto último es evidente si tenemos en cuenta que el MEP tanto en 4Cf1 como en 6Cf1 están en rangos similares, pero sus mapas son bastante diferentes en cuanto a intensidad.

La cadena central de seis carbonos, con enlaces triples y simples alternados (polieno), tiene un efecto significativo en la distribución de carga de la molécula. Los enlaces triples tienden a atraer electrones hacia sí mismos, resultando en un potencial electrostático negativo en la región de la cadena. Este efecto causa una disminución relativa de la densidad electrónica en los anillos de coroneno, que se muestra en el MEP como regiones de potencial más positivo. La distribución del potencial muestra una clara separación entre regiones positivas y negativas, sugiriendo una cierta polaridad en la molécula. La transición de color entre la cadena de carbonos y los anillos de coroneno muestra cómo el potencial electrostático varía a lo largo de la molécula, indicando una distribución no uniforme de cargas. Este efecto se refleja en su momento dipolar de 0,4244 Debye. La cadena central con alto potencial negativo se distingue claramente de las áreas más positivas de los anillos.

4.5-Análisis de los espectros infrarrojos

En esta sección analizaremos los picos más relevantes y de máxima intensidad de nuestras tres moléculas.

4.5.1-Bandas y picos característicos de 4Cf1, 5Cf1 y 6Cf1

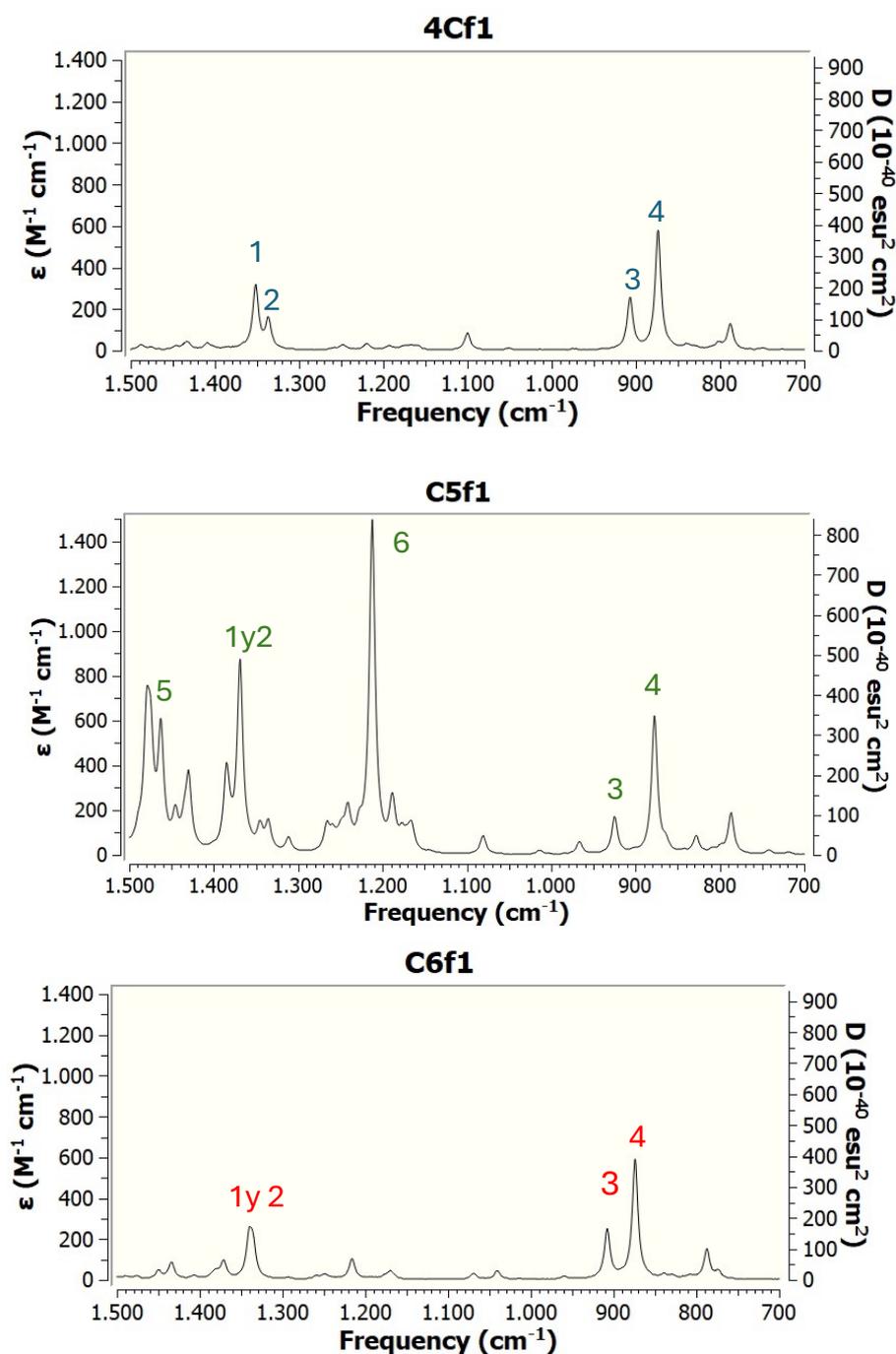


Figura 4.20-Espectros IR de 4Cf1, 5Cf1 y 6Cf1. El eje x representa la frecuencia medida en cm^{-1} y el eje y representa ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$). En color azul los picos de máxima intensidad de 4Cf1 y en color verde los picos de máxima intensidad de 5Cf1 y en color rojo los picos de máxima intensidad de 6Cf1

4.5.1.1-Bandas y picos característicos de 4Cf1

Tabla 4.8-picos de máxima intensidad de 4Cf1

C4f1			
N.º de pico	frec. cm ⁻¹	Intensidad ε (M ⁻¹ cm ⁻¹).	Modo vibratorio C-H
1	1351	310	Rocking
2	1335	190	Scissoring
3	873	280	wagging
4	786	600	wagging

El pico 1, a una frecuencia de 1351,56 cm⁻¹ corresponde a la flexión de balanceo simétrico (Rocking) de los enlaces C-H de los coronenos.

El pico 2, con una frecuencia de 1335,65 cm⁻¹, representa la flexión de balanceo asimétrico, tipo tijera (scissoring) de los enlaces C-H de los coronenos.

El pico 3, a 873,66 cm⁻¹, indica las vibraciones de flexión simétrica fuera del plano o wagging de los enlaces C-H más cercanos a la cadena.

El pico 4, a 786,80 cm⁻¹, también corresponde a la vibración de wagging de enlaces C-H, pero esta vez de los enlaces más alejados de la cadena.

Esta diferencia o desdoblamiento entre estas dos vibraciones se debe a la influencia de la cadena polieno, que actúa como electrodonador y separa el wagging del enlace C-H cercano a la cadena del resto de las vibraciones.

Este desdoblamiento ocurre porque la cadena polieno perturba la simetría y la distribución de cargas de los coronenos. La redistribución de cargas hace que el wagging del enlace C-H más cercano a la cadena sea más sensible a este efecto y tenga una frecuencia ligeramente diferente al wagging de los enlaces C-H más lejanos.

4.5.1.2-Bandas y picos característicos de 5Cf1

Tabla 4.9-Picos de máxima intensidad de 5Cf1

C5f1			
N.º de pico	frec. cm^{-1}	Intensidad ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).	Modo vibratorio C-H
1 y 2	1368	890	twisting
3	924	160	wagging
4	877	605	wagging
5	(1500-1400)	770	Rocking/scissoring
6	1212	1400	wagging/twisting

Cuando analizamos el espectro de la molécula 5Cf1, podemos observar claramente (figura 4.22) que difiere significativamente de las otras dos moléculas. Esto se debe principalmente a la forma angular de su cadena de 5 carbonos, la cual le confiere un momento dipolar casi 5 veces más grande que el de las otras dos moléculas, 4Cf1 y 6Cf1 (ver sección 4.4 MEP). Esta diferencia en el momento dipolar tiene un impacto directo en el espectro IR de la molécula.

Las moléculas con formas angulares tienden a tener momentos dipolares más grandes en comparación con las moléculas lineales. Esto se debe a la asimetría en la distribución de cargas dentro de la molécula. Un momento dipolar mayor significa que la molécula interactúa de manera más intensa con el campo eléctrico del espectrómetro IR, lo que puede resultar en una mayor absorción de energía y, por lo tanto, en más picos (picos 5 y 6) y mayor intensidad en el espectro IR, como lo podemos comprobar en el espectro de 5Cf1.

5Cf1 tiene mayor variedad de modos vibracionales comparadas con las moléculas las otra dos de cadenas lineales. Esto se debe a la presencia de ángulos de enlace y torsiones que permiten una diversidad de movimientos vibracionales. Cada modo vibracional corresponde a una frecuencia específica en el espectro IR, por lo que vemos más picos.

Entre estos modos se encuentran los picos 1 y 2 presentes en los espectros de las otras dos moléculas, 4Cf1 y 6Cf1, con una frecuencia de 1368 cm^{-1} . Este modo vibratorio sigue siendo un wagging asimétrico e incluye el primer carbono de la cadena que está enlazado al coroneno en ambos lados. Sale a una frecuencia ligeramente mayor por lo antes mencionado.

Pico 3: Tiene una frecuencia de $924,75 \text{ cm}^{-1}$ y corresponde a las vibraciones de flexión fuera del plano o wagging simétrico de los enlaces C-H más cercanos a la cadena.

Pico 4: Con una frecuencia de $877,55 \text{ cm}^{-1}$, corresponde al mismo tipo de vibración que el anterior, pero de los enlaces más lejanos de la cadena. Esta diferencia entre los enlaces C-H

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

más cercanos y lejanos de la cadena se da por la misma influencia de la cadena, que al ser electrodonador hace un efecto inductivo, los encales de cerca se refuerzan y los modos se desdoblan.

Pico 5: Los modos vibratorios correspondientes a este pico abarcan la flexión de balanceo simétrico de los enlaces C-H de los coronenos y la flexión de balanceo asimétrico tipo tijera, situándose en la zona entre 1500 y 1400 cm^{-1} . En esta región se observan múltiples picos nuevos y de intensidad considerable, que representan los mismos modos vibratorios pero desdoblados y con más modos vibracionales que en las otras dos moléculas. Este fenómeno se debe a la forma angular y al mayor momento dipolar de la molécula, como se explicó anteriormente.

Pico 6: Con una frecuencia de 1212,18 cm^{-1} , este es otro pico nuevo que aparece en comparación con los otros dos espectros. Este pico es muy intenso debido a que corresponde a la vibración de flexión asimétrico y simétrico fuera del plano de los enlaces C-H que están más cercanos a la cadena. Esta alta intensidad se debe a que este pico es la suma de muchos modos vibratorios similares que difieren muy poco en frecuencia, pareciendo casi un solo pico. Este desdoblamiento de muchos modos vibratorios similares se relaciona con el alto momento dipolar de la molécula. Los enlaces más cercanos a la cadena son los más susceptibles a este efecto.

4.5.1.3-Bandas y picos característicos de 6Cf1

Tabla 4.10-Picos de máxima intensidad de 6Cf1

C6f1			
N.º de pico	frec. cm^{-1}	Intensidad ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).	Modo vibratorio C-H
1 y 2	1340	190	Rocking
3	906	280	wagging
4	873	605	wagging

Como podemos observar en la figura 4.22, el espectro IR de 6Cf1 muestra una notable similitud con 4Cf1. Ambos espectros presentan los mismos picos que se asemejan tanto en frecuencia

como en intensidad. Esta similitud se debe a que las dos moléculas son muy parecidas, con la única diferencia de tener dos carbonos adicionales en su cadena.

Para los picos 1 y 2, en esta ocasión notamos que estos dos modos vibratorios tienen frecuencias muy similares, casi indistinguibles, y parecen formar un solo pico con frecuencias de 1340,38 y 1341,28 cm^{-1} . Estos modos vibratorios corresponden a la flexión de balanceo simétrico y asimétrico de los enlaces C-H de los coronenos.

El pico 3 se encuentra a 906,65 cm^{-1} y representa las vibraciones de flexión fuera del plano o wagging de los enlaces C-H más cercanos a la cadena.

El pico 4 con frecuencia 873,74 cm^{-1} en el espectro de 6Cf1, corresponde a las vibraciones de flexión fuera del plano o wagging de los enlaces C-H más lejanos a la cadena.

Esta diferencia o desdoblamiento entre estas dos vibraciones se debe a la influencia de la cadena polieno, que actúa como electrodonador y separa el wagging del enlace C-H cercano a la cadena del resto de las vibraciones.

4.5.1.4-Conexión con la UIR

1. **Frecuencia de 3300 cm^{-1} :** Esta frecuencia generalmente corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H en grupos hidroxilo (alcohol). En ninguno de los espectros de nuestras moléculas hay bandas en esta región, por lo tanto, las moléculas 4Cf1, 6Cf1, 5Cf1 no presentan características en esta frecuencia.
2. **Frecuencia de 1613 cm^{-1} :** Esta frecuencia puede corresponder a vibraciones de estiramiento de enlaces C=C en anillos aromáticos o en sistemas conjugados como los PAH. En los espectros de 4Cf1 y 6Cf1, no existen picos específicos cerca de 1613 cm^{-1} . Sin embargo, en 5Cf1, hay picos significativos en la región entre 1500 y 1400 cm^{-1} (pico 5), que podrían estar relacionados con modos vibratorios complejos que incluyen vibraciones de balanceo simétrico y asimétrico de los enlaces C-H de coroneno.
3. **Frecuencia de 1299 cm^{-1} :** Esta frecuencia a menudo se asocia con vibraciones de flexión de enlaces C-H alquílicos o aromáticos. Los picos mencionados 1 y 2 en los espectros de 4Cf1 y 6Cf1 a 1335,65 cm^{-1} y 1340,38-1341,28 cm^{-1} respectivamente podrían tener algunas similitudes con 1299 cm^{-1} .
4. **Frecuencia de 1163 cm^{-1} :** Esta frecuencia podría estar asociada con vibraciones de flexión de enlaces C-C o C-H en cadenas alifáticas. En los espectros de 4Cf1, 6Cf1 y

5Cf1 no se distinguen picos específicos cerca de 1163 cm^{-1} que indiquen la presencia de estas vibraciones.

5. **Frecuencia de 885 cm^{-1} :** Esta frecuencia puede corresponder a vibraciones de flexión fuera del plano de enlaces C-H, posiblemente en posiciones específicas como los enlaces más lejanos de la cadena, como se menciona en los espectros de 4Cf1 y 6Cf1 en los picos 3 y 4 y en el pico 4 de 5Cf1, Sin embargo, la intensidad y exactitud de estas vibraciones específicas pueden variar y no necesariamente coincidir exactamente con 885 cm^{-1} . A pesar de esta condición, esta frecuencia es la que más coincide con las 5 bandas de UIR.

4.5.2-Identificación por relación de bandas

En este apartado, exploraremos las características distintivas y únicas de las moléculas 4Cf1, 5Cf1 y 6Cf1 con el objetivo de diferenciarlas en un espectro que incluya una mezcla de conformeros y diversas especies. Nos centraremos en identificar picos específicos de cada una de estas moléculas que no coincidan con los de otras en términos de su ubicación en el espectro infrarrojo, especialmente relevante al analizar espectros provenientes de regiones circunestelares.

Una vez identificados estos picos exclusivos (picos candidatos), verificaremos su viabilidad como marcadores distintivos, asegurándonos de que no se solapen con los picos de otras moléculas presentes en los espectros. Posteriormente, utilizaremos estos picos distintivos para calcular una relación específica: se divide la intensidad más alta entre la más baja. Este cociente numérico sirve como una firma única para identificar la presencia de esa especie dentro de un espectro mezcla obtenido de diversas regiones circunestelares. Aunque la intensidad de estos picos varía según la concentración relativa de la especie, la relación calculada permanece constante, proporcionando una identificación clara independientemente de la concentración exacta.

Además, al analizar una mezcla de especies, es común encontrar regiones en el espectro IR con bandas anchas, hombros o tripletes, lo que sugiere la presencia de múltiples componentes que contribuyen a la señal en esa región específica del espectro. Sin embargo, también es posible identificar regiones específicas con bandas más finas y picos más intensos que pueden ser

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

indicativos de especies individuales presentes en la mezcla. Al observar estos picos distintos, podemos diferenciar y caracterizar de manera más precisa las especies de 4Cf1, 5Cf1 y 6Cf1.

Tabla 4.11 -posibles picos candidatos a picos distintivos de cada molécula

C4f1		
N.º de pico	frec. cm^{-1}	Intensidad ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
-	-	-
C5f1		
N.º de pico	frec. cm^{-1}	Intensidad ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
5	1467	770
6	1212	1400
C6f1		
N.º de pico	frec. cm^{-1}	Intensidad ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
-	-	-

Observando los espectros, se observa que tanto la C4f1 como la C6f1 no presentan picos distintivos que las diferencien claramente de otras moléculas. Todos sus picos caen dentro de las mismas regiones que los picos de IR de las demás moléculas. La única distinción posible parece ser los picos 5 y 6 de 5Cf1.

Dado este limitado número de opciones, incluiremos los picos 1 y 4 de C4f1 y C6f1 para intentar diferenciar estas estructuras de otras completamente distintas en un espectro mezcla. Esta es una excepción a la falta de picos distintivos nos lleva a unificarlos y buscar una relación que nos sugiera al menos la posibilidad de la presencia de este tipo de moléculas, coroneno-carbino-coroneno. Aunque no podemos determinar con exactitud la identidad molecular ni el número de carbonos en la cadena.

FUNCIONALIZACIÓN DE CORONENOS CON PEQUEÑAS CADENAS DE CARBONO: ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO

Tabla 4.12- posibles picos candidatos a picos distintivos de cada molécula, incluyendo picos 1 y 4

C4f1		
N.º de pico	frec. cm ⁻¹	Intensidad ε (M ⁻¹ cm ⁻¹).
1	1351	310
4	786	600
C5f1		
N.º de pico	frec. cm ⁻¹	Intensidad ε (M ⁻¹ cm ⁻¹).
1	1368	890
4	877	605
5	1467	770
6	1212	1400
C6f1		
N.º de pico	frec. cm ⁻¹	Intensidad ε (M ⁻¹ cm ⁻¹).
1	1340	290
4	873	605

La intensidad de una señal en un espectro IR se considera proporcional a la concentración de la especie química correspondiente. Esta relación de intensidades se mantiene constante, independientemente de la concentración de la especie en el medio estudiado.

La relación específica de estas intensidades sería por ejemplo para 5Cf1:

- Relación = Intensidad pico 6 / Intensidad pico 5: $1400/770 = 1,81$

Al analizar esta relación de intensidades, podemos diferenciar de manera más precisa 5Cf1 de otras especies y obtener información valiosa sobre su presencia en los espectros de interés.

Lamentablemente, solo disponemos de esa información y una única relación distinguible para 5Cf1. Sin embargo, como mencionamos anteriormente, encontramos una relación entre los picos 1 y 4 de las otras dos que podrían ayudarnos a detectar esta familia de moléculas sin distinguir la longitud de su cadena. Para ello, tenemos las siguientes relaciones:

- Para 4Cf1: $600/310 = 1,93$
- Para 5Cf1: $890/605 = 1,47$
- Para 6Cf1: $605/290 = 2,08$

Estas relaciones de alrededor de 2 podrían ser útiles para identificar estas moléculas dentro del espectro mezcla, aunque no nos permiten determinar la longitud exacta de su cadena carbonada, pero si saber que es cadena de número de carbono par, ya que la relación de los picos 1 y 4 de 5Cf1 es relativamente más baja.

Estas limitaciones resaltan la complejidad y desafíos asociados con la identificación precisa de especies de PAH-carbino-PAH específicas en un contexto astroquímico.

Capítulo 5 -Conclusiones:

- Se ha logrado optimizar la geometría y simular los espectros infrarrojos de las moléculas propuestas C4f1, C5f1 y C6f1.
- Los estudios sobre la estabilidad estructural de estas moléculas han demostrado que son estables a pesar de asumir geometrías no lineales como en el caso de C5f1.
- Se ha concluido que las cadenas con un número par de átomos de carbono, como C4f1 y C6f1, tienen una estructura lineal, mientras que la cadena con un número impar de átomos de carbono, como C5f1, presenta una estructura angular.
- El análisis de los orbitales moleculares (OM) y los potenciales electrostáticos moleculares (MEP) refuerza la estabilidad y las formas de estas cadenas, indicando que la molécula 5Cf1 es la más reactiva debido a su estructura angular y la presencia de un carbono carbénico en su cadena central.
- Estas moléculas probablemente no son muy estables frente a la radiación UV presente en nebulosas planetarias o discos protoplanetarios, ya que tienen un band gap mucho menor que el intervalo de 6 a 13.6 eV característico de los fotones en esas regiones.
- Se han identificado los picos característicos de cada molécula en su espectro infrarrojo (IR).
- Se ha concluido que las moléculas cumplen con dos de las bandas de emisión infrarroja no identificada (UIR), específicamente la banda de 1299 cm^{-1} y la banda de 885 cm^{-1} , lo que las clasifica como posibles candidatos explicar estas bandas UIR.
- Se ha determinado que solo la molécula 5Cf1 presenta al menos dos picos identificativos, lo que la convierte en la única especie que podría distinguirse en un espectro mixto que contenga una mezcla de estas especies.

ABREVIATURAS

PAHs: Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

AIB: Bandas infrarrojas aromáticas

DIBs: Bandas difusas interestelares.

ISM: Medio interestelar.

GF: grupo funcional

UIR: por sus siglas en inglés, (Unidentified Infrared Emission) Emisión infrarroja no identificada.

IR: espectroscopía Infrarroja

MEP: mapa de potencial electrostático

OM: orbitales moleculares

HOMO: de sus siglas en inglés (*Highest Occupied Molecular Orbital*), orbital molecular ocupado de más energía

LUMO: de sus siglas en inglés (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), orbital molecular no ocupado de más baja energía .

REFERENCIAS

1. Gillett, F. C.; Low, F. J.; Stein, W. A. Infrared observations of the planetary nebula NGC 7027. *Astrophysical Journal*, vol.149, p.L97 **1967**, 149, L97.
2. Speck, A. K.; Barlow, M. J. UIR bands in carbon star spectra. *Astrophysics and Space Science* **1997**, 251, 115-121.
3. Russell, R. W.; Soifer, B. T.; Willner, S. P. The infrared spectra of CRL 618 and HD 44179/CRL 915. *Astrophysical Journal, Part 1*, vol.220, Mar.1, 1978, p.568-572. **1978**, 220, 568-572.
4. Russell, R. W.; Soifer, B. T.; Willner, S. P. The 4 to 8 micron spectrum of NGC 7027. *Astrophysical Journal, Part 2-Letters to the Editor*, vol.217, Nov.1, 1977, p.L149-L153. **1977**, 217, L149-L153.
5. Kwok, S.; Zhang, Y. Mixed aromatic–aliphatic organic nanoparticles as carriers of unidentified infrared emission features. *Nature* **2011**, 479, 80-83.
6. AnonymousUIR.
7. Zanolli, Z.; Malcıoğlu, O. B.; Charlier, J. Carbynes connected to polycyclic aromatic hydrocarbons as potential carriers of diffuse interstellar bands. **2023**, 675, L9.
8. AnonymousCaracterísticas de los PAH, hidrocarburos aromáticos policíclicos. https://es.wikipedia.org/wiki/Hidrocarburo_arom%C3%A1tico_polic%C3%ADclico.
9. AnonymousPAH en el espacio. <https://www.iac.es/es/divulgacion/noticias/descubren-los-hidrocarburos-mas-complejos-que-se-han-detectado-en-el-espacio-interestelar>.
10. Cernicharo, J.; Heras, A. M.; Tielens, A.; Pardo, J. R.; Herpin, F.; Guélin, M.; Waters, L. Infrared space observatory's discovery of C₄H₂, C₆H₂, and benzene in CRL 618. *Astrophys.J.* **2001**, 546, L123.
11. Cernicharo, J.; Agúndez, M.; Cabezas, C.; Tercero, B.; Marcelino, N.; Pardo, J. R.; De Vicente, P. Pure hydrocarbon cycles in TMC-1: Discovery of ethynyl cyclopropenylidene, cyclopentadiene, and indene. **2021**, 649, L15.
12. Burkhardt, A. M.; Lee, K. L. K.; Changala, P. B.; Shingledecker, C. N.; Cooke, I. R.; Loomis, R. A.; Wei, H.; Charnley, S. B.; Herbst, E.; McCarthy, M. C. Discovery of the pure polycyclic aromatic hydrocarbon indene (c-C₉H₈) with GOTHAM observations of TMC-1. **2021**, 913, L18.

13. Cami, J.; Bernard-Salas, J.; Peeters, E.; Malek, S. E. Detection of C60 and C70 in a young planetary nebula. **2010**, 329, 1180-1182.
14. Sellgren, K.; Werner, M. W.; Ingalls, J. G.; Smith, J.; Carleton, T. M.; Joblin, C. C60 in reflection nebulae. **2010**, 722, L54.
15. García-Hernández, D. A.; Iglesias-Groth, S.; Acosta-Pulido, J. A.; Manchado, A.; García-Lario, P.; Stanghellini, L.; Villaver, E.; Shaw, R. A.; Cataldo, F. The formation of fullerenes: clues from new C60, C70, and (possible) planar C24 detections in Magellanic cloud planetary nebulae. **2011**, 737, L30.
16. García-Hernández, D. A.; Iglesias-Groth, S.; Acosta-Pulido, J. A.; Manchado, A.; García-Lario, P.; Stanghellini, L.; Villaver, E.; Shaw, R. A.; Cataldo, F. The formation of fullerenes: clues from new C60, C70, and (possible) planar C24 detections in Magellanic cloud planetary nebulae. **2011**, 737, L30.
17. Anonymous Primera evidencia de la posible existencia de grafeno en el espacio. <https://www.iac.es/es/divulgacion/noticias/primera-evidencia-de-la-posible-existencia-de-grafeno-en-el-espacio>.
18. Veszprémi, T.; Fehér, M. *Quantum chemistry: fundamentals to applications*; Springer Science & Business Media: 2012; .
19. Anonymous The Nobel Foundation (1998). «The Nobel Prize of Chemistry 1998». Consultado el 16 de junio de 2010. «The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry"».
20. Hohenberg, P.; Kohn, W. Density functional theory (DFT). **1964**, 136, B864.
21. Anonymous DFT. <https://cienciauanl.uanl.mx/?p=12160>.
22. Parr, R. G. Density functional theory. In *Electron Distributions and the Chemical Bond* Springer: 1982; pp 95-100.
23. Garza, J.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. The role of the local-multiplicative Kohn–Sham potential on the description of occupied and unoccupied orbitals. *J.Chem.Phys.* **2000**, 113, 6029-6034.
24. Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *J.Chem.Phys.* **2005**, 123.
25. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys.Rev.Lett.* **1996**, 77, 3865.

26. Johnson, B. G.; Gill, P. M.; Pople, J. A. The performance of a family of density functional methods. *J.Chem.Phys.* **1993**, *98*, 5612-5626.
27. Burke, K. Perspective on density functional theory. *J.Chem.Phys.* **2012**, *136*.
28. Veszprémi, T.; Fehér, M. *Quantum chemistry: fundamentals to applications*; Springer Science & Business Media: 2012; .
29. Haouas, A. Probing the significance, nature, and energetics of weak hydrogen bonding in the crystal structure of a 1-chloro-4-methoxybenzene derivative through structural and computational modeling. **2024**, *78*, 2385-2395.
30. Tsague, L. F.; Ejuh, G. W.; Ndjaka, J. Computational determination of the electronic structure, optoelectronics, thermodynamics and nonlinear optical properties of undoped and doped pentacene and tetracene. *Opt.Quant.Electron.* **2022**, *54*, 579.
31. Anonymous Orbitales moleculares . chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/<https://edejesus.web.uah.es/resumen-es/QI/Tema 2.pdf>.
32. Anonymous Teoría de OM, HOMO y LUMO. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/<http://www.qfa.uam.es/informatica/Informatica/practica7.pdf>.
33. Anonymous Structural, spectroscopic and optical properties of 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol/Propiedades estructurales, espectroscópicas y ópticas de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo como modelo de sistema D-E-A por métodos computacionale.
34. Ho, T. *Hard and soft acids and bases principle in organic chemistry*; Elsevier: 2012; .
35. Bustamante-Sánchez, M.; Lazo-Fraga, A. R.; Viltres-Portales, M.; González-Quintela, M.; Sánchez-Díaz, G.; Díaz-García, A.; Estévez-Hernández, O. Derivados de tiourea como receptores en sensores de Pb (II): descripción teórica y experimental. **2021**, *33*, 91-112.
36. Atkins, P. W.; De Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' physical chemistry*; Oxford university press: 2023; .
37. Anonymous Espectroscopia. https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscop%C3%ADa_infrarroja.
38. Anonymous IR. <https://www.ceramicx.com/es/information/media/white-papers/infrared-heating-for-humans/>.
39. Anonymous Modos vibratorios (IR). <https://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/771-tipos-de-vibracion.html>.

40. Colthup, N. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*; Elsevier: 2012; .
41. Csaszar, A. G.; Fabri, C.; Szidarovszky, T.; Matyus, E.; Furtenbacher, T.; Czako, G. The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion. **2012**, *14*, 1085-1106.
42. Gómez, R.; Murillo, R. Espectroscopía infrarroja. **2006**.
43. Anonymous Oscilador armónico cuantico.
<https://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/772-oscilador-armonico-cuantico.html?tmpl=component&print=1>.
44. San, L. K.; Spisak, S. N.; Dubceac, C.; Deng, S. H. M.; Kuvychko, I. V.; Petrukhina, M. A.; Wang, X.; Popov, A. A.; Strauss, S. H.; Boltalina, O. V. Experimental and DFT Studies of the Electron-Withdrawing Ability of Perfluoroalkyl (RF) Groups: Electron Affinities of PAH (RF) n Increase Significantly with Increasing RF Chain Length. **2018**, *24*, 1441-1447.
45. Kislov, V. V.; Mebel, A. M.; Lin, S. H. Ab initio and DFT study of the formation mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: the phenanthrene synthesis from biphenyl and naphthalene. **2002**, *106*, 6171-6182.
46. Ruiz-Morales, Y.; Miranda-Olvera, A. D.; Portales-Martínez, B.; Domínguez, J. M. Determination of ¹³C NMR chemical shift structural ranges for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAHs in asphaltenes: An experimental and theoretical density functional theory study. *Energy Fuels* **2019**, *33*, 7950-7970.
47. Li, D. D.; Greenfield, M. L. High internal energies of proposed asphaltene structures. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3698-3705.
48. Tommasini, M.; Milani, A.; Fazzi, D.; Lucotti, A.; Castiglioni, C.; Januszewski, J. A.; Wendinger, D.; Tykwinski, R. R. π -conjugation and end group effects in long cumulenes: Raman spectroscopy and DFT calculations. **2014**, *118*, 26415-26425.
49. Anonymous Hidrocarburos Aromáticos.
https://es.wikipedia.org/wiki/Hidrocarburo_arom%C3%A1tico#cite_ref-granada_1-0.
50. Cataldo, F.; Ravagnan, L.; Cinquanta, E.; Castelli, I. E.; Manini, N.; Onida, G.; Milani, P. Synthesis, characterization, and modeling of naphthyl-terminated sp carbon chains: dinaphthylpolyynes. **2010**, *114*, 14834-14841.
51. Ravagnan, L.; Manini, N.; Cinquanta, E.; Onida, G.; Sangalli, D.; Motta, C.; Devetta, M.; Bordoni, A.; Piseri, P.; Milani, P. Effect of axial torsion on sp carbon atomic wires. *Phys.Rev.Lett.* **2009**, *102*, 245502.
52. Chalifoux, W. A.; Tykwinski, R. R. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. **2010**, *2*, 967.

53. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. Stable carbenes. *Chem.Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
54. Brahms, D. L. S. *An investigation of halogen substituted carbenes: Bromo-and chloro (perfluoroalkyl) carbenes and carbomethoxy (iodo) carbene. Synthesis and direct observation of 2-azacyclopenta-2, 4-dien-1-one*; University of Pennsylvania: 1998; .
55. Du, X. M.; Fan, H.; Goodman, J. L.; Kesselmayr, M. A.; Krogh-Jespersen, K.; LaVilla, J. A.; Moss, R. A.; Shen, S.; Sheridan, R. S. Reactions of dimethoxycarbene and fluoromethoxycarbene with hydroxyl compounds. Absolute rate constants and the heat of formation of dimethoxycarbene. *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, *112*, 1920-1926.
56. Mitsch, R. A. Difluorodiazirine. III. Synthesis of Difluorocyclopropanes¹. *J.Am.Chem.Soc.* **1965**, *87*, 758-761.
57. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. Stable carbenes. *Chem.Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
58. Richards Jr, C. A.; Kim, S.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. Dimethylcarbene: a singlet ground state? *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, *117*, 10104-10107.
59. Gano, J. E.; Wettach, R. H.; Platz, M. S.; Senthilnathan, V. P. Di-tert-butylcarbene: the low temperature photochemistry of di-tert-butyl diazomethane. *J.Am.Chem.Soc.* **1982**, *104*, 2326-2327.
60. Myers, D. R.; Senthilnathan, V. P.; Platz, M. S.; Jones, M. Diadamantylcarbene in solution. *J.Am.Chem.Soc.* **1986**, *108*, 4232-4233.
61. Anonymous Contenido molecular en la región de fotodisociación de la Barra de Orión
Autores: Sara Caudrado Prado.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=153865>.
62. Anonymous C60+. <https://www.iac.es/es/transparencia/informacion-economica/subvenciones/nanofull-nanoestructuras-moleculares-de-fullereno-y-grafeno-en-envolturas>.