



Universidad de Jaén

Facultad de Ciencias
Experimentales

**Propiedades químicas y
reactividad de moléculas
presentes en el medio
interestelar aplicando
técnicas de modelización
molecular.**

Autor: Pablo Franco Franco

Grado: Química

Fecha: 02/07/2024





**UNIVERSIDAD DE
JAÉN**



Facultad de
Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

PROPIEDADES QUÍMICAS Y REACTIVIDAD DE MOLÉCULAS PRESENTES EN EL MEDIO INTERESTELAR APLICANDO TÉCNICAS DE MODELIZACIÓN MOLECULAR

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Pablo Franco Franco'.

Alumno: Pablo Franco Franco

Jaén, Julio, 2024

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1. Astroquímica.....	4
1.2. Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs).....	4
2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO.....	5
3. METODOLOGÍA.....	6
3.1. Química cuántica.....	6
3.2. Teoría del funcional de densidad (DFT).....	6
3.3. Funcionales.....	7
3.3.1. Funcionales con aproximación de densidad local (LDA).....	7
3.3.2. Funcionales con aproximación de densidad en espín local (LSDA).....	8
3.3.3. Funcionales con aproximación de gradiente generalizado (GGA).....	8
3.3.4. Funcionales con aproximación de gradiente meta-generalizado (MGGA).....	8
3.3.4. Funcionales híbridos.....	9
3.3.4. Funcionales híbridos dobles.....	9
3.4. Conjunto de bases.....	9
4. ESTRUCTURA.....	10
4.1. Distancia de enlace.....	10
4.1.1. Benzo[a]antraceno.....	11
4.1.2. Cation benzo[a]antraceno.....	13
4.1.3. Benzo[b]antraceno.....	15
4.1.4. Cation benzo[b]antraceno.....	17
4.2. Energía electrónica.....	19
4.3. Reglas de Clar.....	21
4.3.1. Benzo[a]antraceno.....	23
4.3.2. Benzo[b]antraceno.....	24
5. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y DE AROMATICIDAD CON NBO.....	25
5.1. Benzo[a]antraceno.....	26
5.2. Benzo[b]antraceno.....	28
5.3. Cation benzo[a]antraceno.....	32
5.4. Cation benzo[b]antraceno.....	38
6. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS.....	43
6.1. Comparación entre las moléculas neutras.....	44
6.2. Comparación entre las moléculas neutras y los cationes.....	47
7. CONCLUSIONES.....	48
8. BIBLIOGRAFÍA.....	49

RESUMEN

En este estudio se han analizado dos hidrocarburos policíclicos aromáticos, el benzo[a]antraceno y el benzo[b]antraceno, además de sus respectivos cationes. Para ello se han utilizado los programas Gaussian 16W y Gaussview. Se ha decidido trabajar con tres funcionales (B3LYP, M06-2X y ω B97X-D) y dos bases distintas (6-31G* y 6-311G*).

Las moléculas de estudio han sido optimizadas con el objetivo de obtener diferentes datos estructurales.

Además, a estas mismas moléculas, se les ha realizado un estudio electrónico y estructural basado en el método NBO y en las estructuras de Lewis.

Por último, se han generado espectros infrarrojos de las moléculas con su posterior análisis.

ABSTRACT

In this research, two polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo[a]anthracene and benzo[b]anthracene, have been analyzed, in addition to their respective cations. For this, the Gaussian 16W and Gaussview programs have been used. It has been decided to work with three functionals (B3LYP, M06-2X and ω B97X-D) and two different bases (6-31G* and 6-311G*).

The analyzed molecules have been optimized with the aim of obtaining different structural data.

Furthermore, an electronic and structural study based on the NBO method and Lewis structures has been carried out on these same molecules.

Finally, infrared spectra of the molecules have been generated with their subsequent analysis.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Astroquímica.

El estudio de la astroquímica es relativamente moderno. William Herschel uno de los astrónomos más influyentes del siglo XVIII sugirió la idea de que las nebulosas podían estar compuestas por elementos similares al de la atmósfera. A partir de ahí, el interés de los astrónomos por el entendimiento y estudio de los procesos físicos y químicos que determinan la composición química de gas y las partículas de polvo interestelar, a lo que hoy en día se le conoce como astroquímica, fue aumentando, y personas como William Huggins con estudios en el siglo XIX han tenido un gran aporte en este campo.

El universo como lo conocemos hoy en día no siempre fué así, el movimiento de estrellas y galaxias nos demuestran que éste está en constante expansión, una expansión que tiene un inicio. La teoría del Big Bang nos dice que aproximadamente hace 15 mil millones de años, toda la materia del cosmos estaba concentrada en un pequeño punto y que una pequeña perturbación generó una fuerte expansión. Con el tiempo, la materia se fue agrupando por efecto de la gravedad, formando galaxias y estrellas. (Shaw, 2006).

Por otro lado, la materia que encontramos en el cosmos en su gran mayoría es hidrógeno y helio que para reaccionar necesitan superar una barrera energética. Gracias a efectos de altos calentamientos, radiación y retroalimentación dinámica que se generan en estrellas o eventos cósmicos (como la explosión de supernovas). Esta gran fuente de energía es más que suficiente para que, en las nubes de gas que inicialmente eran neutras, se puedan generar reacciones que formen moléculas más complejas, como es el ejemplo de los hidrocarburos. (Smith y Cockell, 2013).

1.2. Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs).

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos son compuestos orgánicos formados únicamente por carbono e hidrógeno y constan de dos o más anillos aromáticos fusionados. Estos compuestos podemos encontrarlos presentes en aceite, alquitrán

y carbón entre otros. Su formación también es resultado de una combustión incompleta de materia orgánica estando muy presentes en el humo de los cigarrillos, productos alimenticios o gases generados por automóviles e industrias. La exposición a estas moléculas repercute seriamente en nuestra salud ya que todas ellas son cancerígenas y/o mutagénicas. (Hayakawa, 2018; Reizer, 2021)

Modelos astroquímicos sugieren que en el medio interestelar el 20% del carbono galáctico proviene de PAHs, moléculas que sirven como enlace entre radicales libres estables y radicales aromáticos. Sin embargo, la formación de PAHs proveniente de estrellas en el medio interestelar es de 10^9 años, este tiempo de formación es mucho mayor que el tiempo de vida de estos compuestos (alrededor de 10^8 años) que son destruidos por fotólisis, rayos cósmicos o explosiones interestelares. La solución a esta incógnita reside en observaciones astronómicas que han identificado gran cantidad de bandas de emisiones características de rutas químicas de crecimiento de PAHs en lunas o planetas, como ocurre, por ejemplo, en Júpiter y Saturno, es decir, crecimiento de PAHs en zonas interestelares a baja temperatura. Estas bandas y análisis han servido de gran ayuda en el estudio de las rutas de formación de PAHs en el campo de la astroquímica. (Kaiser y Hansen, 2021)

2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

Los objetos de estudio en este trabajo son los siguientes:

- Introducción en las técnicas de modelización molecular y en la Química Computacional en el área del estudio de la astroquímica.
- Iniciación al uso del programa *GaussView 6.0* y el programa *Gaussian 16W*.
- Estudio, optimización y caracterización de ciertos hidrocarburos policíclicos aromáticos y sus cationes mediante la realización de cálculos teóricos con la Teoría Funcional de la Densidad (DFT).
- Estudio de propiedades moleculares (distancias de enlace y energías electrónicas) y de espectros infrarrojos de ciertos PAHs y sus cationes a partir de sus estructuras optimizadas.
- Estudio de estructuras de Lewis generadas mediante el método NBO y la comparación con las estructuras de Clar.

3. METODOLOGÍA.

3.1. Química cuántica.

La mecánica cuántica es la rama de la química la cual se encarga de estudiar a través de cálculos y modelos, el comportamiento de los electrones y núcleos de átomos y moléculas. Los cálculos se basan en la utilización de funciones matemáticas que describen fenómenos cuánticos a través de principios y constantes físicas. Una gran herramienta en estos cálculos es la ecuación de Schrödinger (1) publicada en 1926, ésta describe la función de onda dependiente o independiente del tiempo de partículas subatómicas. El problema que conlleva es que tiene gran utilidad para sistemas sencillos, sin embargo, cuando un sistema es complejo, como ocurre en un átomo polielectrónico, se tiene que hacer uso de modelos que mediante aproximaciones que faciliten su resolución, y por ende, den resultados aproximados. (Ellinger y Pauzat, 2007)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (1)$$

Algunos ejemplos de aproximaciones comunes que contribuyen a la resolución de la ecuación de Schrödinger son la aproximación de Bohr-Oppenheimer, la cual se basa en que el movimiento de los electrones está desacoplado del núcleo por la gran diferencia de masas entre ambos; o la aproximación orbital, donde se considera que todos los electrones son independientes y que el productorio de las funciones de los sistemas unielectrónicos (conocido como espín-órbitas) da como resultado la función aproximada del sistema. (Ellinger y Pauzat, 2007)

3.2. Teoría del funcional de densidad (DFT).

En química cuántica podemos definir tres métodos de cálculos principales para la obtención de geometrías y energías. Por un lado las mecánicas moleculares, basadas en los modelos de bolas y muelles; por otro lado los métodos *ab initio* y semiempíricos, que utilizan la función de onda; y por último, la teoría del funcional de densidad (DFT), nacida en 1964. Ésta está inspirada en los dos teoremas

propuestos por Hohenberg y Kohn los cuales, a diferencia de los anteriores, se basan en que las propiedades de átomos o moléculas vienen determinadas por la función de densidad electrónica. Por tanto, el método DFT no se basa en la función de onda, sino en la densidad electrónica, denotada como $\rho(x, y, z)$.

La ventaja principal que nos presenta es la resolución matemática. La función de densidad para un sistema solo tiene tres variables (x, y, z) ya que depende únicamente de la posición. Por otro lado, una función de onda para cualquier sistema, para resolver la ecuación de Schrödinger, conlleva $4n$ variables (donde n es el número de electrones), tres coordenadas espaciales y una de espín. Teniendo en cuenta esto, para un sistema de 10 electrones, por ejemplo, la función de onda tendrá 40 variables, y, sin embargo, la función de densidad solo tendrá tres variables independientemente de lo grande que sea la molécula de estudio. (Lewars, 2016).

3.3. Funcionales.

La selección de un funcional correcto es una práctica esencial a la hora de realizar un cálculo computacional. Esta selección viene influida por muchos factores, desde el coste del equipo, el tiempo, la precisión del cálculo o las características concretas del sistema a estudiar. Por ello, en gran parte de los casos, no existe un único funcional válido para cada caso.

3.3.1. Funcionales con aproximación de densidad local (LDA).

En un sistema, la densidad electrónica es distinta en cada punto, para ello, en 1965, Kohn y Sham desarrollaron la LDA, la cual se basa en asumir que en todos los puntos de la molécula, la densidad de energía (la cual se define como la suma del intercambio y de la correlación) tiene un mismo valor, éste viene dado por una homogeneización de la nube de electrones haciendo que en cada punto, tengamos un mismo valor de densidad.

El problema principal y por lo que se limita dicha aproximación, es que se requiere que el número de partículas dentro del sistema se mantenga constante, sin embargo, para cálculos que mantienen esta premisa es de gran utilidad. (Lewars, 2016; Bayadoko, 2014)

3.3.2. Funcionales con aproximación de densidad en espín local (LSDA).

Al igual que ocurre en los otras teorías, los orbitales, en este caso denominados orbitales de Kohn-Sham (KS) agrupan electrones de espín α y electrones de espín β .

La LSDA distingue dichos orbitales KS con diferentes espines, ψ_{α}^{KS} y ψ_{β}^{KS} y por tanto se nos generan dos funciones de densidad distintas en función de su espín ρ^{α} y ρ^{β} y con las que posteriormente trabaja.

Esta aproximación es más compleja que la LDA, sin embargo, a diferencia de la anterior, tiene gran utilidad en el uso de sistemas con electrones desapareados, como los radicales, y también para moléculas que están lejos de una geometría en equilibrio. (Lewars, 2016)

3.3.3. Funcionales con aproximación de gradiente generalizado (GGA).

Algunos cálculos más sofisticados que los anteriores y que son muy usados hoy en día trabajan con GGA, éste se caracteriza por no ser localizada y, además, por hacer uso tanto la densidad electrónica como el gradiente de la densidad. El gradiente se define como la sumatoria de la primera derivada de la densidad electrónica con respecto a las tres coordenadas espaciales ($\nabla\rho = (\partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z)\rho$). (Lewars, 2016)

3.3.4. Funcionales con aproximación de gradiente meta-generalizado (MGGA).

Para cálculos con mayor sofisticación se hace uso de los funcionales MGGA. Si en vez de hacer la primera derivada de la función de densidad, hacemos la segunda, entonces trabajamos con el Laplaciano de la función de densidad que se conoce como metagradiante ($\nabla^2\rho = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)\rho$) y que corresponde con la energía cinética de la densidad de orbitales (τ).

A pesar de que estos funcionales son útiles para cálculos más precisos, el Laplaciano de ρ presenta problemas computacionales. (Lewars, 2016)

3.3.4. Funcionales híbridos.

Los funcionales híbridos denominados como híbrido-GGA (HGGA) o híbrido-MGGA (HMGGA) están basados en los funcionales anteriores incluyendo un porcentaje de intercambio con Hartree-Fock. La justificación de su uso reside en los procesos adiabáticos. Una teoría basada en la función de onda, como es el método de Hartree-Fock, mantiene el PES (*potential energy surface*) constante para procesos adiabáticos. En función de las necesidades de cálculo se trabajará con un funcional u otro y con un porcentaje concreto de intercambio de HF. (Lewars, 2016)

3.3.4. Funcionales híbridos dobles.

En este caso, los funcionales son análogos de los híbridos a lo que se les suma un intercambio de correlación que es un término de perturbación no local, en la práctica, es idéntico a la teoría de perturbación de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). Esta teoría se basa en una transformación de la ecuación de Schrödinger para un Hamiltoniano efectivo (H_{eff}).

Estos funcionales son de gran utilidad para abordar ciertos cálculos que para otros funcionales serían complejos. (Goerigk y Mehta, 2019; Cremer, 2011).

3.4. Conjunto de bases.

Los sets de bases son una descripción de orbitales (representados como funciones) de cada uno de los núcleos de un sistema que son usados para aproximarlos a cálculos teóricos o modelos. Cuanto más compleja sea la base, mayor cantidad de funciones habrá por cada centro. Para realizar un cálculo concreto, al igual que ocurre con los funcionales, tenemos también que tener en cuenta la base, ya que una buena elección tiene una gran importancia en la calidad de los resultados. (Ramachandran, 2008; Hill 2012).

Los diferentes conjuntos de bases podemos clasificarlos en función de las funciones que usan para describir el sistema.

Los conjuntos de bases mínimos o también llamados mono- ζ (SZ) son aquellos que tienen en cuenta únicamente los orbitales atómicos que se necesitan para describir el átomo libre. Estos trabajan con orbitales de tipo Slater (STOs), los cuales, son combinaciones de funciones radiales tras la resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y otros iones unielectrónicos.

Más adelante, John Pople introdujo el concepto de las bases doble- ζ (DZ). Éstas ahora son de tipo gaussiano, donde las funciones ya no trabajan con STOs sino como orbitales de tipo gaussiano (GTOs), los cuales se forman a partir de la contracción de diferentes gaussianas primitivas. Este avance hizo que comenzaran a surgir diferentes conjuntos de bases como la triple- ζ (TZ) o la cuádruple- ζ (QZ), las cuales eran más complejas y sofisticadas. El término ζ hace referencia a las funciones atómicas independientes por cada capa de valencia. (Ramachandran, 2008; Bursch, 2022)

4. ESTRUCTURA

En este apartado analizaremos las diferentes propiedades estructurales de las moléculas de estudio, lo que nos permitirá compararlas entre sí, viendo las diferencias entre el benzo[a]antraceno y el benzo[b]antraceno además de sus respectivos cationes.

Para los cálculos de optimización hemos utilizado los funcionales B3LYP, ω B97X-D y M06-2X. Además hemos usado para cada funcional dos conjuntos de bases, la 6-31+G(d) y la 6-311+G(d).

4.1. Distancia de enlace.

Las diferencias de las distancias de enlace carbono-carbono nos sirven para hacernos una idea de los enlaces que están participando como enlaces aromáticos. Los enlaces simples son más largos que los enlaces aromáticos, y a su vez, los enlaces dobles son los más cortos.

En las figuras 4.1.1.1., 4.1.2.1., 4.1.3.1., y 4.1.4.1. podemos observar la numeración usada para cada una de las diferentes moléculas.

Nuestro análisis, como ya hemos mencionado, se centrará únicamente en los enlaces C-C. Para la comparación usaremos como referencia la distancia de enlace simple del etano (1,52 Å), la distancia del enlace aromático del benceno (1,40 Å) y la distancia del enlace doble del eteno (1,32 Å). Estos datos de referencia los hemos obtenido a partir de cálculos con cada molécula mencionada al nivel ω B97X-D/6-311G(d).

4.1.1. Benzo[a]antraceno.

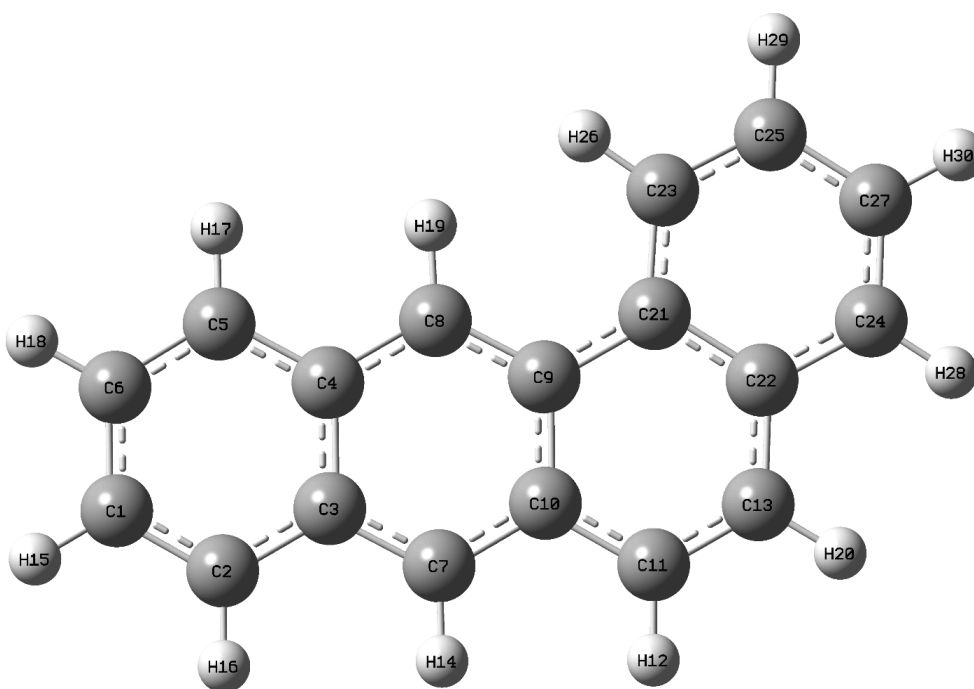


Figura 4.1.1.1. Estructura molecular del benzo[a]antraceno.

Tabla 4.1.1.1. Distancias de enlace en Amstrong del benzo[a]antraceno con diferentes bases y funcionales.

	B3LYP		wB97X-D		M06-2X	
	6-31+G(d)	6-311+G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d)
C1-C2	1,401	1,387	1,386	1,383	1,387	1,384
C1-C6	1,406	1,402	1,402	1,399	1,403	1,401
C2-C3	1,417	1,414	1,412	1,410	1,414	1,411
C3-C4	1,435	1,433	1,427	1,424	1,428	1,425
C3-C7	1,408	1,405	1,406	1,403	1,406	1,404,
C4-C5	1,411	1,408	1,405	1,402	1,406	1,404
C4-C8	1,420	1,417	1,420	1,418	1,421	1,419
C5-C6	1,395	1,391	1,390	1,387	1,391	1,388
C7-C10	1,412	1,409	1,410	1,407	1,410	1,408
C8-C9	1,399	1,396	1,393	1,391	1,393	1,391
C9-C10	1,440	1,437	1,433	1,430	1,434	1,432
C9-C21	1,456	1,453	1,452	1,449	1,452	1,451
C10-C11	1,420	1,417	1,415	1,413	1,416	1,414
C11-C13	1,381	1,377	1,375	1,372	1,377	1,374
C13-C22	1,419	1,416	1,417	1,415	1,428	1,415
C21-C22	1,442	1,439	1,431	1,428	1,432	1,430
C21-C23	1,411	1,408	1,410	1,408	1,409	1,407
C22-C24	1,421	1,419	1,419	1,416	1,419	1,417
C23-C25	1,386	1,382	1,378	1,383	1,380	1,377
C24-C27	1,377	1,373	1,371	1,368	1,372	1,369
C25-C27	1,415	1,412	1,412	1,409	1,414	1,411

Por un lado los enlaces que tienen una distancia más similar al del enlace aromático según su distancia de enlace, serían el C1-C6, C2-C3, C3-C4, C3-C7, C4-C5, C4-C8, C7-C10, C8-C9, C9-C10, C10-C11, C13-C22, C21-C22, C21-C23, C22-C24, C23-C25, C24-C27 y C25-C27. Por otro lado, los enlaces C1-C2, C5-C6, y C11-C13 tienen una distancia entre doble y aromático, es decir, una distancia más larga que un enlace doble, pero más corta que uno aromático. Y por último, el enlace C9-C21

tiene una distancia de enlace entre simple y aromático. Siendo más corto que el simple pero más largo que el aromático.

Observamos que ninguno de los enlaces se ajustan a ni a un enlace simple ni doble, en mayor o menor medida, tienden hacia un enlace intermedio.

En cuanto a la comparación entre funcionales podemos diferenciar que los valores más altos suelen ser siempre del B3LYP, un funcional con menor precisión. Sin embargo, el ω B97X-D/6-311 y el M06-2X/6-311 (funcionales y bases con más precisión) nos generan, en general, distancias de enlace muy similares entre sí y más bajas al resto de cálculos.

4.1.2. Cation benzo[a]antraceno.

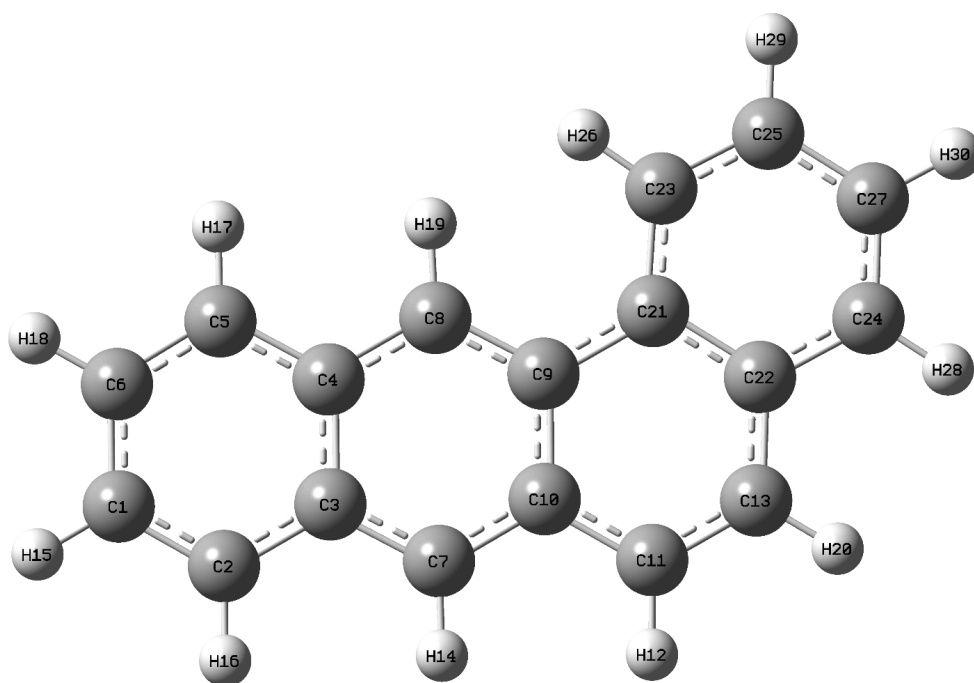


Figura 4.1.2.1. Estructura molecular del cation benzo[a]antraceno.

Tabla 4.1.2.1. Distancias de enlace en Armstrong del catión benzo[a]antraceno con diferentes bases y funcionales.

	B3LYP		wB97X-D		M06-2X	
	6-31+G(d)	6-311+G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d)
C1-C2	1,401	1,387	1,386	1,383	1,387	1,384
C1-C6	1,406	1,402	1,402	1,399	1,403	1,401
C2-C3	1,417	1,414	1,412	1,410	1,414	1,411
C3-C4	1,435	1,433	1,427	1,424	1,428	1,425
C3-C7	1,408	1,405	1,406	1,403	1,406	1,404,
C4-C5	1,411	1,408	1,405	1,402	1,406	1,404
C4-C8	1,420	1,417	1,420	1,418	1,421	1,419
C5-C6	1,395	1,391	1,390	1,387	1,391	1,388
C7-C10	1,412	1,409	1,410	1,407	1,410	1,408
C8-C9	1,399	1,396	1,393	1,391	1,393	1,391
C9-C10	1,440	1,437	1,433	1,430	1,434	1,432
C9-C21	1,456	1,453	1,452	1,449	1,452	1,451
C10-C11	1,420	1,417	1,415	1,413	1,416	1,414
C11-C13	1,381	1,377	1,375	1,372	1,377	1,374
C13-C22	1,419	1,416	1,417	1,415	1,428	1,415
C21-C22	1,442	1,439	1,431	1,428	1,432	1,430
C21-C23	1,411	1,408	1,410	1,408	1,409	1,407
C22-C24	1,421	1,419	1,419	1,416	1,419	1,417
C23-C25	1,386	1,382	1,378	1,383	1,380	1,377
C24-C27	1,377	1,373	1,371	1,368	1,372	1,369
C25-C27	1,415	1,412	1,412	1,409	1,414	1,411

Podemos observar como al arrancarle un electrón al benzo[a]antraceno, formando su catión, las distancias de enlace se asemejan más a uno aromático . A excepción del enlace C9-C21 que parece ser que sigue manteniendo algo de su carácter simple, el resto se aproximan más a la distancia de enlace aromático que de simple o doble.

El benzo[a]antraceno es una molécula muy conjugada que hace que se forme una nube electrónica por toda la molécula confiriendo a ésta una estabilidad. Al arrancarle un electrón la nube electrónica se redistribuye haciendo que los átomos de carbono se reordenen para que la molécula vuelva a tener la mayor estabilidad posible. El resultado de la nueva disposición de los átomos, como podemos observar en la tabla 4.1.2.1 y en la figura 4.1.2.1, es que todas las distancias de enlace se aproximen más a la del C-C aromático, es decir, los enlaces más cortos en este caso se han alargado, y por otro lado, los más largos ahora tienen una distancia menor.

En cuanto a la comparación entre funcionales ocurre al igual que en el caso de la molécula neutra. Los valores más altos suelen ser siempre del B3LYP mientras que el ω B97X-D/6-311 y el M06-2X/6-311 nos generan, en general, distancias de enlace muy similares entre sí y más bajas al resto de cálculos.

4.1.3. Benzo[b]antraceno.

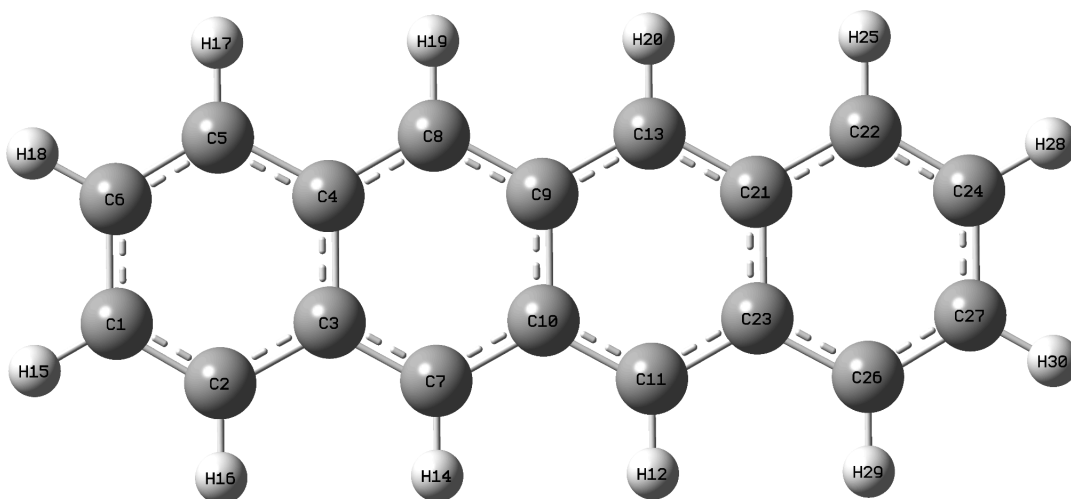


Figura 4.1.3.1. Estructura molecular del benzo[b]antraceno.

Tabla 4.1.3.1. Distancias de enlace en Amstronrg del benzo[b]antraceno con diferentes bases y funcionales.

	B3LYP		wB97X-D		M06-2X	
	6-31+G(d)	6-311+G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d)
C1-C2	1,369	1,364	1,361	1,357	1,361	1,357
C1-C6	1,432	1,430	1,433	1,431	1,435	1,435
C2-C3	1,435	1,433	1,437	1,435	1,438	1,437
C3-C4	1,453	1,450	1,443	1,441	1,445	1,443
C3-C7	1,394	1,391	1,387	1,384	1,388	1,385
C4-C5	1,435	1,433	1,437	1,435	1,438	1,437
C4-C8	1,394	1,391	1,387	1,384	1,388	1,385
C5-C6	1,369	1,364	1,361	1,357	1,361	1,357
C7-C10	1,412	1,409	1,409	1,407	1,410	1,408
C8-C9	1,412	1,409	1,409	1,407	1,410	1,408
C9-C10	1,453	1,450	1,441	1,438	1,443	1,440
C9-C13	1,412	1,409	1,409	1,407	1,410	1,408
C10-C11	1,412	1,409	1,409	1,407	1,410	1,408
C11-C23	1,394	1,391	1,387	1,384	1,388	1,385
C13-C21	1,394	1,391	1,387	1,384	1,388	1,385
C21-C22	1,435	1,433	1,437	1,435	1,441	1,437
C21-C23	1,453	1,450	1,443	1,441	1,443	1,443
C22-C24	1,369	1,364	1,361	1,357	1,361	1,357
C23-C26	1,435	1,433	1,437	1,435	1,437	1,437
C24-C27	1,432	1,430	1,433	1,431	1,435	1,435
C26-C27	1,369	1,364	1,361	1,357	1,361	1,357

En el caso del benzo[b]antraceno los enlaces que a primera vista pueden considerarse con un carácter entre doble y aromático son los más cortos, es decir, los enlaces C1-C2, C5-C6, C22-C24 y C26-C27. Por otro lado los enlaces con carácter más aromático serían el C3-C7, C4-C8, C11-C23, C13-C21. Por último los enlaces con una distancia entre simple y aromática serían el C1-C6, C2-C3, C3-C4,

C4-C5, C9-C10, C21-C22, C21-C23, C23-C26, C24-C27, aunque todos ellos tienen una distancia más parecida al enlace aromático que al simple.

Al igual que ocurriría en el benzo[a]antraceno, ninguno de los enlaces tiene un carácter puramente simple ni doble, ya que en mayor o menor medida, tienden a un carácter intermedio.

Igual que en el caso del benzo[a]antraceno en cuanto a la comparación entre funcionales, los valores más altos suelen ser siempre del B3LYP mientras que el ω B97X-D/6-311 y el M06-2X/6-311 nos generan, en general, distancias de enlace muy similares entre sí y más bajas al resto de cálculos.

4.1.4. Cation benzo[b]antraceno.

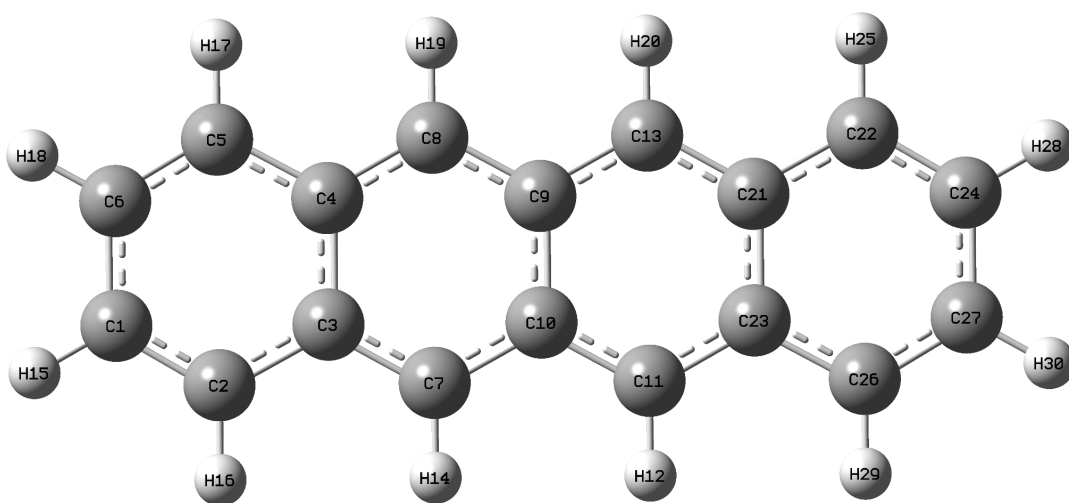


Figura 4.1.4.1. Estructura molecular del cation benzo[b]antraceno.

Tabla 4.1.4.1. Distancias de enlace en Armstrong del catión benzo[b]antraceno con diferentes bases y funcionales.

	B3LYP		wB97X-D		M06-2X	
	6-31+G(d)	6-311+G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d)
C1-C2	1,384	1,380	1,377	1,373	1,378	1,375
C1-C6	1,415	1,412	1,413	1,410	1,415	1,413
C2-C3	1,420	1,417	1,417	1,414	1,418	1,416
C3-C4	1,446	1,443	1,436	1,434	1,438	1,435
C3-C7	1,409	1,405	1,407	1,404	1,407	1,404
C4-C5	1,420	1,417	1,417	1,414	1,418	1,416
C4-C8	1,409	1,405	1,407	1,404	1,407	1,404
C5-C6	1,384	1,380	1,377	1,373	1,378	1,375
C7-C10	1,407	1,404	1,402	1,399	1,403	1,401
C8-C9	1,407	1,404	1,402	1,399	1,403	1,401
C9-C10	1,452	1,449	1,445	1,443	1,446	1,444
C9-C13	1,407	1,404	1,402	1,399	1,403	1,401
C10-C11	1,407	1,404	1,402	1,399	1,403	1,401
C11-C23	1,409	1,405	1,407	1,404	1,407	1,404
C13-C21	1,409	1,405	1,407	1,404	1,407	1,404
C21-C22	1,420	1,417	1,417	1,414	1,418	1,416
C21-C23	1,446	1,443	1,436	1,434	1,438	1,435
C22-C24	1,384	1,380	1,377	1,373	1,378	1,375
C23-C26	1,420	1,417	1,417	1,414	1,418	1,416
C24-C27	1,415	1,412	1,413	1,410	1,415	1,413
C26-C27	1,384	1,380	1,377	1,373	1,378	1,375

En el caso del benzo[b]antraceno (+), el carácter simple de los enlaces C3-C4, C9-C10 y C21-C23 disminuye, aunque sigue manteniendo la distancia entre simple y aromático.

El resto de los enlaces sí que pierden carácter simple y doble acercándose todos ellos más a una distancia de enlace aromático.

Al igual que pasaba en el caso del benzo[a]antraceno, esta también es una molécula muy conjugada y, por tanto, la consecuencia que tiene el arrancar un electrón es que los átomos se reordenen haciendo que las distancias de enlace se aproximen más a una distancia de enlace aromático.

Por último, de igual forma que en el caso de las moléculas anteriores. Los valores más altos suelen ser siempre del funcional B3LYP mientras que el ω B97X-D/6-311 y el M06-2X/6-311 nos generan, en general, distancias de enlace muy similares entre sí y más bajas al resto de cálculos.

4.2. Energía electrónica.

La energía electrónica nos proporciona información esencial sobre la estabilidad y la reactividad de una molécula .

En la siguiente tabla podemos ver la comparación de energías electrónicas de las moléculas neutras con los distintos funcionales y bases:

Tabla 4.2.1. Energías electrónicas en unidades de Hartree del benzo[a]antraceno y el benzo[b]antraceno con diferentes bases y funcionales

		benzo[a]antraceno	benzo[b]antraceno	Diferencia (au)
B3LYP	6-31+G (d)	-693,201	-693,188	0,013
	6-311+G (d)	-693,321	-693,308	0,013
M062X	6-31+G (d)	-692,900	-692,884	0,016
	6-311+G (d)	-693,033	-693,016	0,016
wB97XD	6-31+G (d)	-692,953	-692,937	0,017
	6-311+G (d)	-693,068	-693,051	0,017

Se puede observar como las energías electrónicas entre las moléculas oscilan entre los 0,013 y los 0,017 au. Aun así se puede ver que el benzo[a]antraceno tiene una energía menor en todos los cálculos, y por tanto, teniendo en cuenta únicamente la energía electrónica, su estabilidad será mayor que la del benzo[b]antraceno.

En la siguiente tabla podemos ver la comparación de energías electrónicas de los cationes con los distintos funcionales y bases:

Tabla 4.2.2. Energías electrónicas en unidades de Hartree del catión benzo[a]antraceno y el catión benzo[b]antraceno con las diferentes bases y funcionales

		Benzo[a]antraceno (+)	Benzo[b]antraceno (+)	Diferencia (au)
B3LYP	6-31+G (d)	-692,944	-692,949	0,005
	6-311+G (d)	-693,063	-693,068	0,005
M062X	6-31+G (d)	-692,630	-692,633	0,003
	6-311+G (d)	-692,761	-692,764	0,003
wB97XD	6-31+G (d)	-692,690	-692,693	0,003
	6-311+G (d)	-692,803	-692,806	0,003

En el caso de los cationes podemos ver que la diferencia entre las energías electrónicas es menor que en el caso de las moléculas neutras, oscilando entre los 0,005 y 0,003 au. De todas formas en todos los casos el catión benzo[b]antraceno

tiene una energía ligeramente menor haciendo que esta sea ligeramente más estable.

Este análisis nos lleva a ver como al extraerle un electrón al benzo[a]antraceno y al benzo[b]antraceno, la diferencia de energía electrónica disminuye, dando resultados más parecidos.

4.3. Reglas de Clar.

Para explicar porque los sistemas aromáticos son altamente estables se hace uso de la conocida regla de Hückel, sin embargo, esta regla sólo es válida para sistemas monocíclicos conjugados. Para solventar este problema, en 1972 Clar propone las reglas de Clar, cuyo objeto es la explicación de la aromaticidad y de cómo se distribuyen los electrones en las diferentes estructuras resonantes de un sistema policíclico aromático. Estas reglas son realmente útiles para el análisis y caracterización estructural de los PAHs además de dar una explicación cualitativa de la reactividad química. (Solà, 2013)

Las reglas de Clar se basan en las estructuras Kekulé que nos proporcionan información de la estructura más estable de una molécula. Éstas son estructuras resonantes con el mayor número de π -sextetes aromáticos disjuntos, donde definimos π -sextete aromático como seis electrones- π deslocalizados en un único anillo de seis carbonos, quedando en las estructuras de Kekulé enlaces sencillos y dobles alternados, como, por ejemplo, en el caso del benceno. (Solà, 2013)

Dentro de las representaciones, los círculos dentro de los anillos nos indican los π -sextetes, mientras que las flechas indican la migración de estos.

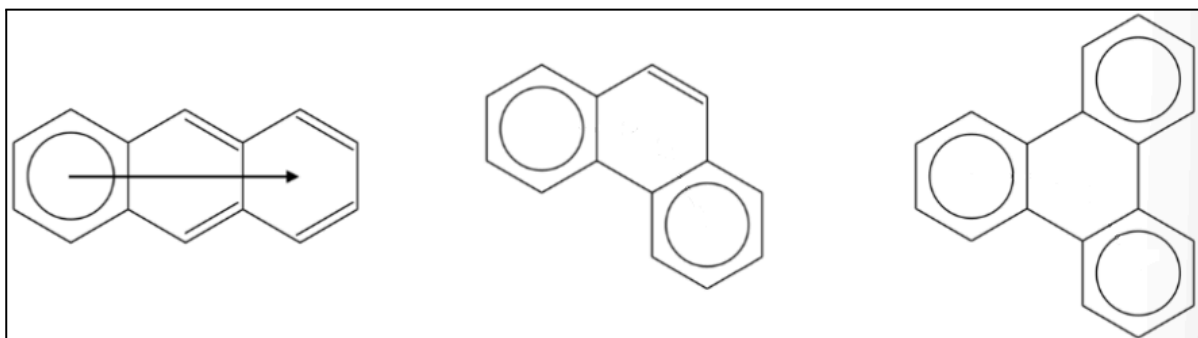


Figura 4.3.1. Ejemplos de representaciones de estructuras de Clar.

Dentro de las estructuras de Clar, uno puede clasificar los diferentes anillos en cuatro tipos. Por un lado, los sextetes aromáticos (los anillos con π -sextetes), representados con un círculo en el interior; los sextetes migratorios (aquellos en los que el π -sextete puede desplazarse hacia anillos contiguos), representados por flechas; los anillos vacíos (como el anillo central del trifenileno); y los anillos con enlaces dobles localizados. (Solà, 2013)

Estas estructuras son importantes para nuestro estudio puesto que, en general, un PAH con un dado número de π -sextetes aromáticos es cinéticamente más estable que cualquier isómero con menos, es decir, una molécula será menos reactiva cuanto más aromática sea.

Las estructuras de Clar únicamente nos son de utilidad para las moléculas neutras, por lo que el análisis lo tendremos en cuenta solo para el benzo[a]antraceno y el benzo[b]antraceno.

Para establecer las estructuras de Clar de las moléculas mencionadas, primero buscaremos diferentes estructuras de Kekulé resonantes y, posteriormente, como ya hemos dicho, buscaremos aquellas en las que haya un mayor número de anillos con π -sextetes disjuntos.

4.3.1. Benzo[a]antraceno.

En el caso del benzo[a]antraceno podemos distinguir entre cinco estructuras resonantes, las cuales serían las siguientes:

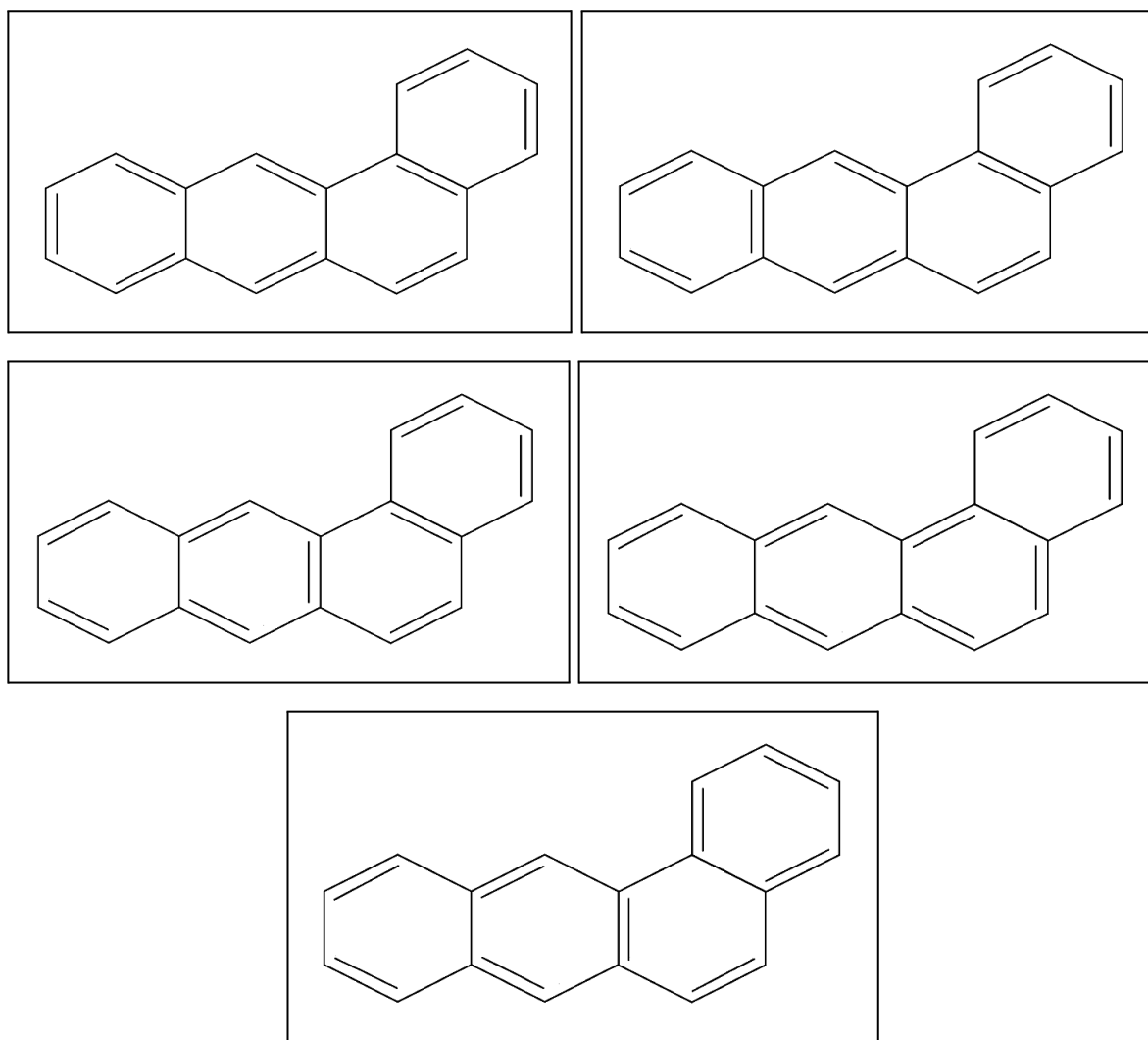


Figura 4.3.1.1. Representación de diferentes estructuras resonantes del benzo[a]antraceno.

La estructura que mejor satisface las reglas de Clar es aquella en la que se forman π -sextetes en el primer y último anillo.

Además, los anillos intermedios quedan como anillos con dobles enlaces localizados.

De esta manera, logramos obtener el máximo número de π -sextetos disjuntos en la molécula.

Su representación según las reglas de Clar sería la siguiente:

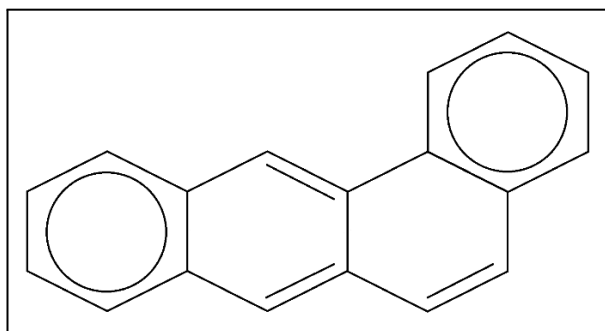


Figura 3.3.1.2. Representación del benzo[a]antraceno haciendo uso de las reglas de Clar.

4.3.2. Benzo[b]antraceno.

En el caso del benzo[b]antraceno podemos distinguir entre tres estructuras resonantes, las cuales serían las siguientes:

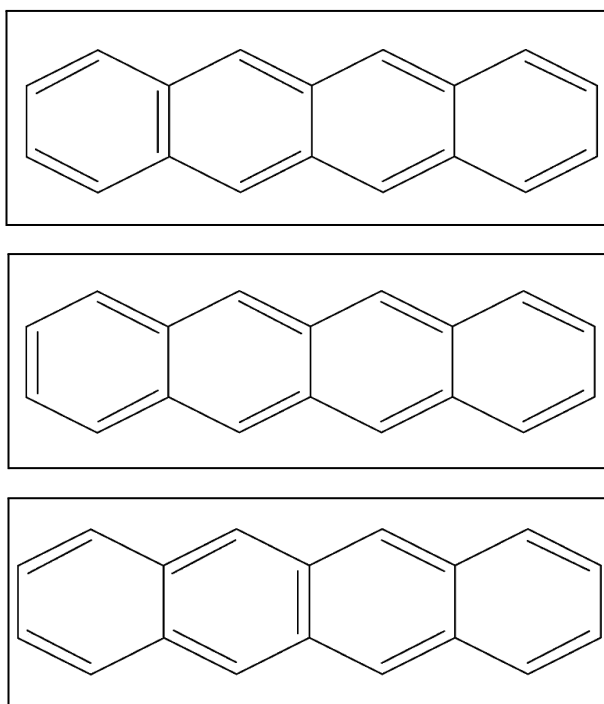


Figura 4.3.2.1. Representación de diferentes estructuras resonantes del benzo[b]antraceno.

En este caso se puede ver como existe un π -sextete en el primer anillo que puede migrar a lo largo de toda la molécula.

Su representación según las reglas de Clar sería la siguiente:

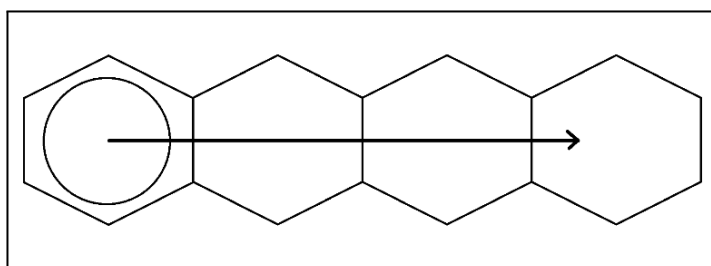


Figura 4.3.2.2. Representación del benzo[b]antraceno haciendo uso de las reglas de Clar.

5. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y DE AROMATICIDAD CON NBO.

El método de enlace orbital natural (NBO de sus siglas en inglés) tiene como objetivo, mediante algoritmos matemáticos, el análisis de la función de onda electrónica en términos de representaciones de Lewis, es decir, de enlaces localizados. (Glendening, 2012).

Los cálculos NBO nos permiten analizar la naturaleza de los enlaces y su fortaleza haciendo uso de la densidad electrónica de los orbitales mediante las interacciones entre los enlaces de orbitales- π donadores hasta los orbitales- π^* aceptores. Además, en los cationes, tras la pérdida del electrón, se le suman las interacciones entre los orbitales- π donadores y orbitales- π^* aceptores con orbitales semillenos causados por la ausencia del electrón. Como resultado de los análisis obtenemos una estructura de Lewis, es decir, una estructura localizada, para cada molécula.

Nuestro análisis consta, por un lado, de hacer uso de las estructuras de Lewis que nos proporciona el NBO y comprobar si realmente las estructuras teóricas que propone Clar para las moléculas neutras concuerdan con las proporcionadas por los cálculos.

Por otro lado, analizaremos nuevamente las estructuras que nos proporciona el NBO de las moléculas tras arrancarles un electrón, es decir, los cationes tanto del benzo[a]antraceno como del benzo[b]antraceno.

5.1. Benzo[a]antraceno.

En la siguiente tabla podemos observar las distintas interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π , las poblaciones de los aceptores, es decir, la cantidad de electrones implicados en los orbitales y las energías de interacción obtenidas a partir del método de perturbaciones que se generan como interacción entre un enlace y otro. Ya que en las moléculas hay gran cantidad de interacciones, hemos optado por tener en cuenta solo las que tienen una energía más alta, ya que son las de interés para nuestro estudio.

Tabla 5.1.1. Interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del benzo[a]antraceno con un cálculo HF/ 6-31+G (d,p).

Aceptor	Población (e-)	Donador	Energía (kcal/mol)
C 1 - C 2 (π^*)	0,207	C 3 - C 4 (π)	26,24
		C 5 - C 6 (π)	29,18
C 3 - C 4 (π^*)	0,467	C 1 - C 2 (π)	26,05
		C 5 - C 6 (π)	25,86
		C 7 - C 10 (π)	35,51
		C 8 - C 9 (π)	34,74
C 5 - C 6 (π^*)	0,208	C 1 - C 2 (π)	29,06
		C 3 - C 4 (π)	26,5
C 7 - C 10 (π^*)	0,323	C 3 - C 4 (π)	34,92
		C 8 - C 9 (π)	32,46
		C 11 - C 13 (π)	21,88
C 8 - C 9 (π^*)	0,313	C 3 - C 4 (π)	34,63
		C 7 - C 10 (π)	31,33
		C 21 - C 22 (π)	24,02
C 11 - C 13 (π^*)	0,143	C 7 - C 10 (π)	23,64
		C 21 - C 22 (π)	20,25

Tabla 5.1.1. Continuación.

Aceptor	Población (e-)	Donador	Energía (kcal/mol)
C 21 - C 22 (π^*)	0,398	C 8 - C 9 (π)	22,95
		C 11 - C 13 (π)	20,38
		C 23 - C 25 (π)	35,04
		C 24 - C 27 (π)	35,36
C 23 - C 25 (π^*)	0,285	C 21 - C 22 (π)	36,57
		C 24 - C 27 (π)	36,64
C 24 - C 27 (π^*)	0,284	C 21 - C 22 (π)	35,22
		C 23 - C 25 (π)	36,54

Las distintas interacciones podemos representarlas como flechas dentro de la molécula, siendo el inicio de la flecha el donador y el final de la flecha el aceptor.

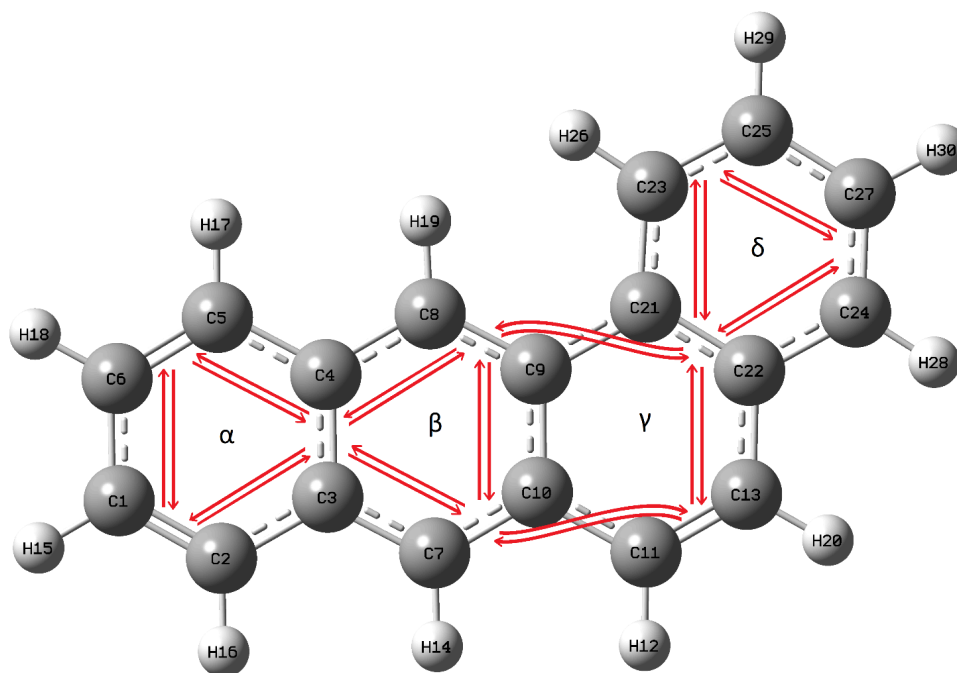


Figura 5.1.1. Representación de las interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del benzo[a]antraceno con un cálculo HF/ 6-31+G (d,p).

Teniendo en cuenta los datos obtenidos de las interacciones podemos representar una estructura de Lewis asociada a estos resultados:

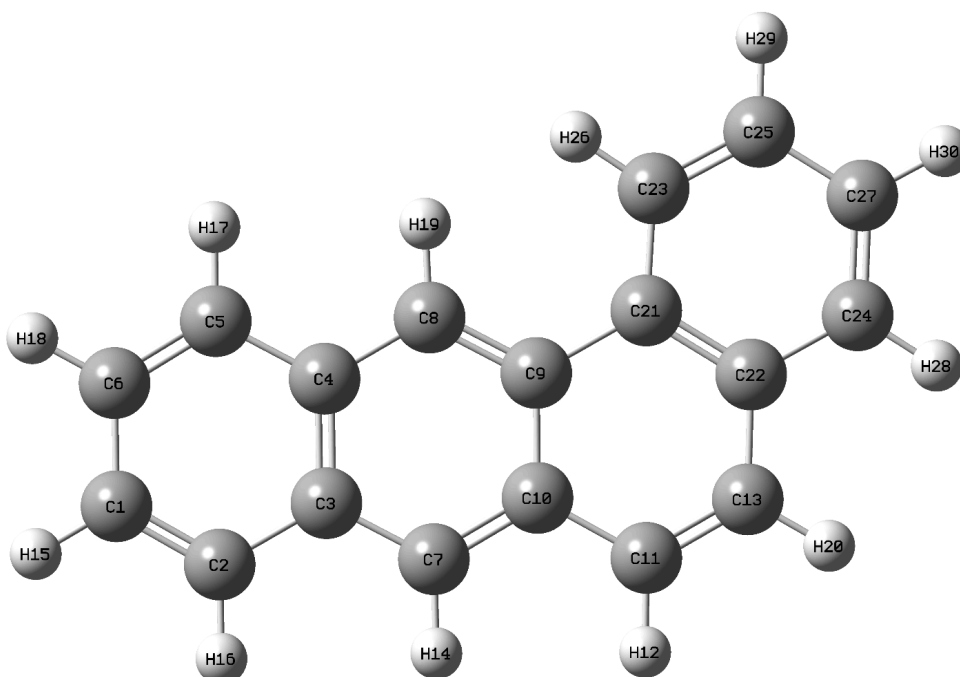


Figura 5.1.2. Representación de la estructura de Lewis del benzo[a]antraceno a partir de las interacciones obtenidas en los cálculos

En esta figura se puede ver cómo se mantiene la aromaticidad a través de toda la molécula habiendo enlaces dobles intercalados a través de toda ella.

Comparándolo con las estructuras de Clar, vemos como tanto en el primer, segundo y último anillo aparecen las estructuras de anillos aromáticos, sin embargo, en la estructura de Clar, ese segundo anillo no aparecía como aromático.

5.2. Benzo[b]antraceno.

En el caso del benzo[b]antraceno en primer lugar usamos un cálculo HF y M06-2X, pero esta molécula tiene tanta deslocalización electrónica, que en ambos cálculos nos generaban estructuras con pares de electrones desapareados. Haciendo pruebas con el antraceno, una estructura semejante pero más sencilla y que también tiene una gran deslocalización, buscamos algún cálculo que nos diera estructuras sin pares desapareados. Para ello hicimos varios cálculos con diferentes funcionales hasta que, con él obtuvimos mejores resultados fue con el ω B97X-D.

Tras probar ese mismo cálculo con nuestra molécula nos volvió a generar una estructura con pares desapareados.

Finalmente, tras no conseguir un cálculo que nos aportara un resultado óptimo, sin pares de electrones desapareados, optamos por hacer un cálculo de NRT (Natural Resonance Theory), ésta se basa en generar las diferentes estructuras resonantes de una molécula y su peso relativo dentro de la función de onda de la molécula. Dicho de otra forma, la función de onda global de una molécula con varias estructuras resonantes (como ocurre con el benzo[b]antraceno) es la suma de todas las funciones de onda de esas estructuras. De esta forma, nosotros podemos elegir una estructura que no tenga electrones desapareados y cuya función de onda tenga el mayor peso relativo.

El cálculo NRT nos generó las diferentes estructuras resonantes de la molécula y el peso relativo de las funciones de onda por separado dentro de la global. De todas ellas, la que mayor peso relativo tenía (en nuestro caso un 11,84%) sin electrones desapareados fue la que seleccionamos y la que podemos ver en la figura 5.2.1.

En la siguiente tabla podemos observar las distintas interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π , las poblaciones de los aceptores, es decir, la cantidad de electrones implicados en los orbitales y las energías de interacción obtenidas a partir del método de perturbaciones.

Tabla 5.2.1. Interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del benzo[b]antraceno.

Aceptor	Población	Donador	Energía (kcal/mol)
C 1- C 2 (π^*)	0,211	C 3- C 4 (π)	17,16
		C 5- C 6 (π)	15,77
C 3- C 4 (π^*)	0,545	C 1- C 2 (π)	16,5
		C 5- C 6 (π)	16,5
		C 7- C 10 (π)	22,22
		C 8- C 9 (π)	22,22

Tabla 5.2.1. Continuación.

Aceptor	Población	Donador	Energía (kcal/mol)
C 5- C 6 (π^*)	0,211	C 1- C 2 (π)	15,77
		C 3- C 4 (π)	17,16
C 7- C 10 (π^*)	0,419	C 3- C 4 (π)	21,69
		C 8- C 9 (π)	17,1
		C 11- C 23 (π)	21,23
C 8- C 9 (π^*)	0,419	C 3- C 4 (π)	21,69
		C 7- C 10 (π)	17,1
		C 13- C 21 (π)	21,23
C 11- C 23 (π^*)	0,340	C 7- C 10 (π)	21,69
		C 13- C 21 (π)	16,35
		C 26- C 27 (π)	17,75
C 13- C 21 (π^*)	0,340	C 8- C 9 (π)	21,69
		C 11- C 23 (π)	16,35
		C 22- C 24 (π)	17,75
C 22- C 24 (π^*)	0,211	C 13- C 21 (π)	18,96
		C 26- C 27 (π)	15,77
C 26- C 27 (π^*)	0,211	C 11- C 23 (π)	18,96
		C 22- C 24 (π)	15,77

Las distintas interacciones podemos representarlas como flechas dentro de la molécula, siendo el inicio de la flecha el donador y el final de la flecha el aceptor.

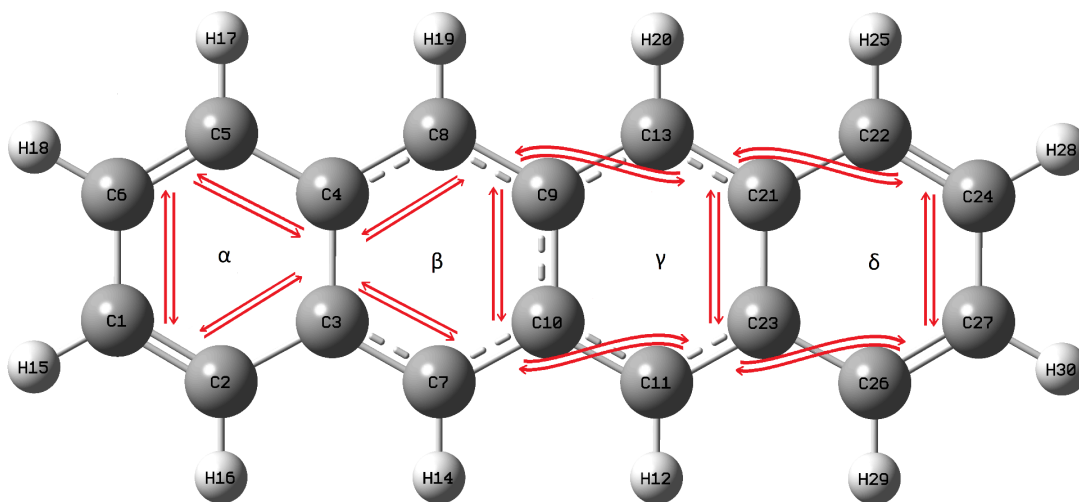


Figura 5.2.1. Representación de las interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del benzo[b]antraceno.

Teniendo en cuenta los datos obtenidos de las interacciones podemos representar una estructura de Lewis generada por el NBO:

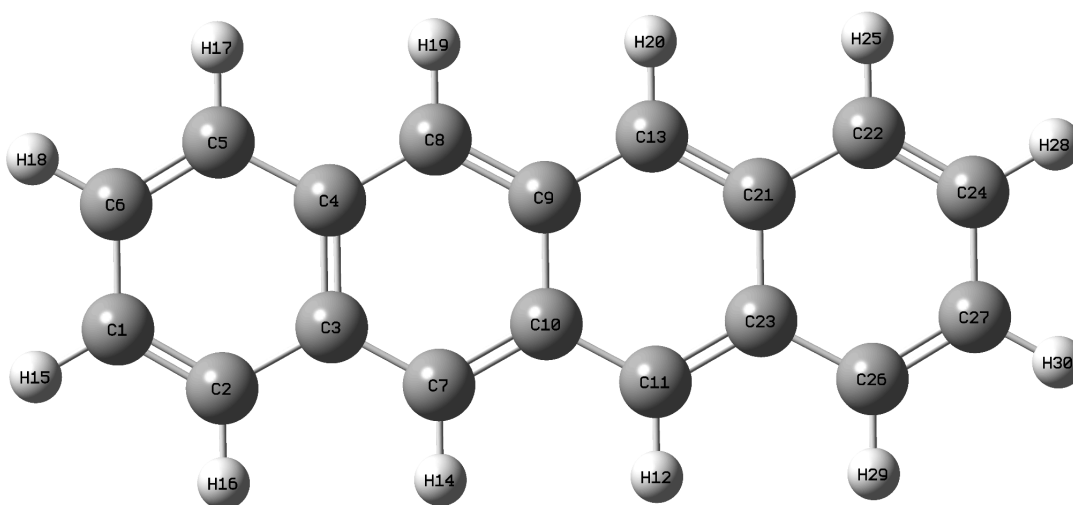


Figura 5.2.2. Representación de la estructura de Lewis del benzo[b]antraceno a partir de las interacciones obtenidas en los cálculos

En esta figura se puede ver claramente que, al igual que ocurría en el caso del benzo[a]antraceno, toda la molécula mantiene la aromaticidad habiendo enlaces dobles alternados.

En cuanto a la comparación con la estructura de Clar si que concuerdan puesto que efectivamente el primer anillo aparece como anillo aromático que puede migrar a través de toda la molécula.

5.3. Cation benzo[a]antraceno.

En los cationes hay que tener en cuenta dos estructuras. Por un lado, la estructura correspondiente a la función de onda del espín α y por otro lado la del espín β . El motivo de tener en cuenta ambas estructuras es debido a que una de ellas estará con todos los electrones y por tanto, tendrá una estructura igual o similar a la neutra. Por otro lado, la otra estructura se verá afectada por la falta de ese electrón y generará una estructura distinta.

Todo ello implica que la estructura electrónica de los cationes será "open shell". La "shell" son los orbitales que tienen mismo número cuántico n y l , cuando estos están llenos, los electrones α y β tienen la misma energía dentro de un mismo orbital. Sin embargo, cuando falta un electrón en la molécula ("open shell"), las energías entre electrones α y β de un orbital son distintas.

Para entender mejor el concepto, en la imagen de la izquierda se puede ver un ejemplo de una estructura "closed shell" en la que las energías orbitales (marcadas en color azul) son todas iguales para los distintos electrones dentro del mismo orbital. Por otro lado en la derecha tendríamos un ejemplo de "open shell", en estos orbitales los electrones α y β de los distintos orbitales tienen distinta energía producida, esta diferencia por el orbital incompleto.

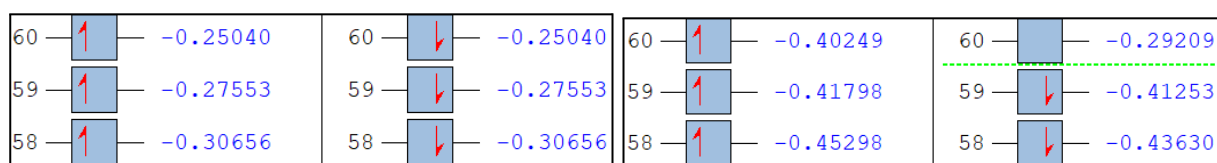


Figura 5.3.1. Ejemplo de diferencias de energías orbitales entre una estructura "closed shell" (izquierda) y una "open shell" (derecha).

Tenemos que tener en cuenta que, para obtener una estructura de Lewis para la molécula en concreto, debemos hacer una suma ponderada de las estructuras de Lewis del espín α y del espín β . De esta forma el orden global de un enlace concreto será la suma del orden de enlace del espín α y del espín β dividido entre dos.

En las siguientes tablas podemos observar las distintas interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π , las poblaciones de los

aceptores, es decir, la población de electrones implicados en los orbitales y las energías de interacción obtenidas a partir del método de perturbaciones.

Tabla 5.3.1. Interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del catión benzo[a]antraceno con espín α con un cálculo HF/ 6-31+G (d,p).

Aceptor	Población	Donador	Energía (kcal/mol)
C 1 - C 2 (π^*)	0,112	C 3 - C 4 (π)	17,45
		C 5 - C 6 (π)	10,63
C 3 - C 4 (π^*)	0,212	C 1 - C 2 (π)	10,67
		C 5 - C 6 (π)	20,15
		C 7 - C 10 (π)	16,46
		C 8 - C 9 (π)	18,66
C 5 - C 6 (π^*)	0,114	C 1 - C 2 (π)	20,84
		C 3 - C 4 (π)	9,58
C 7 - C 10 (π^*)	0,174	C 3 - C 4 (π)	17,91
		C 8 - C 9 (π)	12,33
		C 11 - C 13 (π)	19,6
C 8 - C 9 (π^*)	0,162	C 3 - C 4 (π)	13,21
		C 7 - C 10(π)	13,36
		C 21 - C 22(π)	15,05
C 11 - C 13 (π^*)	0,076	C 7 - C 10 (π)	7,04
		C 21 - C 22 (π)	14,07
C 21 - C 22 (π^*)	0,237	C 8 - C 9 (π)	7,48
		C 11 - C 13 (π)	7,47
		C 23 - C 25 (π)	23,05
		C 24 - C 27 (π)	19,47
C 23 - C 25 (π^*)	0,133	C 21 - C 22 (π)	15,46
		C 24 - C 27 (π)	20,3
C 24 - C 27 (π^*)	0,123	C 21 - C 22 (π)	16,12
		C 23 - C 25 (π)	15,66

Tabla 5.3.2. Interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del catión benzo[a]antraceno con espín β con un cálculo HF/ 6-31+G (d,p).

Aceptor	Población	Donador	Energía (kcal/mol)
C 1 - C 6 (π^*)	0,090	C 2 - C 3 (π)	15,61
		C 4 - C 5 (π)	6,98
C 2 - C 3 (π^*)	0,125	C 1 - C 6 (π)	14,91
		C 4 - C 5 (π)	19,22
C 4 - C 5 (π^*)	0,133	C 1 - C 6 (π)	29,17
		C 2 - C 3 (π)	9,72
C 7 (LP)	0,193	C 2 - C 3 (π)	39,27
		C 9 - C 10 (π)	34,27
C 8 (LP)	0,210	C 4 - C 5 (π)	58,84
		C 9 - C 10 (π)	30,48
C 9 - C 10 (π^*)	0,301	C 11 - C 13 (π)	19,24
		C 21 (LP)	110,68
C 11 - C 13 (π^*)	0,112	C 9 - C 10 (π)	15,73
C 21 (LP)	0,432	C 9 - C 10 (π)	28,33
		C 23 - C 25 (π)	34,55
C 22 (LP)	0,427	C 11 - C 13 (π)	64,16
		C 24 - C 27 (π)	32,89
C 23 - C 25 (π^*)	0,084	C 21 (LP)	28,97
		C 24 - C 27 (π)	12,92
C 24 - C 27 (π^*)	0,078	C 23 - C 25 (π)	12,9

Las distintas interacciones podemos representarlas como flechas dentro de la molécula, siendo el inicio de la flecha el donador y el final de la flecha el aceptor.

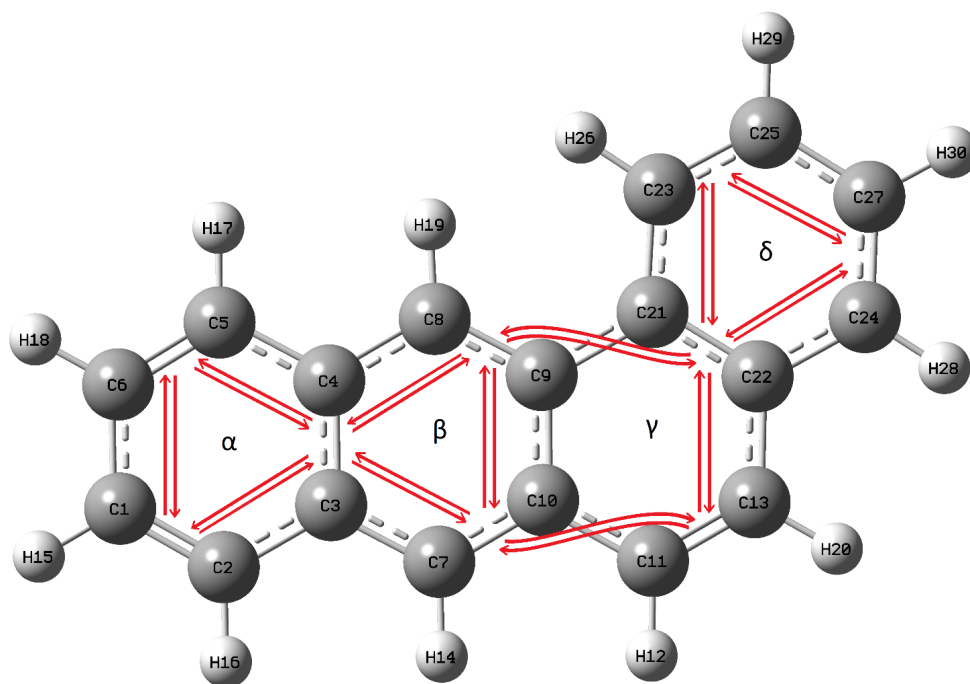


Figura 5.3.2. Representación de las interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del catión benzo[a]antraceno con espín α con un cálculo HF/ 6-31+G (d,p).

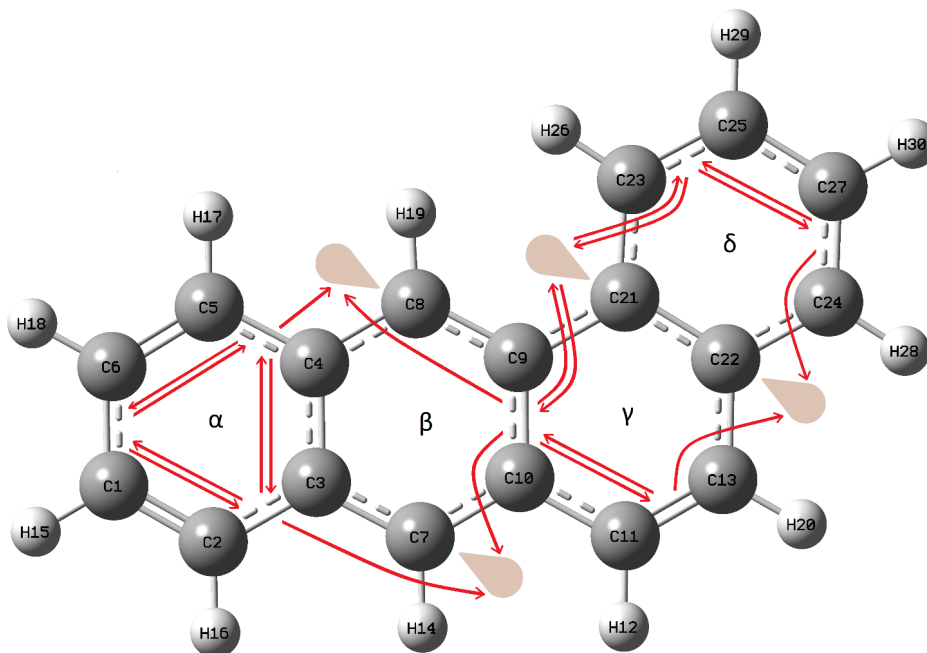


Figura 5.3.3. Representación de las interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del catión benzo[a]antraceno con espín β con un cálculo HF/ 6-31+G (d,p).

Podemos ver como en la estructura del espín α , la estructura es igual que la generada para la molécula neutra, sin embargo, la estructura de espín β (de donde

se ha arrancado el electrón) varía mucho, hasta tal punto que en los átomos C7, C8, C21 y C22 aparecen interacciones fuertes con pares desapareados (LP)

Teniendo en cuenta los datos obtenidos de las interacciones podemos representar las estructuras de Lewis obtenidas por el NBO y posteriormente la estructura global de la molécula:

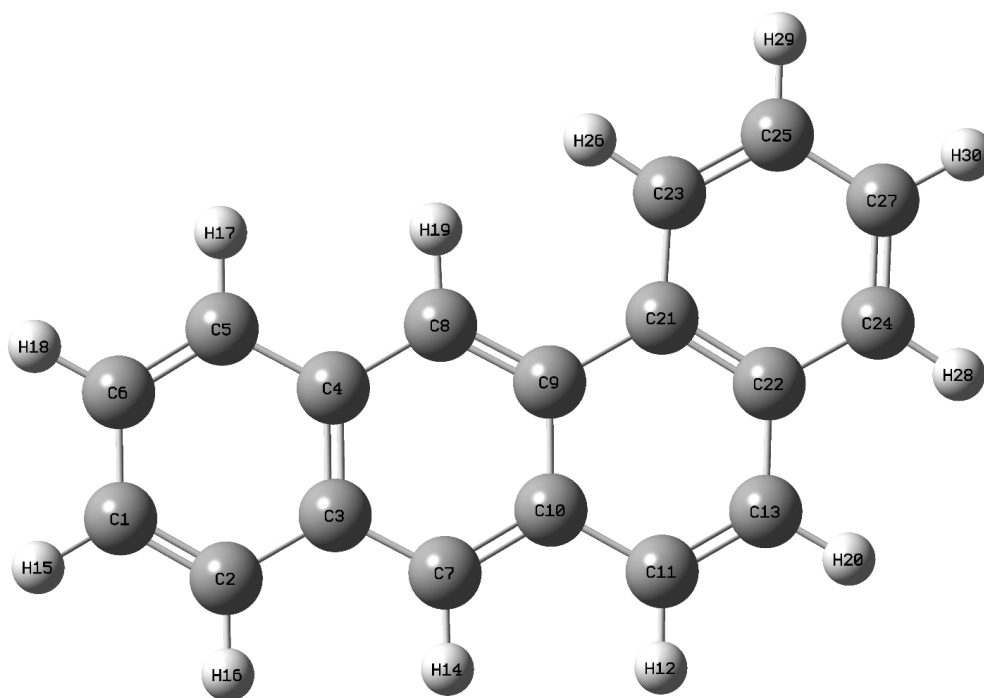


Figura 5.3.4. Representación de la estructura de Lewis del catión benzo[a]antraceno con espín α a partir de las interacciones obtenidas en los cálculos.

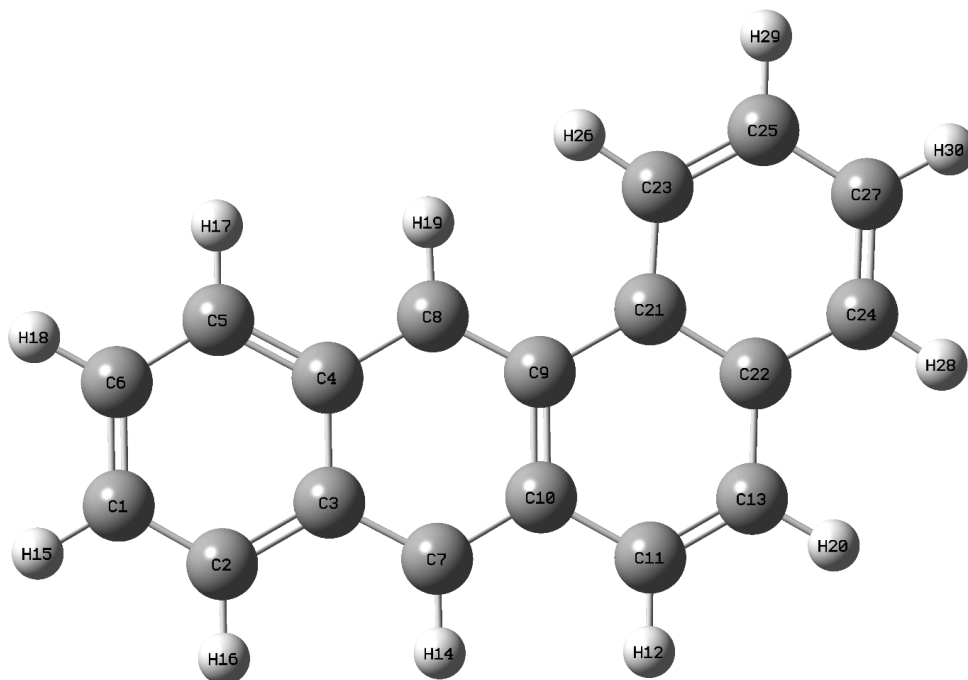


Figura 5.3.5. Representación de la estructura de Lewis del catión benzo[a]antraceno con espín β a partir de las interacciones obtenidas en los cálculos.

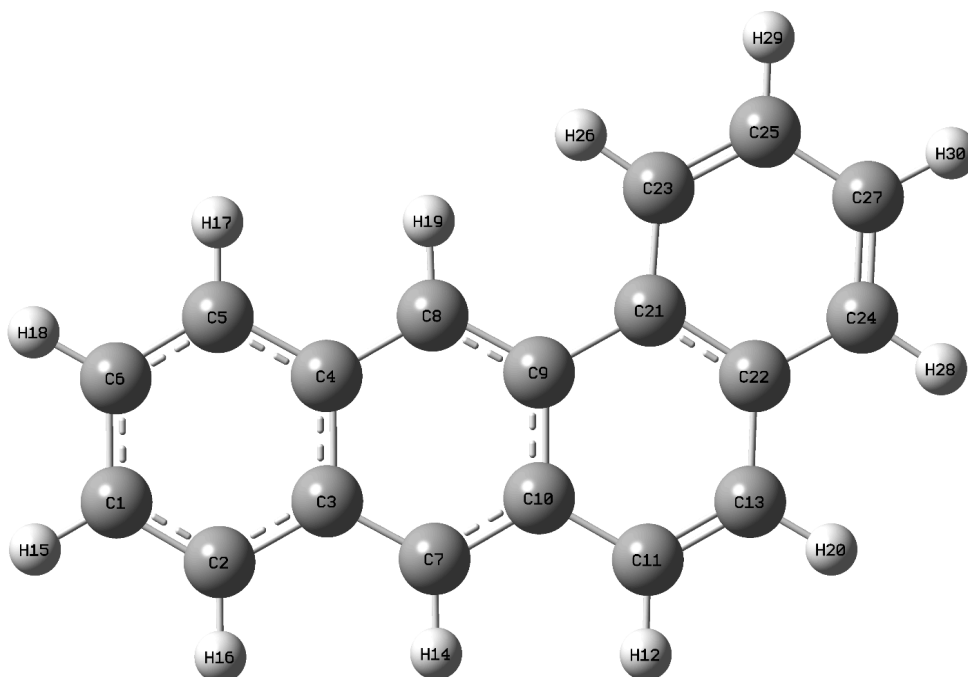


Figura 5.3.6. Representación de la estructura de Lewis del catión benzo[a]antraceno a partir de la suma ponderada de las estructuras de ambos espines.

Si observamos la estructura de Lewis podemos observar que la molécula mantiene el primer anillo como aromático (con un orden de 1,5 en sus enlaces), sin embargo,

el resto de la molécula varía con respecto a la molécula neutra por la ausencia del electrón.

5.4. Cation benzo[b]antraceno.

Al realizar los cálculos en el cation benzo[b]antraceno, ha sucedido al igual que en el caso de la molécula benzo[b]antraceno neutra, es decir, la alta deslocalización electrónica nos generaba estructuras poco convencionales (con pares de electrones desapareados) y esto nos obligó a hacer uso del NRT nuevamente.

En la siguiente figura podemos observar las distintas interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π , las poblaciones de los aceptores, es decir, la cantidad de electrones implicados en los orbitales y las energías de interacción obtenidas a partir del método de perturbaciones

Tabla 5.4.1. Interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π cation benzo[a]antraceno con α .

Aceptor	Población (e-)	Donador	Energía (kcal/mol)
C 1- C 2 (π^*)	0,0730	C 3- C 7 (π)	9,25
		C 5- C 6 (π)	11,72
C 3- C 7 (π^*)	0,1642	C 1- C 2 (π)	17
		C 4- C 8 (π)	12,93
		C 9- C 10 (π)	17,63
C 4- C 8 (π^*)	0,1642	C 3- C 7 (π)	12,93
		C 5- C 6 (π)	17
		C 9- C 10 (π)	17,63
C 5- C 6 (π^*)	0,0730	C 1- C 2 (π)	11,72
		C 4- C 8 (π)	9,25

5.4.1. Continuación.

Aceptor	Población (e-)	Donador	Energía (kcal/mol)
C 9- C 10 (π^*)	0,2219	C 3- C 7 (π)	18,56
		C 4- C 8 (π)	18,56
		C 11- C 23 (π)	18,56
		C 13- C 21 (π)	18,56
C 11- C 23 (π^*)	0,1642	C 9- C 10 (π)	17,63
		C 13- C 21 (π)	12,93
		C 26- C 27 (π)	17
C 13- C 21 (π^*)	0,1642	C 9- C 10 (π)	17,63
		C 11- C 23 (π)	12,93
		C 22- C 24 (π)	17
C 22- C 24 (π^*)	0,0730	C 13- C 21 (π)	9,25
		C 26- C 27 (π)	11,72
C 26- C 27 (π^*)	0,0730	C 11- C 23 (π)	9,25
		C 22- C 24 (π)	11,72

Tabla 5.4.2. Interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del catión benzo[b]antraceno con espín β .

Aceptor	Población (e-)	Donador	Energía (kcal/mol)
C 1- C 2 (π^*)	0,1112	C 3- C 4 (π)	14,72
		C 5- C 6 (π)	17,65
C 3- C 4 (π^*)	0,2617	C 1- C 2 (π)	23,88
		C 5- C 6 (π)	23,88
		C 7- C 10 (π)	7,54
		C 8- C 9 (π)	7,54

Tabla 5.4.2. Continuación

Aceptor	Población (e-)	Donador	Energía (kcal/mol)
C 5- C 6 (π^*)	0,1112	C 1- C 2 (π)	17,65
		C 3- C 4 (π)	14,72
C 7- C 10 (π^*)	0,0924	C 3- C 4 (π)	21,32
		C 8- C 9 (π)	9,57
		C 11- C 13 (π)	20,98
C 8- C 9 (π^*)	0,0924	C 3- C 4 (π)	21,32
		C 7- C 10 (π)	9,57
		C 11- C 13 (π)	20,98
C 11- C 13 (π^*)	0,2226	C 7- C 10 (π)	33,13
		C 8- C 9 (π)	33,13
		C 21- C 23 (π)	79,46
C 21- C 23 (π^*)	0,0924	C 11- C 13 (π)	364,64
		C 22- C 24 (π)	23,88
		C 26- C 27 (π)	23,88
C 22- C 24 (π^*)	0,1112	C 21- C 23 (π)	14,72
		C 26- C 27 (π)	17,65
C 26- C 27 (π^*)	0,1112	C 21- C 23 (π)	14,72
		C 22- C 24 (π)	17,65

Las distintas interacciones podemos representarlas como flechas dentro de la molécula, siendo el inicio de la flecha el donador y el final de la flecha el aceptor.

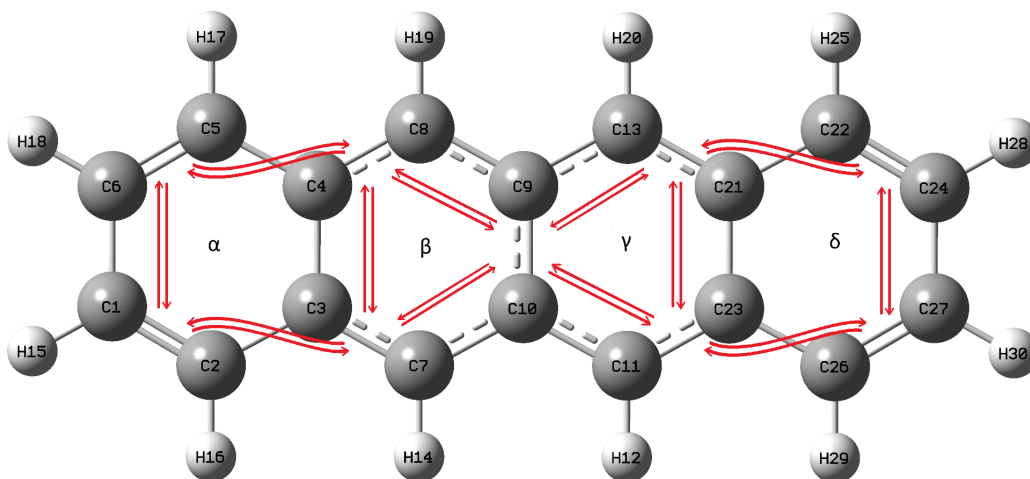


Figura 5.4.1. Representación de las interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π catión benzo[b]antraceno con espín α .

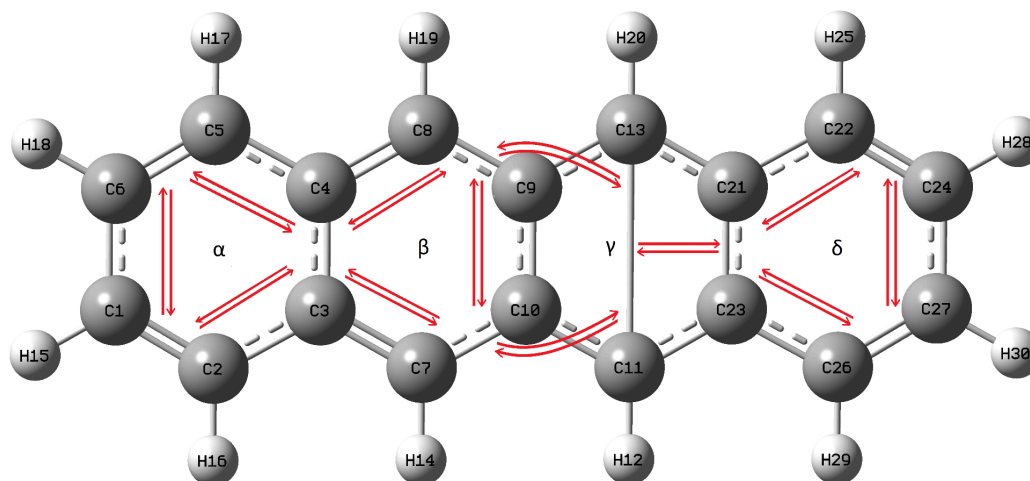


Figura 5.4.2. Representación de las interacciones entre los aceptores y donadores de los enlaces entre orbitales- π del catión benzo[b]antraceno con espín β .

En estas figuras podemos diferenciar que los orbitales de espín α tiene una estructura que forma esas interacciones alternas características en los cuatro anillos de la molécula y ,por tanto, mantiene la aromaticidad en toda ésta (al igual que ocurría en la molécula neutra).

Por otro lado, en el espín β vemos cómo aparecen tres anillos con estructura de anillo aromático (α , β y δ). Además, en el anillo γ aparece una estructura de Dewars,

apareciendo un enlace simple entre el C11 y C13 que interacciona con los anillos adyacentes, generando unas energías de interacción muy altas.

Teniendo en cuenta los datos obtenidos de las interacciones podemos representar la estructura de Lewis generada por el NBO y posteriormente la suma de ambas estructuras:

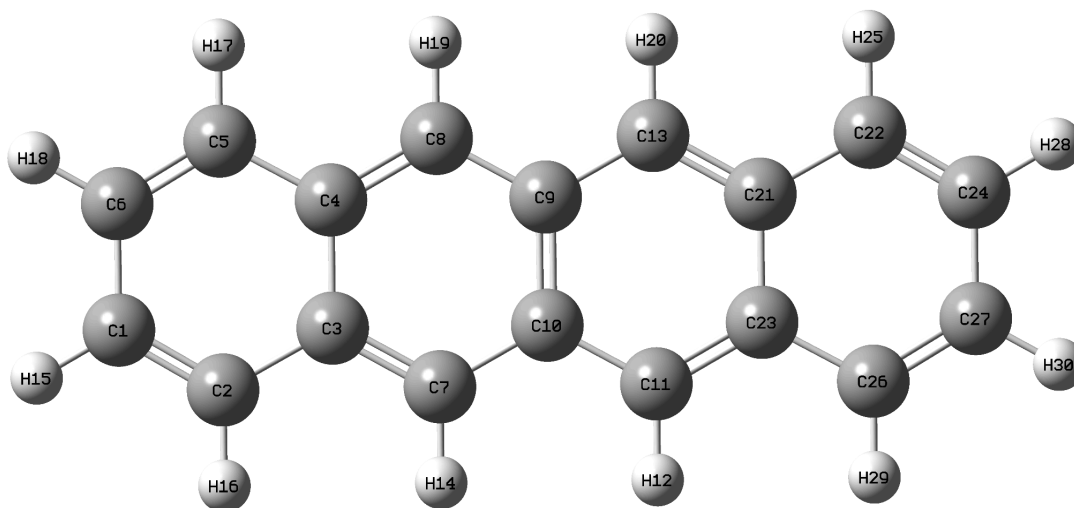


Figura 5.4.3. Representación de la estructura de Lewis del catión benzo[b]antraceno con espín α a partir de las interacciones obtenidas en los cálculos.

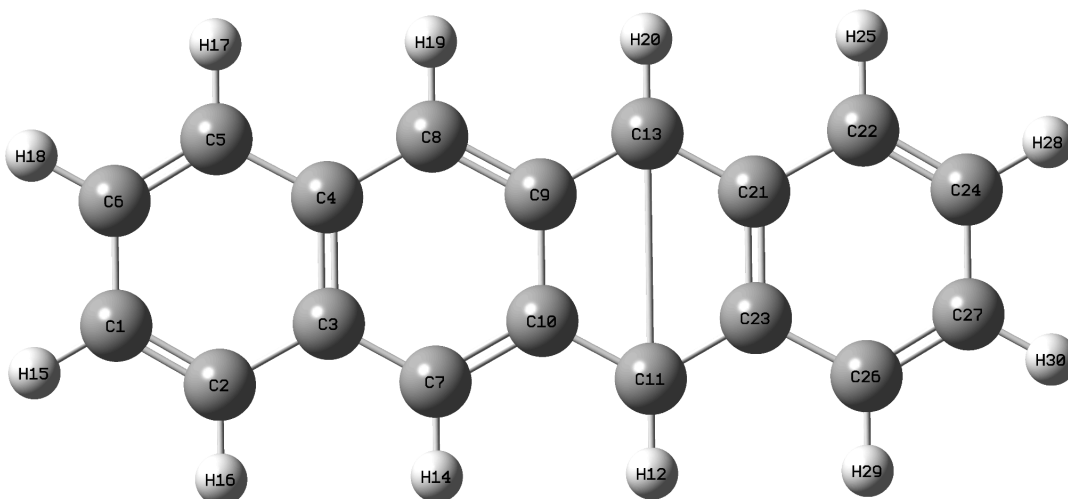


Figura 5.4.4. Representación de la estructura de Lewis del catión benzo[b]antraceno con espín α a partir de las interacciones obtenidas en los cálculos.

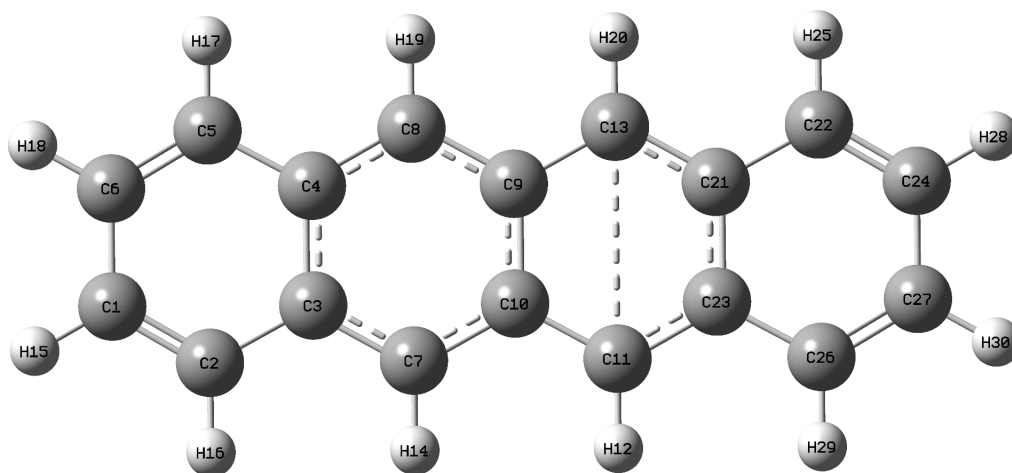


Figura 5.4.5. Representación de la estructura de Lewis del catión benzo[b]antraceno a partir de la suma ponderada de las estructuras de ambos espines.

La estructura de Lewis nos confirma que el benzo[b]antraceno, tras haber perdido un electrón, parte de la aromaticidad se pierde en la molécula.

En este caso solo aparece el segundo anillo como aromático.

6. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS.

Los análisis de espectros infrarrojos nos sirven para la determinación de compuestos y de grupos funcionales que podemos encontrar en los diversos sistemas. Las bandas que genera un compuesto es característica y única y, por ende, ciertas bandas nos pueden proporcionar información de la composición de ese sistema.

En el espacio, este método es muy usado y es la principal de las razones de estudio de PAHs ya que observatorios espaciales y telescopios han detectado bandas características de estas moléculas. Nuestro trabajo se basa en hacer uso de estos espectros y asociarlos a unas moléculas concretas, lo que nos proporciona información muy relevante de la abundancia, composición, temperatura y condiciones físicas de cuerpos celestes y polvo interestelar.

En este punto, nuestro análisis se basará en analizar y comparar los espectros generados por *Gaussian 16W* de nuestras moléculas de estudio.

6.1. Comparación entre las moléculas neutras.

En las siguientes figuras podemos ver los dos espectros infrarrojos del benzo[a]antraceno y el benzo[b]antraceno. A primera vista la primera diferencia que podemos encontrar es que hay mayor cantidad de bandas en el benzo[a]antraceno y esto se puede explicar ya que, para una molécula no lineal, como ocurre en nuestros casos, la cantidad de vibraciones fundamentales (que se expresan como bandas en el infrarrojo) es $3n - 6$, siendo n el número de átomos en la molécula. De esta forma calculamos que el benzo[a]antraceno, que tiene 30 átomos, tiene 84 modos normales de vibración (que sí son visibles). Sin embargo, el benzo[b]antraceno, a pesar de tener el mismo número de átomos, por simetría de la molécula, solo 35 bandas son visibles en el infrarrojo.

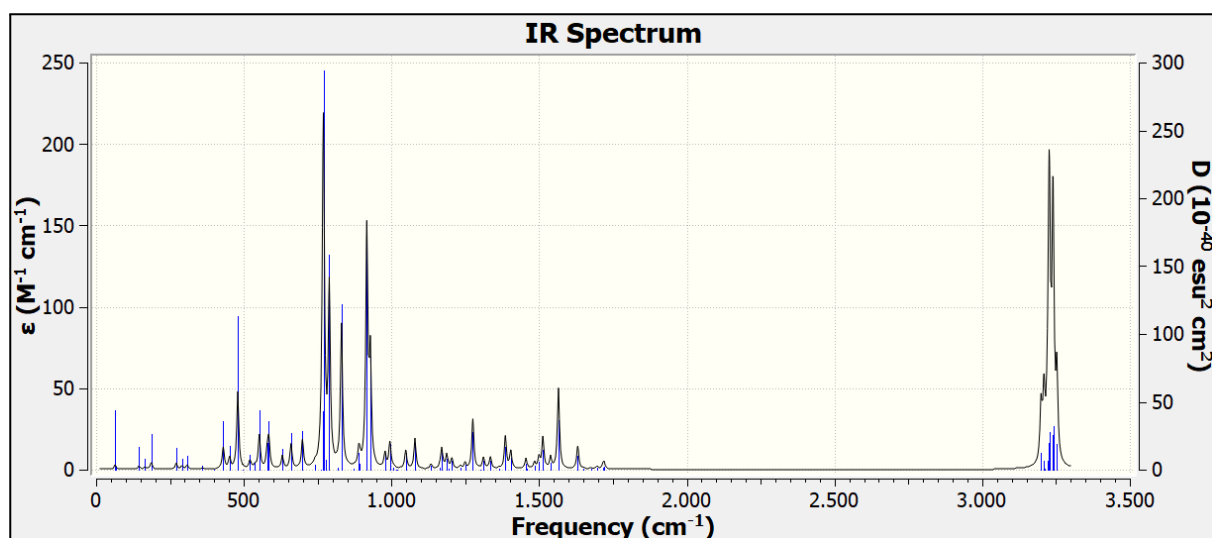


Figura 6.1.1. Espectro infrarrojo del benzo[a]antraceno.

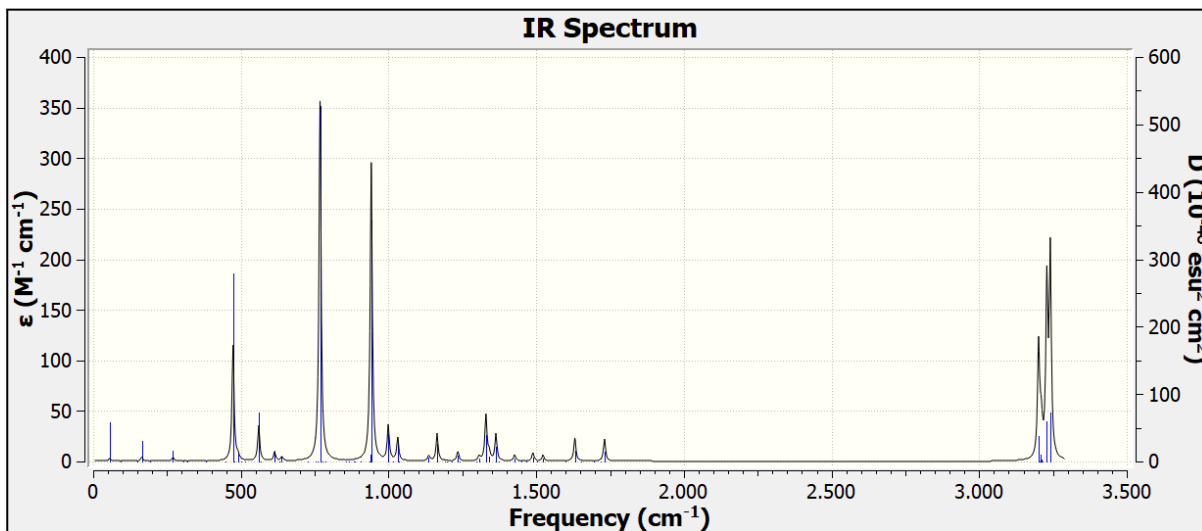


Figura 6.1.2. Espectro infrarrojo del benzo[b]antraceno

En ambos espectros podemos diferenciar 4 zonas que podemos considerar significativas:

- Bandas entre los 600 y de los 1000 cm⁻¹: Esta zona es característica de los sistemas aromáticos y la más importante en la diferenciación de este tipo de moléculas. Además es donde encontraremos bandas características de alta intensidad.

En esta zona es donde encontraremos, entre otras, las bandas generadas por las vibraciones fuera del plano de los enlaces C-H.

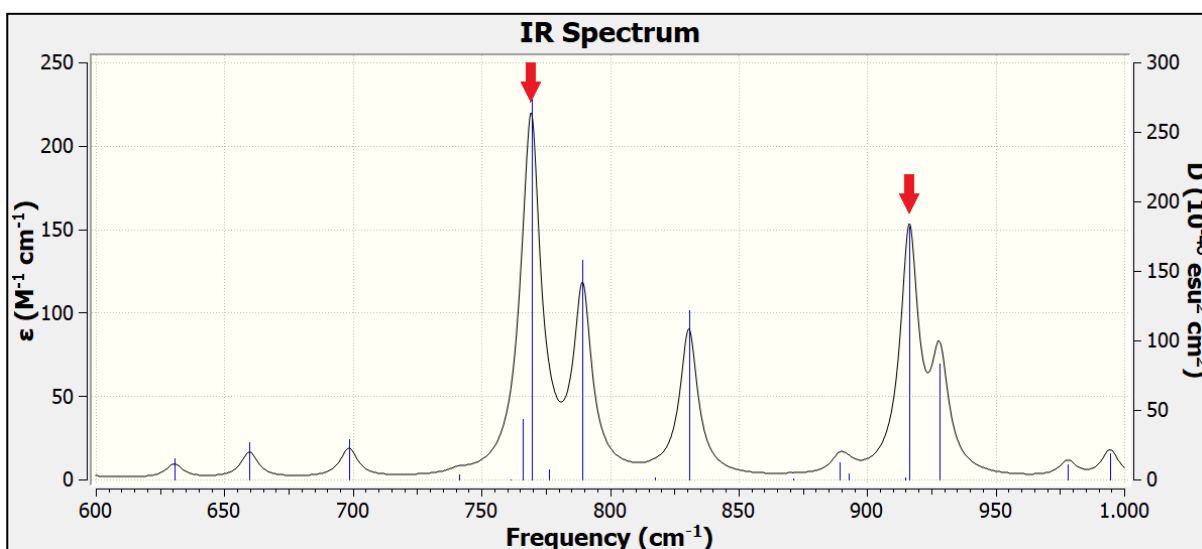


Figura 6.1.3. Espectro infrarrojo del benzo[a]antraceno (600-1000 cm⁻¹).

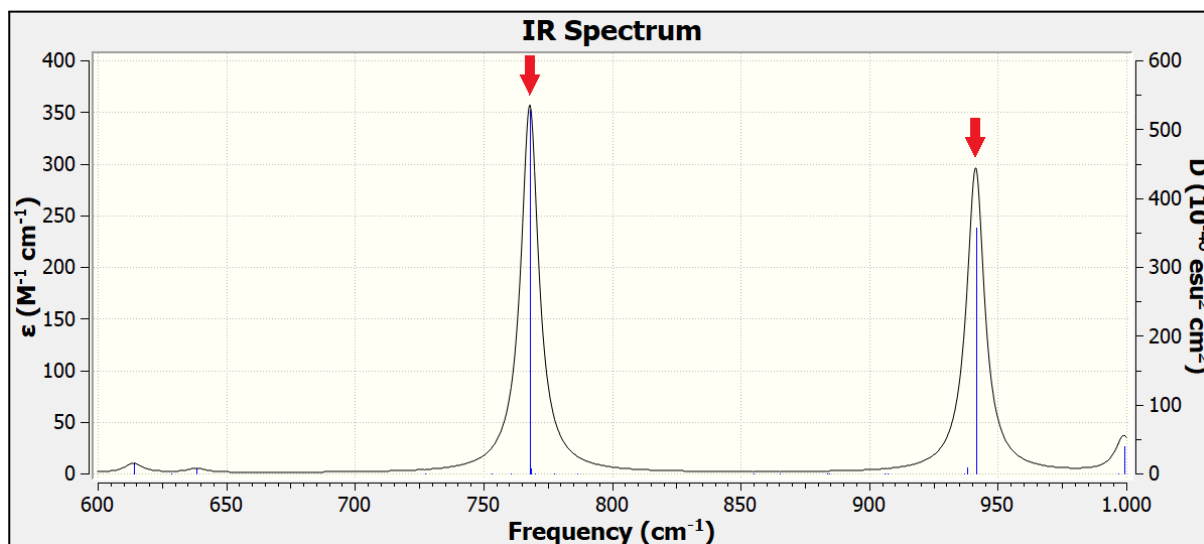


Figura 6.1.4. Espectro infrarrojo del benzo[b]antraceno (600-1000 cm^{-1}).

En nuestros espectros podemos diferenciar dos bandas intensas que coinciden en ambos en los 769 cm^{-1} y en los 916 y 941 cm^{-1} respectivamente, sin embargo, la intensidad en el benzo[b]antraceno de las señales es de casi el doble a las que aparecen en el benzo[a]antraceno.

Por otro lado, entre estas señales, podemos observar en el caso del benzo[a]antraceno que hay gran cantidad de bandas de intensidad media-baja que en el espectro del benzo[b]antraceno no aparecen.

Antes de la primera señal de alta intensidad, entre los 600 y 700 cm^{-1} , observamos en el benzo[a]antraceno tres bandas de baja intensidad de las cuales, en el espectro del benzo[b]antraceno, solo podemos diferenciar dos de ellas.

- Bandas entre los 1000 y los 1800 cm^{-1} : Además de las anteriores podemos observar diferencia en la cantidad de bandas de media-baja intensidad que nos encontramos en esta zona, donde son características bandas resultantes de vibraciones de C-C, C=C y C-C (aromático), habiendo en el benzo[a]antraceno mayor número de bandas que en el benzo[b]antraceno, ésto puede deberse a la simetría que ya comentamos anteriormente .

- Bandas entre los 3000 - 3100 cm^{-1} : En esta zona podemos observar bandas de alta intensidad generadas por las vibraciones de las tensiones de los enlaces C-H.

En ambos espectros, estas bandas aparecen en frecuencias y con intensidades similares.

6.2. Comparación entre las moléculas neutras y los cationes.

Las diferencias entre las moléculas neutras y los cationes se pueden ver claramente con un primer vistazo de los espectros.

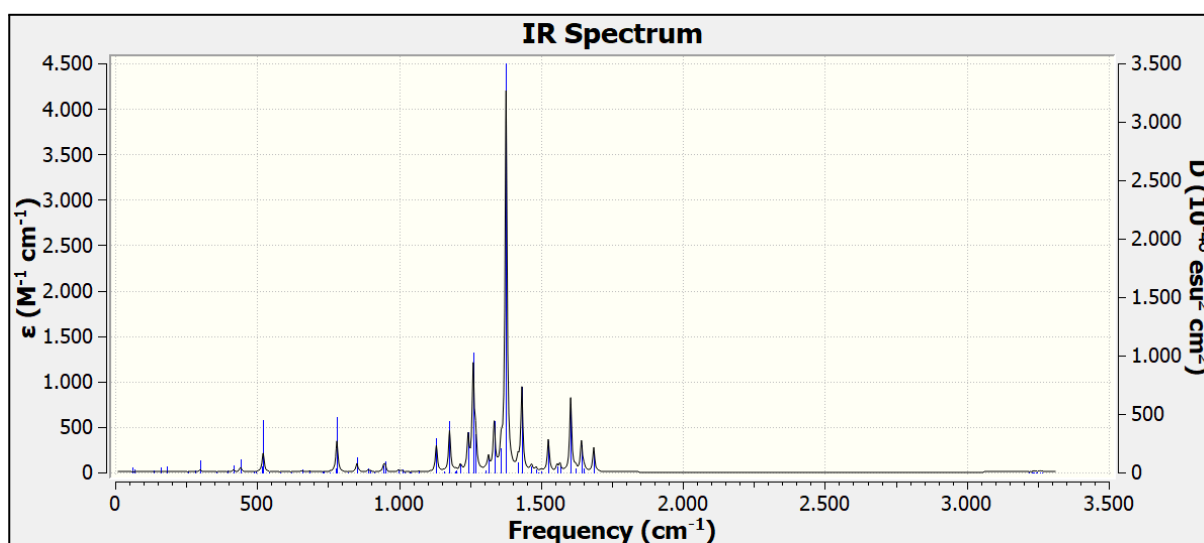


Figura 6.2.1. Espectro infrarrojo del catión benzo[a]antraceno.

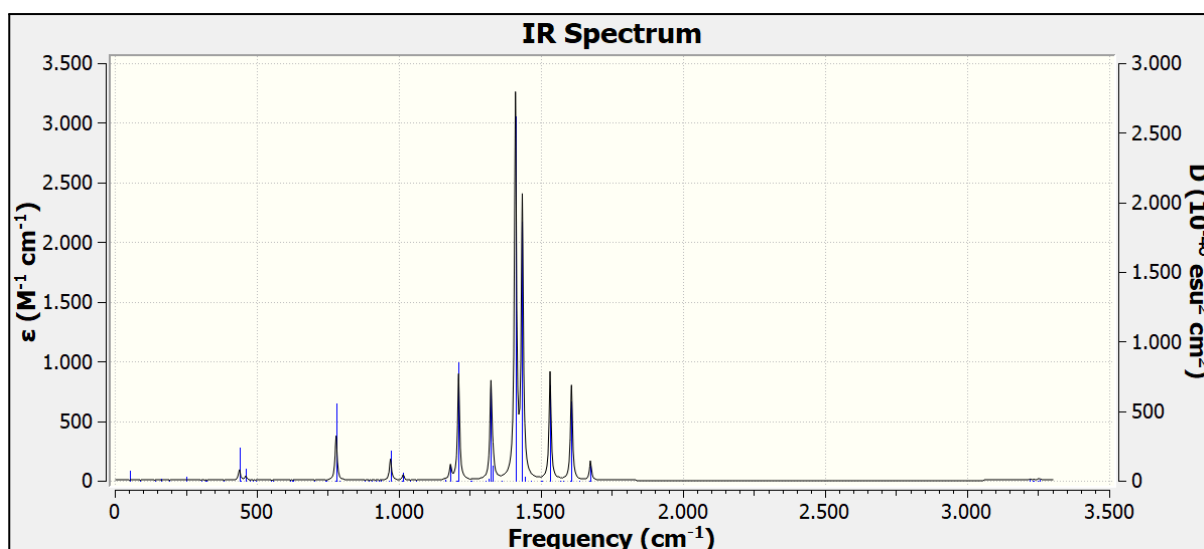


Figura 6.2.2. Espectro infrarrojo del catión benzo[b]antraceno.

En ambos se puede observar como las intensidades de los picos aumentan considerablemente en comparación de las moléculas neutras, además de

concentrarse la mayor cantidad de bandas entre los 1200 y 1750 cm^{-1} , teniendo algún pico que supera incluso los 3000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, cuando en los casos anteriores, ningún pico supera los 400 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Otro punto a resaltar es que las bandas de las tensiones de C-H entre los 3000-3500 cm^{-1} disminuyen mucho su intensidad, prácticamente desapareciendo.

Por último, podemos ver la diferencia entre los dos cationes, viendo que el catión benzo[a]antraceno tiene mucha mayor densidad de bandas, en especial entre los 1200 y 1750 cm^{-1} , que el catión benzo[b]antraceno aunque las bandas de mayor intensidad si que aparecen en ambos.

7. CONCLUSIONES.

- Se han obtenido datos estructurales del benzo[a]antraceno y el benzo[b]antraceno, así como de sus cationes. Todo ello con una posterior comparación.
- Se han analizado, mediante cálculos a nivel DFT, diferentes datos electrónicos de las moléculas de estudio ya mencionadas.
- Se ha hecho uso del método NBO para estudiar y caracterizar, en estructuras de Lewis, las moléculas de estudio.
- Con las estructuras obtenidas a través de cálculos, se han comparado los resultados con las reglas de Clar para la aromaticidad aplicadas a los PAHs de las moléculas neutras.
- Se ha hecho un análisis de espectros IR para su posterior identificación con interés en sistemas interestelares.

8. BIBLIOGRAFÍA.

- Bagayoko, Diola Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice, 2014.
- Bursch, M., Mewes, J., Hansen, A. y Grimme, S., Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. Angew. Chem. Int. Ed, 2022.
- Cremer, Dieter . Møller–Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms, John Wiley and Sons, 2011, Vol I., pp. 509-530.
- Ellinger, Yves y Pauzat, Françoise . Lectures Notes in Astrobiology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, Vol II. Cap 14. Quantum Astrochemistry: Numerical Simulation as an Alternative to Experiments. pp. 429–489.
- Glendening, E. D., Landis, C. R y Weinhold, F., Natural Bond Orbital Methods. John Wiley and Sons, 2012.
- Goerigk, L., y Mehta, N., A Trip to the Density Functional Theory Zoo: Warnings and Recommendations for the Use. Aust. J. Chem., 2019, pp. 563–573.
- Hayakawa, K., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Springer Nature Singapore, 2018, Cap 1. Chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) and Other Oxidative Derivatives of PAHs
- Hill, J.Grant , Gaussian Basis Sets for Molecular Applications, International Journal of Quantum Chemistry, 2013, pp. 21–34.
- Instituto Geográfico Nacional, Astronomía y desarrollos tecnológicos <https://astronomia.ign.es/web/guest/astroquimica>
- Kaiser, Ralf I. y Hansen, Nils. An Aromatic Universe. A Physical Chemistry Perspective, Journal of Computational Chemistry, 2021, pp.3826–3840.
- Lewars, Errol G., Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics Springer, 2016
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding,

F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016). Gaussian 16, Revision A.03 [Software]. <https://gaussian.com/g16main>

- Reizer, E, Viskolcz, B. y Fiser, B., Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review. Elsevier, 2021.

- Shaw, A. M. . Astrochemistry: from astronomy to astrobiology, John Wiley and Sons, 2006

- Smith, Ian W. M., Cockell, Charles S. y Leach, Sidney. Astrochemistry and Astrobiology, Springer, 2013

- Solà, Miquel . Forty years of Clar's aromatic π -sextet rule. Frontiers in Chemistry, 2013

- Wade, L. G., Química orgánica, Pearson Prentice Hall, 2004, Cap 12.7. Espectroscopia infrarroja de los hidrocarburos, pp 499-503.