



Universidad de Jaén

Facultad de Ciencias
Experimentales

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

Autora: María Nieto Cortés

Grado: Química

Fecha: 06/06/2024



CREEA

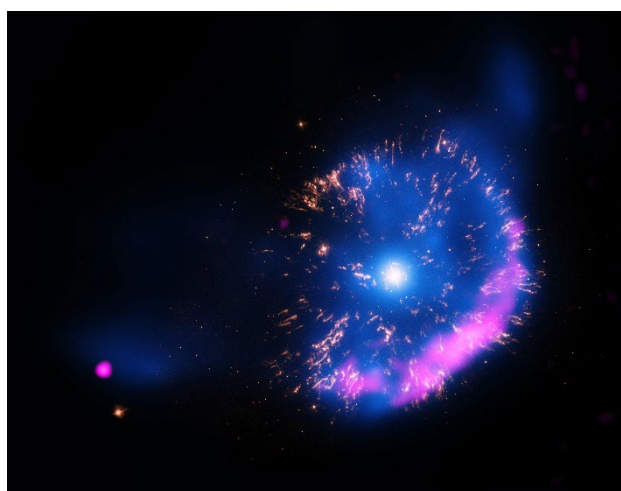


**UNIVERSIDAD
DE JAÉN**

Facultad de
Ciencias Experimentales 

Trabajo Fin de Grado

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



Alumna: María Nieto Cortés

Jaén, Junio, 2024

1. INTRODUCCIÓN.	2
1.1. Astroquímica	2
1.2. El Big-Bang y la formación de los primeros átomos	3
1.3. El medio interestelar	4
1.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	8
1.4.1. <i>Mecanismos de síntesis de PAHs</i>	9
1.4.2. <i>HACA: extracción de hidrógeno y adición de acetileno</i>	9
1.4.3. <i>HAVA: extracción de hidrógeno y adición de vinilacetileno</i>	10
1.4.4. <i>Mecanismo de reacciones radicalarias</i>	10
2. OBJETIVO	10
3. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL	11
3.1. Química computacional	11
3.2. Teoría del funcional de densidad (DFT)	13
3.2.1. <i>Funcionales DFT</i>	16
3.2.1.1. <i>Aproximación de la densidad local (LDA)</i>	17
3.2.1.2. <i>Aproximación de la densidad de espín local (LSDA)</i>	17
3.2.1.3. <i>Funcionales con corrección de gradiente: Aproximación de gradiente generalizado (GGA)</i>	17
3.2.1.4. <i>Métodos de gradiente de orden superior o meta-GGA</i>	18
3.2.1.5. <i>Funcionales híbridos</i>	18
3.2.1.6. <i>Funcionales híbridos meta-GGA</i>	18
3.2.1.7. <i>Funcionales de rango separado</i>	18
3.2.1.8. <i>Funcionales dobles híbridos</i>	18
3.2.2. <i>Conjuntos de bases</i>	19
3.2.2.1. <i>Conjuntos de bases de Pople</i>	19
3.2.2.1.1. <i>STO-3G</i>	20
3.2.2.1.2. <i>Funcionales de valencia dividida y doble zeta</i>	20
3.2.2.1.3. <i>Conjuntos de bases triple zeta</i>	20
3.2.3. <i>Conjuntos de bases polarizadas</i>	21
3.2.4. <i>Funciones difusas</i>	21
4. PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL	22
5. RESULTADOS	25
5.1. Mecanismo de formación de antraceno	26
5.1.1. <i>Reacción uno: obtención del radical naftalen-2-ilo</i>	26
5.1.2. <i>Reacción dos: obtención del radical 2-(naftalen-2-il)etenilo</i>	28

5.1.3. Reacción tres: obtención del radical 3-etenilnaftalen-2-ilo-----	29
5.1.4. Reacción cuatro: obtención del radical 2-(3-etenilnaftalen-2-il)etenilo -----	30
5.1.5. Reacción cinco: obtención del radical 1,2-dihidroantraceno-1-ilo ----	31
5.1.6. Reacción seis: obtención de la molécula de antraceno -----	32
5.2. Mecanismo de formación de fenantreno -----	33
5.2.1. Reacción uno: obtención del radical 2-etenilnaftalen-1-ilo-----	34
5.2.2. Reacción dos: obtención del radical 2-(2-etenilnaftalen-1-il)etenilo	35
5.2.3. Reacción tres: obtención del radical 1,2-dihidrofenantren-1-ilo -----	36
5.2.4. Reacción cuatro: obtención de la molécula de fenantreno -----	37
5.3. Mecanismo de formación de acenaftileno -----	38
5.3.1 Reacción uno: obtención del radical naftalen-1-ilo-----	38
5.3.2. Reacción dos: obtención del radical 2-(naftalen-1-il)etenilo-----	39
5.4.3 Reacción tres: obtención del radical 8-etenilnaftalen-1-ilo-----	40
5.4.4. Reacción cuatro: obtención del radical 2a,3,5a,8b- tetrahidroacenaftilen-3-ilo -----	41
5.4.5. Reacción cinco: obtención de la molécula de acenaftileno-----	42
6. CONCLUSIONES -----	44
7. BIBLIOGRAFÍA-----	44

RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son moléculas que emiten hasta un quinto de la emisión infrarroja de la Vía Láctea y son el principal repositorio de carbono del medio interestelar. Por lo tanto, es necesario el estudio de estas moléculas y sus mecanismos de formación para alcanzar la total comprensión del medio interestelar.

Este trabajo fin de grado, recoge una breve revisión teórica de la estructura del medio interestelar, así como de los PAHs, sus principales mecanismos de formación y la química computacional. Del mismo modo, se propone el mecanismo de formación HACA para obtener las moléculas de acenaftileno, antraceno y fenantreno. Una vez realizado el mecanismo, se han modelado con el software Gaussian16W las moléculas propuestas, optimizando las estructuras. Posteriormente, se ha realizado el cálculo y análisis de las propiedades termoquímicas de todas las reacciones propuestas a partir de los datos obtenidos de Gaussian16W.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are molecules that emit up to one-fifth of the Milky Way's infrared emission and the main carbon repository of the interstellar medium. Therefore, the study of these molecules and their formation mechanisms is necessary to achieve a full understanding of the interstellar medium.

This final degree project includes a brief theoretical review of the structure of the interstellar medium, as well as PAHs, their main formation mechanisms and computational chemistry. In the same way, the HACA formation mechanism is proposed to obtain the molecules of acenaphthylene, anthracene and phenanthrene. Once the mechanism has been carried out, the proposed molecules have been modelled with Gaussian16W software, optimising the structures. Subsequently, the calculation and analysis of the thermochemical properties of all the proposed reactions has been carried out from the data obtained from Gaussian16W.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Astroquímica

Hasta la década de 1930, se sabía de la existencia de nubes de gas en el espacio entre las estrellas de la Vía Láctea, pero no se sabía si este podría ser parcialmente molecular. Estudios teóricos realizados en 1926, concluyeron que ningún proceso en este gas podría producir moléculas en abundancia para que fuesen detectadas. Sin embargo, una década después, los astrónomos encontraron señales ópticas de unas pocas moléculas simples en sus observaciones espectroscópicas del gas de muy baja densidad del medio interestelar de nuestra galaxia.

Las primeras especies moleculares detectadas en el gas interestelar fueron CH, CH⁺ y CN. Sus líneas ópticas se observaron en absorción a lo largo de líneas de visión hacia varias estrellas brillantes que actuaban como fuentes continuas de radiación, por lo que se dedujo que eran poco abundantes. Aunque se consideró un descubrimiento interesante, pasó a un plano secundario, ya que en ese momento la astronomía estaba centrada en estudiar la evolución de las estrellas. Estas primeras detecciones moleculares en el espacio interestelar fueron el inicio del descubrimiento de una rica química astronómica y del desarrollo de lo que se conoce hoy como astroquímica.

Esta nueva disciplina ha revolucionado nuestra comprensión de la evolución de la Vía Láctea y de todas las galaxias, y ha aportado una nueva perspectiva sobre la formación de estrellas y planetas. En resumen, las moléculas juegan un papel fundamental en la astronomía. (Williams & Cecchi-Pestellini, 2023)

Según Alexander Dalgarno en 2008, la astroquímica es el estudio de la formación, destrucción de moléculas y su influencia en la estructura, dinámica y evolución de objetos astronómicos. Esta definición reconoce a las moléculas como análisis de las condiciones y procesos físicos de las regiones en las que se encuentran. Tomando una perspectiva química, el medio interestelar es un entorno excelente para el estudio del comportamiento molecular en condiciones extremas. Comúnmente la física, química y matemáticas han sido parte integral de la astroquímica, cobrando importancia los conocimientos sobre biología, geoquímica e informática. Este campo multidisciplinar, en ocasiones, obliga a los químicos a abandonar la precisión, ya que los astrónomos a menudo se

conforman con un factor 2 de incertidumbre. (Van Dishoeck, 2017) Los modelos astroquímicos más simples mantienen las condiciones físicas, como la densidad y la temperatura, constantes mientras se desarrolla la química. (Puzzarini, 2022)

1.2. El Big-Bang y la formación de los primeros átomos

El Universo, se formó aproximadamente hace 13,8 billones de años con el Big-Bang y tal y como se entiende ahora, está formado por un 5% de materia ordinaria (estrellas, planetas...), un 27% de materia oscura y un 68% de energía oscura.

La nucleosíntesis del Big-Bang es un proceso de formación de núcleos simples que comenzó aproximadamente 3 minutos después de que sucediese. Las altas temperaturas y densidades del universo dieron lugar a energías y frecuencias de colisión lo suficientemente altas para lograr la fusión nuclear a partir de combinaciones de partículas fundamentales. Este proceso tuvo una duración aproximada de 17 minutos y produjo un 75% de H₂, 25% de He y trazas de Li y Be, 4 de los elementos más ligeros de la tabla periódica. El proceso mediante el cual las estrellas generan elementos progresivamente más pesados se llama, nucleosíntesis estelar. Estas reacciones ocurren secuencialmente dentro de una sola estrella y en una serie generacional de estrellas. Se supone que la abundancia cósmica es la misma que la composición del Sol. (Schaible et al., 2024; Shaw, 2006)

Tabla 1.2 Abundancias cósmicas relativas de los elementos. Adaptación (Shaw,2006)

Elemento	Abundancia relativa	Elemento	Abundancia relativa
H	1	S	$1,6 \cdot 10^{-5}$
He	0,085	P	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Li	$1,5 \cdot 10^{-9}$	Mg	$3,5 \cdot 10^{-5}$
C	$3,7 \cdot 10^{-3}$	Na	$1,7 \cdot 10^{-6}$
N	$1,2 \cdot 10^{-3}$	K	$1,1 \cdot 10^{-7}$
O	$6,7 \cdot 10^{-3}$	Si	$1,1 \cdot 10^{-7}$

Toda la materia que se formó en el Big-Bang y compone el Universo es atraída entre sí por la fuerza de la gravedad. Y entre los innumerables elementos que lo componen, se encuentra la Vía Láctea. Nuestra galaxia se formó aproximadamente 1 billón de años después del Big-Bang y forma parte de un grupo de galaxias conocido como “grupo local”, donde se encuentran la Gran Nube de Magallanes, la Pequeña Nube de Magallanes y la Galaxia de Andrómeda (M31). (Shaw,2006)

1.3.El medio interestelar

Ante su aparente vacío, el medio interestelar se compone de una mezcla de partículas cargadas, átomos, moléculas y granos de polvo. Constituye el punto de partida del ciclo de la materia galáctica y como tal, es esencial para obtener una idea coherente sobre la formación y evolución de las galaxias. Es el principal depósito galáctico del que nacen las estrellas y donde estas, depositan su energía y materia a medida que mueren. La muerte de una estrella depende de su tamaño inicial. Las estrellas con una masa menor a 8 veces la del Sol, expulsan sus capas externas y el núcleo colapsa, convirtiéndose en una esfera compacta y caliente compuesta de helio, carbono y oxígeno donde la fusión nuclear ya no es posible. Las capas expulsadas, principalmente de hidrógeno, forman lo que se conoce como nebulosas planetarias, a pesar de no tener relación con los planetas. Las estrellas con mayor masa experimentan un final diferente. Su muerte estelar se acompaña de supernovas de colapso del núcleo, durante las cuales las capas externas de la estrella son expulsadas violentamente y el núcleo puede convertirse en una estrella de neutrones o un agujero negro, dependiendo de la masa inicial de la estrella. La explosión de una supernova libera una enorme cantidad de energía que puede inducir las reacciones de nucleosíntesis endotérmica necesarias para crear elementos más pesados que el níquel. (Gnedin et al., 2016; Schaible et al., 2024)



Figura 1.3: Ciclo de evolución de una galaxia como la Vía Láctea. Adaptación (Williams & Cecchi-Pestellini, 2023)

Los elementos que lo componen son principalmente hidrógeno, helio y trazas de elementos más pesados, que en la terminología básica de la astronomía se denominan metales. Puesto que el helio es químicamente inerte, es común diferenciar las distintas regiones del medio interestelar en función del estado del hidrógeno. (Gnedin et al., 2016)

A su vez, el gas del medio se clasifica en varias fases dependiendo de sus propiedades físicas, estas son:

Tabla 1.3: Clasificación del gas en el medio interestelar. Adaptación (Gnedin et al., 2016)

Fases	Temperatura (K)	Densidad (cm ⁻³)	Proporción de átomos ionizados
Gas molecular	10-20	>10 ²	<10 ⁻⁶
Medio neutro frío (CNM)	50-100	20-50	~10 ⁻⁴
Medio neutro templado (WNM)	6000-10000	0,2-0,5	~0,1
Medio ionizado templado (WIM)	~8000	0,2-0,5	1
Medio ionizado caliente (HIM)	~10 ⁶	~10 ⁻²	1

La presencia de polvo en el medio se exhibe de diversas formas, ya que los granos de polvo contribuyen al enrojecimiento general y a la extinción de la luz de estrellas lejanas al absorber y dispersar la radiación. Además, la polarización de la luz de las estrellas es causada por grandes granos de polvo alargados, alineados en el campo magnético galáctico. Aparte de las partículas de polvo, el espacio entre las estrellas alberga también una variedad de moléculas de gran tamaño. Estas, son detectables en longitudes de onda intermedias del infrarrojo. La mayoría de los objetos exhiben en sus espectros infrarrojos características de emisión propias de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. (Tielens, 2005)

Generalizando, las reacciones que tienen lugar en el medio interestelar, son:

- Síntesis: $A + B \rightarrow AB$
- Descomposición: $AB + h\nu \rightarrow A + B$
- Reordenamiento de enlaces: $AB + C \rightarrow AC + B$

Salvo excepciones, las reacciones son binarias, ya sean iones-moléculas o moléculas-moléculas, debido a las bajas densidades y temperaturas. Con estas condiciones se espera que las reacciones sean exotérmicas y su energía de activación sea prácticamente nula. (Öberg & Bergin, 2021; Puzzarini, 2022)

Conforme a The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, a febrero de 2024, se han detectado más de 300 moléculas en el medio interestelar y en

fuentes extragalácticas, 73. Estas han sido detectadas mediante espectroscopía rotacional diferenciando las moléculas que han sido detectadas por su espectro de rotación-vibración, de aquellas que únicamente se detectan por espectroscopía electrónica.

En 2024 se han detectado moléculas como el ácido tiociánico, tionilimida, o el metoxietanol. (The Cologne Database for Molecular Spectroscopy (febrero,2024))

Tabla 1.3 (2): Algunas moléculas encontradas en el medio interestelar. (The Cologne Database for Molecular Spectroscopy (febrero,2024))

Moléculas neutras
H ₂ , CH, CN, CO, HCl, NH, NO, NS, OH, PN, SO, SiO, SiS, CS, HF, O ₂ , SH, CH ₂ , HCN, HCO, H ₂ O, H ₂ S, HNC, HNO, N ₂ O, OCS, SO ₂ , CO ₂ , NH ₂ , HO ₂ , NH ₃ , H ₂ CO, H ₂ CS, CH ₃ , H ₂ O ₂ , CH ₄
Aniones y cationes
C ₄ H ⁻ , CH ⁺ , CO ⁺ , SO ⁺ , CF ⁺ , OH ⁺ , SH ⁺ , HCl ⁺ , ArH ⁺ , HCO ⁺ , HCS ⁺ , HOC ⁺ , N ₂ H ⁺ , H ₃ ⁺ , H ₂ O ⁺ , H ₂ Cl ⁺ , OH ₃ ⁺ , HCNH ⁺ , HCO ₂ ⁺ , C ₃ H ⁺ , H ₂ COH ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ₂ NCO ⁺
Moléculas de cadena de carbono y sus isómeros.
C ₂ , C ₃ , C ₂ H, C ₂ O, C ₂ S, c-C ₃ H, l-C ₃ H, C ₃ N, C ₃ O, C ₃ S, C ₂ H ₂ , C ₅ , C ₄ H, l-C ₃ H ₂ , c-C ₃ H ₂ , HC ₃ N, HCCNC, HNC ₃ , C ₅ H, l-C ₄ H ₂ , C ₅ N, C ₆ H, CH ₃ CCH, HC ₅ N, CH ₃ C ₃ N, C ₆ H ₂
Moléculas orgánicas complejas
HCOOH, CH ₂ CO, CH ₃ CN, CH ₃ NC, CH ₃ OH, CH ₃ SH, HC ₂ CHO, c-C ₃ H ₂ O, CH ₂ CNH, HNCHCN, CH ₂ CHCN, CH ₃ CHO, CH ₃ NH ₂ , c-C ₂ H ₄ O, H ₂ CCHOH, HCOOCH ₃ , CH ₃ COOH, (CH ₃) ₂ O, CH ₃ CH ₂ OH, CH ₃ OCOCH ₃ , C ₂ H ₅ OCH ₃ , n-C ₃ H ₇ CN
Otras moléculas
FeO, HNCO, HNCS, H ₂ CN, HCNO, HOCN, HSCN, CH ₂ CN, H ₂ CNH, HCOCN, HNCNH, CH ₃ O, NH ₂ CHO

1.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son un grupo de moléculas orgánicas que se componen de dos o más anillos aromáticos fusionados dispuestos en varias configuraciones.

Debido a sus propiedades físico-químicas, los PAHs tienen una gran movilidad en el medio ambiente, por lo que se encuentran distribuidos en el aire, suelo y agua. De manera generalizada, los PAHs de la atmósfera terrestre se producen a partir de la combustión de sustancias orgánicas y son moléculas contaminantes debido a su impacto ambiental negativo. Sin embargo, los PAHs en el espacio son un constituyente esencial y omnipresente de los materiales de carbono.

(Dubey et al., 2023; Kim et al., 2013)

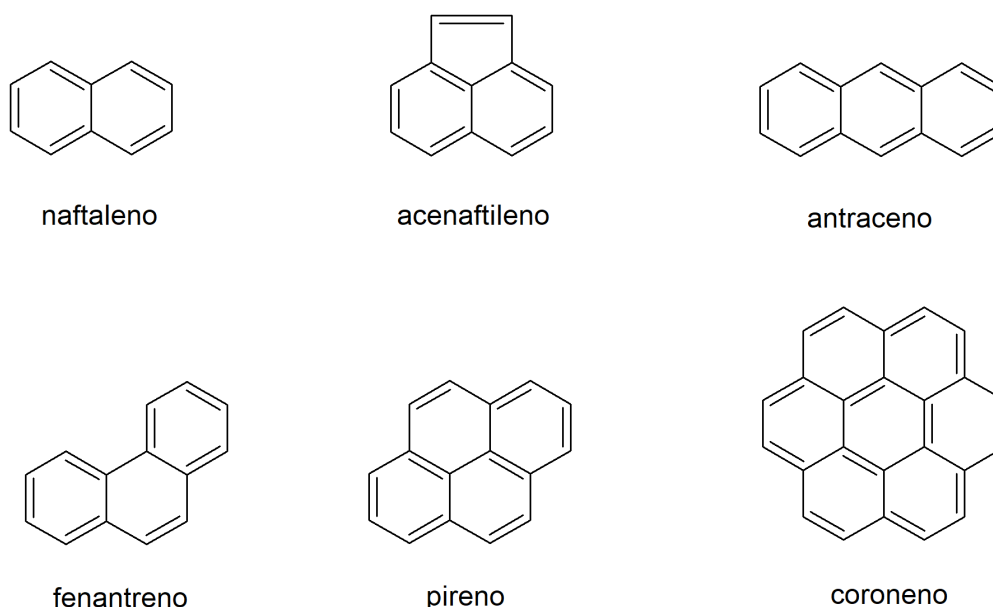


Figura 1.1 Ejemplos de estructuras de PAHs.

Los PAHs se crearon junto con las estrellas y exoplanetas después del Big Bang y en la actualidad, se siguen observando en el espacio. Se encuentran en diversas formas, incluyendo radicales, iones y especies neutras. En estudios de astroquímica y astrofísica son moléculas de gran relevancia puesto que han sido vinculadas a bandas de emisión infrarroja no identificadas, localizadas en nebulosas planetarias y galaxias externas y a bandas interestelares difusas, cuyas características se han observado en espectros de estrellas enrojecidas a lo largo de toda la galaxia, desde la región ultravioleta hasta el infrarrojo cercano.

Se atribuye a los PAHs hasta un quinto de la emisión infrarroja total de la Vía Láctea y con aproximadamente 45 ppm (partes por millón, en relación con el H) de carbono en su composición. (Dubey et al., 2023; Hayakawa, 2018; Reizer et al., 2022; Li, 2008)

Las características IR distintivas de los PAHs han sido observadas en el medio interestelar mediante telescopios como el del Observatorio Espacial Infrarrojo (ISO) y el Telescopio Espacial Spitzer, desde mediados de los noventa. Por ejemplo, en nuestro sistema solar, se han detectado concentraciones relativamente altas de PAHs, en la atmósfera de Titán, la luna de Saturno. Se anticipa que jugarán un papel importante en la evolución química y dinámica de los discos protoplanetarios, así como en la configuración de las atmósferas de exoplanetas en formación. (Dubey et al., 2023; Ercolano et al., 2022)

Otro telescopio es el James Webb que al igual que los nombrados anteriormente, también detecta en el infrarrojo. Sin embargo, su diseño y construcción son más avanzados, de manera que supera las limitaciones de los telescopios ISO y Spitzer. Entre los objetivos del telescopio espacial James Webb, está el estudio de la formación y evolución de las galaxias, desde el universo primitivo hasta como las conocemos actualmente. Para ello se han de estudiar en distintos momentos de la historia. (Cesari, 2023)

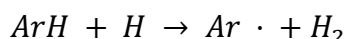
1.4.1. Mecanismos de síntesis de PAHs

La investigación del desarrollo de modelos de crecimiento de los PAHs, es una cuestión que requiere la atención de investigadores de diversos campos como química teórica, ciencias ambientales, química de combustión, ciencias de los materiales, investigación del cáncer y la astroquímica. Debido a la alta concentración molecular y la diversidad de radicales libres, se han desarrollado y validado muchos modelos con muchas reacciones posibles. Los mecanismos de reacción pueden tener dos estructuras, de abajo arriba, donde los PAHs grandes crecen a partir de moléculas más pequeñas o viceversa, produciéndose la fragmentación de grandes cantidades de material de carbono por colisiones interestelares o por tratamiento térmico. Una comprensión profunda de los mecanismos de formación y crecimiento de PAHs es crucial para eliminar eventualmente la formación de PAHs en los procesos de combustión. Son tres los mecanismos de crecimiento que se proponen: adición de acetileno, adición

de vinilacetileno y reacciones radicalarias. (Reizer et al., 2022; Parker et al., 2015)

1.4.1.1. *HACA: extracción de hidrógeno y adición de acetileno*

Este mecanismo fue propuesto originalmente por Frenklach y Wang en 1991. Consiste en una secuencia repetitiva de dos pasos, se extrae un átomo de hidrógeno para activar la molécula aromática y se adiciona acetileno (C₂H₂) al sitio del radical que se ha formado previamente al quitar un hidrógeno. La activación de la molécula, tiene lugar mediante la reacción del hidrocarburo con un átomo de hidrógeno.



Siendo ArH el hidrocarburo armático y Ar · el radical de este. (Kaiser & Hansen, 2021)

1.4.1.2. *HAVA: extracción de hidrógeno y adición de vinilacetileno*

Es un mecanismo mediante el cual se puede obtener un nuevo anillo bencílico con solo dos pasos, en primer lugar, se forma un radical mediante la reacción con hidrógeno y, en segundo lugar, se añade una molécula de vinilacetileno seguida de una ciclación.

1.4.1.3. *Mecanismo de reacciones radicalarias*

Entre las diferentes especies químicas, los radicales libres desempeñan un papel crucial en el crecimiento de los PAHs. Dependiendo de la naturaleza del radical, se pueden llevar a cabo diferentes mecanismos de reacción.

El radical más simple y común es el metilo, este tiene la capacidad de expandir los PAHs ciclopentafusionados en anillos de benceno.

El radical etinilo. Este se forma en ambientes ricos en carbono y por descomposición del acetileno. Aunque no es muy abundante en el medio interestelar. Otras alternativas son el radical vinilo o fenilo.

El mecanismo depende de las condiciones de reacción, los reactivos disponibles y el tipo de combustible. Debido a la complejidad y diversidad de los PAHs, pese a que se han estudiado muchas reacciones, es posible que en un futuro se descubran nuevos mecanismos que lleven a una mayor comprensión de la formación de estos. (Reizer et al., 2022)

2. OBJETIVO

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es proporcionar una introducción a las técnicas de modelización molecular y su aplicación en el campo de la astroquímica, con un enfoque específico en el estudio de la termoquímica de las reacciones de formación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs). Con este propósito se establecen unos objetivos secundarios:

- Aprendizaje en el empleo de herramientas bibliográficas para búsqueda de bibliografía.
- Aprendizaje del programa GaussView 6.0 y el programa Gaussian16W.
- Estudio del mecanismo de formación de PAHs, mediante el procedimiento HACA, observando las diversas etapas y los posibles intermediarios implicados.
- Realización de cálculos computacionales mediante Gaussian 16W con el objetivo de optimizar y caracterizar las estructuras propuestas en el mecanismo de reacción.
- Tratamiento de los resultados computacionales para obtener los parámetros termoquímicos de las reacciones planteadas.
- Análisis de los resultados obtenidos con el fin de comprender el comportamiento de los PAHs.

3. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

3.1. Química computacional

La química computacional es una disciplina que tiene como objetivo aprovechar los avances en hardware y software para resolver problemas químicos mediante el modelado y la simulación de sistemas. (Ramachandran, Deepa, et al., 2008) El objetivo principal es generar resultados aplicables a la investigación química, en lugar de desarrollar nuevos métodos teóricos, existiendo sin duda una interacción significativa entre la química teórica tradicional y la química computacional. El desarrollo de modelos teóricos permite el estudio de nuevos problemas, mientras que los resultados computacionales, proporcionan la explicación de los límites y sugieren mejoras a la teoría. En función de la

precisión requerida y la naturaleza del sistema, es posible obtener información de sistemas que contienen hasta varios miles de partículas. Sin embargo, uno de los problemas es la selección del nivel de teoría más apropiado para un problema específico, así como la capacidad de evaluar la calidad de los resultados obtenidos. (Jensen, 2017)

La química computacional se emplea ampliamente en la industria farmacéutica, en la investigación de las propiedades de los sólidos en ciencias de los materiales y en el estudio de la catálisis de reacciones importantes en el laboratorio en la industria. Sirve para determinar geometrías y energías moleculares, estados de transición, reactividad química, espectros IR, UV y RMN, interacciones enzimáticas y las propiedades físicas de las moléculas. (Lewars, 2016)

Para alcanzar el objetivo deseado, hay que conocer y comprender las distintas herramientas de software y la naturaleza de la base de datos utilizada para la parametrización del método. Con este conocimiento, es posible rediseñar las herramientas para investigaciones específicas y definir los límites de los resultados. En el procedimiento de modelación de un sistema, es necesario tener en cuenta los criterios naturales asociados a la formación de este de manera que se incorporen todos los factores para acercar el modelo al sistema natural. Todos los procesos están asociados al menos a uno de estos criterios:

- Aumento de la estabilidad: la estabilidad es un término muy amplio, este comprende desde la estabilidad energética hasta la estructural. La importancia termodinámica es hacer que la energía del sistema sea la más baja posible.
- Simetría: no hay materiales idénticos en la naturaleza, sino simétricos.
- Cuantización: se cuantifican propiedades, cualidades, cantidades... para un sistema estable, todo está cuantificado.
- Homogeneidad: en procesos como la disolución se produce la reasignación de partículas de manera homogénea.

Los principales objetivos de la química computacional y el modelado molecular son el análisis cualitativo y cuantitativo de moléculas sobre la base de estos criterios.

La química computacional, se compone de dos partes, una es el modelado molecular y otra la simulación molecular. (Ramachandran, Deepa, et al., 2008)

De manera general los métodos se pueden dividir en cinco clases:

- Mecánica molecular: se basa en un modelo donde la molécula es un conjunto de bolas (átomos) unidas por muelles (enlaces). (Lewars, 2016)
- Cálculos *ab initio*: basados en una de las ecuaciones fundamentales de física moderna, que describe entre otras cosas, como se comportan los electrones en la molécula, la ecuación de Schrödinger. Este método resuelve la ecuación de Schrödinger para una molécula y da la energía de esta y una función de onda. El método *ab initio* es un método caro, consume enormes cantidades de CPU, memoria y espacio del ordenador. Se obtienen buenos resultados cualitativos, pero para obtener resultados cuantitativos precisos, es necesario hacer la molécula cada vez más pequeña.
- Teoría del funcional de densidad (DFT): es una alternativa a los cálculos *ab initio* en la que la energía mínima se expresa en términos de densidad electrónica, en vez de con una función de onda. (Lewars, 2016; Ramachandran, Deepa, et al., 2008) Son cálculos más rápidos que los *ab initio*, pero más lentos que los semiempíricos. Es un método relativamente nuevo.
- Métodos semiempíricos: son una mezcla de teoría y experimento, de ahí su nombre. Se basan en la ecuación de Schrödinger, pero están parametrizados con valores experimentales. Este método, aproxima o llega a omitir las integrales de dos electrones, pudiendo obtener resultados erróneos, pero, si la molécula a integrar es similar a la de la base de datos, entonces los resultados pueden ser óptimos. Son cálculos más lentos que los de mecánica molecular pero mucho más rápidos que los *ab initio*. (Lewars, 2016; Ramachandran, Deepa, et al., 2008)
- Cálculos de dinámica molecular: estos cálculos aplican las leyes de movimiento a las moléculas que cambian de forma o se mueven bajo la influencia de un campo de fuerza (el movimiento de una enzima uniéndose a un sustrato).

3.2. Teoría del funcional de densidad (DFT)

Los cálculos presentados en este estudio se realizaron utilizando el método de la teoría del funcional de densidad (DFT).

El método DFT, a diferencia de otros métodos, no se basa en la función de onda, sino en la función de densidad de probabilidad electrónica o densidad electrónica. La densidad electrónica $\rho(r)$ es una medida de encontrar electrones en una región específica del espacio, matemáticamente se define como:

$$\rho(r) = N \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N$$

Siendo:

- $\psi(x_1, x_2 \dots x_N)$ la función de onda de un sistema con N electrones.
- $|\psi(x_1, x_2 \dots x_N)|^2$ la densidad de probabilidad de encontrar los electrones N en posiciones específicas.
- $ds_1 dx_2 \dots dx_N$ son las coordenadas de espín y espaciales de todos los electrones a excepción de uno.

Como los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en esta posición es la misma para todos y es, N veces la probabilidad de un electrón en particular.

Si hay dos electrones 1 y 2 con sus respectivos espines σ_1 y σ_2 , en un volumen dr_1 y dr_2 se puede calcular la densidad de pares (la probabilidad de encontrar un par de electrones en el mismo volumen) mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N - 1) \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3 \dots dx_N$$

El resto de electrones tiene posiciones y espines arbitrarios.

La información de la correlación de electrones viene dada por la densidad de pares. A diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es observable y puede medirse experimentalmente. Además, depende únicamente de $3N$ variables o $4N$ variables si se cuenta en espín. Para sistemas polarizados de espín existen dos tipos de densidades de electrones según sean alto espín o bajo espín. (Ramachandran, Deepa, et al., 2008)

Este método se basa en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn, quienes introdujeron que las propiedades fundamentales del estado fundamental son funcionales de la densidad electrónica. El primer teorema de Hohenberg-Kohn dice que todas las propiedades de una molécula en un estado electrónico fundamental están determinadas por la función de densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. El segundo teorema, establece que cualquier función de densidad electrónica de prueba dará una energía mayor, o igual a la verdadera energía del estado fundamental. Estos teoremas establecen los fundamentos para los métodos modernos DFT. (Lewars, 2016) De acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer, la energía electrónica, $E_e[\rho(r)]$, se puede expresar como una función de la densidad electrónica.

$$E_e[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + Q[\rho(r)]$$

Siendo:

- $E_e[\rho(r)]$ es la densidad electrónica.
- $T[\rho(r)]$ es la energía cinética de los electrones.
- $V_{en}[\rho(r)]$ es la energía de atracción entre el núcleo y el electrón, la cual se puede calcular con la siguiente expresión:

$$V_{en}[\rho(r)] = - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr$$

- $J[\rho(r)]$ es la energía clásica de repulsión entre electrones, definida por:

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

- $Q[\rho(r)]$ es la energía de interacción de electrones cuántica.

De los cuatro términos que forman parte de la ecuación de la energía electrónica, solo se conocen y se pueden calcular dos de ellos ($V_{en}[\rho(r)]$ y $J[\rho(r)]$). De los términos no definidos, la energía cinética es el término desconocido más grande, por lo que la función de energía cinética debe aproximarse con mucha precisión. Lo que lleva a la teoría del funcional de densidad tener como objetivo el desarrollo de funcionales aproximados precisos para $T[\rho(r)]$ y $Q[\rho(r)]$. El modelo de Thomas-Fermi es la aproximación más sencilla a la energía cinética, siendo este exacto para un gas de electrones uniforme infinito. Aunque se pueden realizar mejoras, estas solo son válidas para sistemas casi uniformes y no describen correctamente los enlaces químicos.

Fueron Kohn-Sham quienes demostraron que la energía cinética se podía aproximar de forma precisa mediante un único determinante de Slater (orbitales ϕ_i). Describiendo un sistema de electrones ficticio, donde estos no interactúan y la densidad como la función de onda son exactas.

La energía cinética de los electrones que no interactúan no es igual a $T[\rho(r)]$, la diferencia entre ambos términos se combina con el término cuántico $Q[\rho(r)]$ y se define la energía de correlación de intercambio como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + T_s[\phi_i] + Q[\rho(r)]$$

Pese al aumento del costo computacional, es la versión más popular y utilizada. No es fácil realizar un cálculo DFT correcto por el motivo correcto.

3.2.1. Funcionales DFT

El primer teorema de Hohenberg-Kohn, proporciona una prueba de la existencia de un funcional energético, pero actualmente no contamos con un método para su construcción, por lo que, una vez el funcional esté completamente caracterizado, mediante la química cuántica se pueden establecer propiedades significativas. Sin embargo, debido a la falta de conocimiento sobre la forma exacta del funcional energético, se ha de recurrir a aproximaciones, especialmente en partes del funcional relacionadas con la energía cinética y las energías de intercambio y correlación del sistema de electrones.

Un buen funcional no solo aborda los errores de intercambio y correlación, sino que también considera los errores de autorrepulsión y energía cinética. Normalmente, un funcional se describe como una combinación de un término de intercambio y un término de correlación. (Lewars, 2016)

Con el objetivo de clasificar los funcionales, se establece una analogía con el Antiguo Testamento y la "Escalera de Jacob". Esta escalera conecta el "infierno" del "mundo Hartree", donde los electrones no interactúan, con el cielo de la precisión química. Al ascender los peldaños en la escalera, los resultados son más precisos. El "infierno" se asigna a la teoría de Hartree porque no tiene en cuenta el principio de exclusión de Pauli, fundamental para la química. Por otro lado, el "paraíso" representa la solución exacta a la ecuación de Schrödinger, es decir, la precisión experimental. (Goerigk & Mehta, 2019)

Tabla 3.2: Clasificación de Perdew de funcionales de correlación de intercambio. Adaptación (Jensen, 2017)

Nivel	Funcional	Ejemplos
Mundo Hartree		
1	Densidad local	LDA, LSDA
2	GGA	PW91, PBE, BLYP
3	Meta-GGA	B97M-V, BR
4	Híbridos	ω B97XD, ω B97X-V, B3LYP
5	Dobles híbridos	B2PLYP, PBE0-DH
Precisión química		

Los funcionales ordenados en orden creciente de precisión son:

3.2.1.1. Aproximación de la densidad local (LDA)

Es el peldaño más bajo de la escalera de Jacob. Estos funcionales se basan en la idea de un gas de electrones uniformemente distribuido, en la cual se supone que el universo está lleno de un gas de electrones que se mueve libremente dentro de un potencial de fondo con carga positiva garantizando la neutralidad de carga general. Los funcionales LDA fallan, porque la densidad de electrones en las moléculas, no es constante, sin embargo, son la base a partir de la cual se desarrollan otros funcionales. (Goerigk & Mehta, 2019; Lewars, 2016)

3.2.1.2. Aproximación de la densidad de espín local (LSDA)

Este funcional tiene la ventaja de poder trabajar con sistemas con electrones desapareados como radicales o sistemas en los que los electrones se están desapareando (moléculas cuya geometría está lejos del equilibrio). En especies con todos los electrones apareados, es equivalente al funcional LDA. Con este funcional se obtienen buenos resultados para geometrías, frecuencias y propiedades de distribución de electrones y aunque es útil este funcional se suele reemplazar por otros de más nivel en la escalera de Jacob. (Lewars, 2016)

3.2.1.3. *Funcionales con corrección de gradiente: Aproximación de gradiente generalizado (GGA)*

Es una mejora respecto al LSDA, por lo que debe considerar un gas de electrones no uniforme. Para ello las energías de intercambio y correlación no solo han de depender de la densidad de electrones, sino también de las derivadas de la densidad. (Jensen, 2017)

3.2.1.4. *Métodos de gradiente de orden superior o meta-GGA*

Este funcional utiliza la segunda derivada y aunque parece ofrecer algunas mejoras, presentan algunos problemas computacionales. Para evitar esto se hace que MGGA no dependa de la densidad electrónica sino de la densidad de energía cinética. (Jensen, 2017)

3.2.1.5. *Funcionales híbridos*

Estos funcionales (del nivel GGA o superior) contienen el intercambio de Hartree-Fock y la energía de corrección de la repulsión de Coulomb clásica. El porcentaje de energía de intercambio Hartree-Fock es una característica distintiva principal de los distintos funcionales híbridos. (Lewars, 2016)

3.2.1.6. *Funcionales híbridos meta-GGA*

Son análogos a los funcionales híbridos GGA, pero se añade el intercambio Hartree-Fock a los funcionales meta-GGA, en vez de a los GGA. Estos funcionales utilizan la primera derivada de la densidad electrónica y su segunda derivada, o de la densidad de energía cinética. (Lewars, 2016)

3.2.1.7. *Funcionales de rango separado*

Estos funcionales surgen con el objetivo de corregir errores. Esto está relacionado con el problema general de la mayoría de los métodos DFT, que tienden a sobredeslocalizar la densidad de electrones. Una posible solución a estos problemas es dividir el operador de Coulomb electrón-electrón para la energía de intercambio (únicamente) en una parte de corto y largo alcance. Se incluye un parámetro ω que determina cuándo cambiar entre las partes de corto y largo alcance, y es una variable libre. (Jensen, 2017)

3.2.1.8. *Funcionales dobles híbridos*

En el quinto nivel de la clasificación de la escalera de Jacob se emplea la información completa de los orbitales, es decir, no sólo se incluyen los orbitales ocupados sino también los virtuales. (Jensen, 2017)

El desarrollo de múltiples aproximaciones del funcional de densidad ha llevado a la creación paralela de bases de datos, las cuáles aportan a los usuarios información sobre la precisión de los métodos. GMTK55 es una base de datos que contiene 55 conjuntos de pruebas distintas y abarca una amplia variedad de fenómenos químicos como energías de formación y disociación, altura de las barreras de reacción, energías de reacción para sistemas grandes y reacciones de isomerización, interacciones intramoleculares covalentes y no covalentes. Gracias a la evaluación y comparación de los distintos funcionales se facilita la selección de estos y hay un punto de partida más avanzado a la hora del desarrollo de nuevos funcionales. (Goerigk et al., 2017)

3.2.2. Conjuntos de bases

Los cálculos de la teoría del funcional de densidad (DFT) requieren de dos aproximaciones, el método (selección de funcionales de correlación de intercambio) y el conjunto de bases (extensión de orbitales de electrones). Las decisiones que se tomen para resolver la ecuación electrónica de Schrödinger determinarán la precisión y el costo computacional del resultado. (Hill, 2012)

Un conjunto de bases es un conjunto de funciones matemáticas (funciones de base), cuyas combinaciones lineales generan orbitales moleculares. Estas, suelen centrarse en los núcleos atómicos, aunque no siempre es así. La aproximación de orbitales moleculares como combinaciones lineales de funciones base se conoce comúnmente como enfoque de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Estas funciones pueden ser cualquier conjunto de funciones matemáticas convenientes para utilizar y que, en combinación lineal, proporcionen representaciones útiles. Varias funciones de base describen la distribución de electrones alrededor de un átomo, y la combinación de funciones genera la distribución de electrones en la molécula en su conjunto. El error del conjunto de bases del DFT es mucho menor que el de los métodos basados en la teoría de la función de onda. Hay dos tipos de errores cuando el conjunto de bases es demasiado pequeño: los errores de incompletitud y los de superposición (los átomos especialmente cerca unos de otros comienzan a adoptar conjuntos de bases, llevando a una reducción de energía). Los conjuntos de bases son:

3.2.2.1. Conjuntos de bases de Pople

Los conjuntos de bases descritos corresponden a los conjuntos de bases de Pople. Estos han sido ampliamente utilizados y lo siguen siendo, a pesar de que los conjuntos de bases más modernos ofrecen un mejor rendimiento, menores errores por un costo computacional similar. Pese a que puedan generar resultados correctos por razones incorrectas, utilizan conjuntos de bases pequeños para producir errores compensatorios, resultando en procedimientos computacionales muy eficientes. La popularidad de un conjunto de bases aumenta a medida que se realizan más cálculos, puesto que aumenta la calibración y se conoce la precisión. (Jensen, 2017)

3.2.2.1.1. STO-3G

El conjunto de bases mínimo, aunque en algunos casos, los átomos tienen más funciones de base de las necesarias para acomodar sus electrones. En este contexto, las funciones de base pueden considerarse equivalentes a orbitales atómicos. La base STO-3G es más rápida que la siguiente base comúnmente más grande utilizada, la base 3-21G, sin embargo, proporciona geometrías y energías menos precisas. (Lewars, 2016)

3.2.2.1.2. Funcionales de valencia dividida y doble zeta

Las funciones de valencia dividida como 3-21G dividen cada orbital de valencia en dos partes, una capa interior representada por dos gaussianas y la capa exterior, representada por una gaussiana (de ahí el 21). Además, cada orbital central está representado por una función base, cada una compuesta por tres gaussianas (lo que explica el número 3). Un conjunto de bases aún más adaptable, es aquel que incluya todas las funciones básicas divididas, no solo la de los orbitales atómicos, sino también las centrales. Siendo estos los conjuntos de bases doble zeta (doble ζ). Estas últimas son computacionalmente más exigentes, por lo que es más común usar las funciones de valencia dividida.

6-31G es otro ejemplo de conjunto de bases de valencia dividida, pero con funciones de polarización. La capa de valencia de cada átomo está dividida en dos partes: una parte interior compuesta por tres gaussianas y una parte exterior compuesta por un gaussiano (de ahí "3-1"), mientras que los orbitales centrales están representados cada uno por una función base, cada una compuesta por seis gaussianas ("6"). Es la base más utilizada, proporciona buenas geometrías

y energías relativas razonables, aunque experimentalmente sea más lenta que 3-21G. (Lewars,2016)

3.2.2.1.3. *Conjuntos de bases triple zeta (triple ζ)*

Son aquellos que incluyen funciones d,p, f e incluso g. El conjunto 6-311G (d,p) se incluye en esta categoría. Este conjunto presenta una división doble de la capa de valencia, con cada orbital de valencia separado en tres capas, compuestas por tres, uno y un gaussiano, respectivamente. Los orbitales centrales están representados por funciones básicas compuestas por seis gaussianos. (Lewars,2016)

3.2.2.2. *Conjuntos de bases polarizadas*

Cuando se forman enlaces en moléculas, los orbitales atómicos se distorsionan (polarizan) de sus formas originales para proporcionar un enlace óptimo. Estos conjuntos describen la polarización de la densidad electrónica atómica tras la formación de una molécula, en lugar de centrarse en la energía de correlación. Este tipo de funciones suelen ser p o d, y, se añaden para describir la distorsión de los orbitales s o p, respectivamente. La importancia de estas funciones de polarización es que permiten que la función de onda molecular se distorsione de manera más flexible alejándose de la simetría esférica en las proximidades de cada átomo. (Jensen, 2017;Ramachandran, Deepa, et al., 2008)

3.2.2.3. *Funciones difusas*

Se utilizan para simular el comportamiento de las nubes electrónicas que se forman por los pares de electrones solitarios o los electrones más alejados del núcleo. Son comunes en heteroátomos, aniones y sustancias excitadas electrónicamente. (Lewars,2016)

Al igual que ocurre con los funcionales, existen bases de datos que albergan información sobre todos los conjuntos de bases, ya que existen más tipos además de los conjuntos de bases de Pople. En Basis Set Exchange (BSE) los conjuntos de bases se clasifican para distintos elementos, de manera que, seleccionando los elementos de interés, se puede realizar una comparación de las descripciones que ofrece y elegir el más adecuado. (Pritchard et al., 2019)

4. PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL

El estudio comienza con el planteamiento de las reacciones de obtención de antraceno, fenantreno y acenaftileno a partir de naftaleno, mediante el mecanismo HACA. (Kaiser & Hansen, 2021)

Una vez que se han definido las reacciones, se procede a seleccionar el método y conjunto de bases adecuados para alcanzar el objetivo establecido. Esta elección se basa en el diagrama de flujo en la Fig 4 y en las bases de datos descritas anteriormente.

Los cálculos han sido llevados a cabo utilizando Gaussian16W, el más reciente software de la serie Gaussian. Este software proporciona una amplia capacidad para modelar estructuras sin restricciones en los cálculos. En este caso se selecciona el tipo de trabajo "Opt + Freq", el funcional ω B97X-D y la base 6-311G (d,p). Al seleccionar la opción "Opt + Freq", optimización + frecuencia, primero se va a realizar una optimización de la geometría, ajustándola hasta que se encuentre un punto estacionario en la superficie de energía potencial molecular y después el cálculo de la frecuencia en este punto estacionario. Las frecuencias vibracionales se calculan mediante las segundas derivadas de la energía con respecto a las coordenadas nucleares cartesianas y luego transformándolas a coordenadas ponderadas por masa, transformación que solamente es válida en un punto estacionario, en el cual todas las frecuencias vibracionales son reales. (Lewars, 2016; Ramachandran, Deepa, et al., 2008)

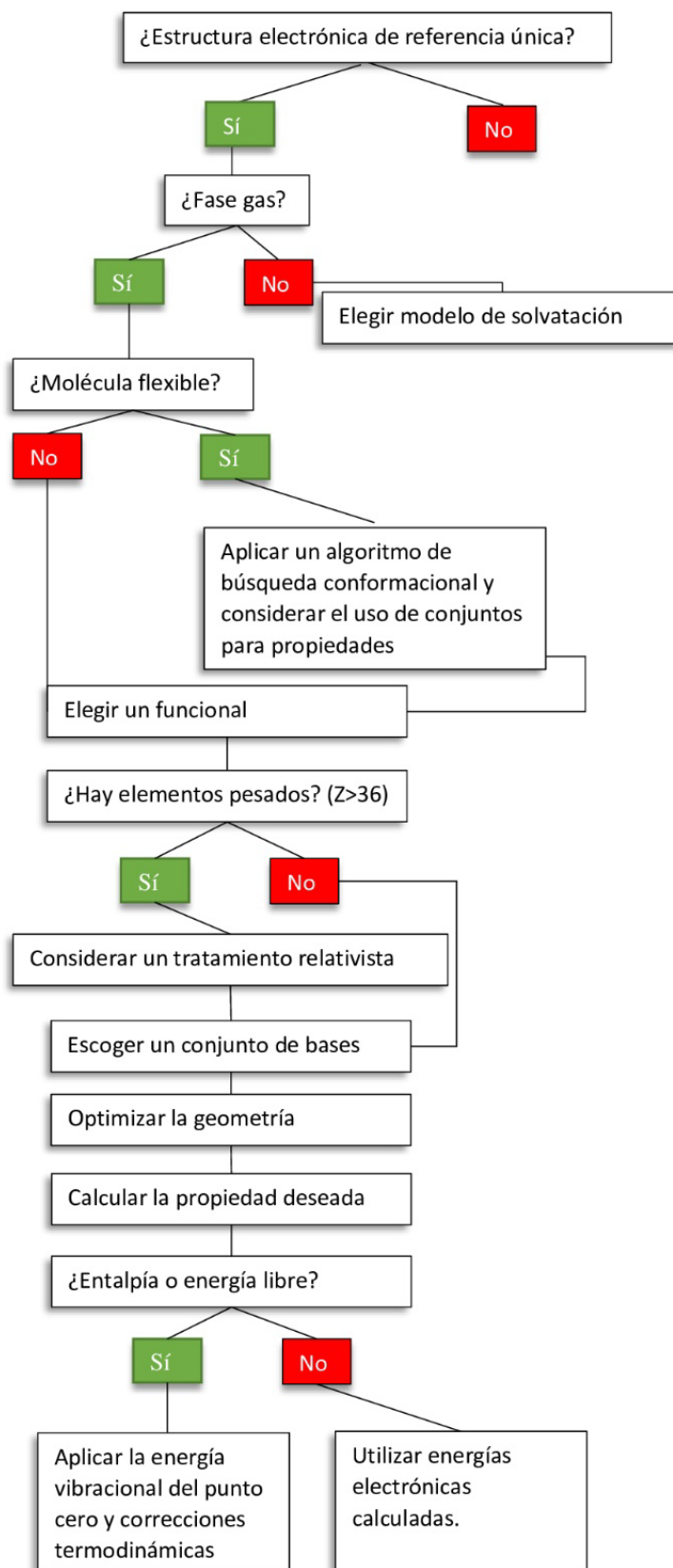


Figura 4: Diagrama de flujo de la toma de decisiones en cálculos típicos de química computacional molecular. Adaptación (Bursch et al., 2022)

Una vez iniciado Gaussian, los pasos a seguir son:

1. Crear un archivo, donde modelar la molécula de interés, este ha de ser formato *Gaussian Job File* (.gjf).
2. Optimizar la geometría de la molécula, con el fin de minimizar la energía del sistema y obtener la configuración más estable.

Tools > Point Group > Enable Point Group Symmetry

3. Configurar el cálculo deseado, seleccionando las opciones adecuadas:

Calculate > Gaussian Calculation Setup (ctrl+G).

4. Nombrar y guardar el archivo. Al finalizar se generan dos archivos con extensiones “.chk” y “.log”
5. Abrir el archivo de extensión “.log” para visualizar un resumen de los resultados obtenidos.

Results > Summary

6. Comprobar la validez del resultado observando algunos aspectos clave en este resumen de datos:
 - 6.1 Convergencia del cálculo. Cuando los cuatro valores de la columna de convergencia son “SÍ” significa que la optimización se ha completado y converge en un mínimo local. (Foresman & Frisch, 1996)
 - 6.2 Frecuencia imaginaria. Si se obtiene una frecuencia imaginaria igual a cero, significa que la estructura corresponde a un mínimo de energía, que es lo que se busca en este caso. Si es distinta de cero, y mayor o igual a uno, se trata de un punto silla, y se ha de seguir buscando el mínimo. (Foresman & Frisch, 1996)

5. RESULTADOS

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades termoquímicas de las reacciones propuestas a partir de los resultados experimentales de las moléculas que hemos obtenido computacionalmente a través del software Gaussian 16. Los cálculos teóricos se han llevado a cabo bajo la aproximación de una molécula aislada, rotor rígido y oscilador armónico.

Los parámetros estudiados en cada reacción son:

- Variación de Entalpía ($\Delta_r H^0$): es una función de estado, que representa la cantidad de calor liberada o absorbida cuando se lleva a cabo una reacción química. Un proceso que libera energía calentando el entorno, se clasifica como exotérmico y uno que absorbe la energía enfriando el entorno, se clasifica como endotérmico. Si se libera energía al entorno, la entalpía de un sistema disminuye, por lo que un proceso exotérmico a presión constante es aquel que cumple $\Delta H < 0$. Por el contrario, se define un proceso endotérmico a presión constante como $\Delta H > 0$. (P. W. Atkins & De Paula, 2006)

A partir de la tabla que resume los resultados del cálculo Gaussian, la variación de entalpía se calcula:

$$\Delta_r H^0 = \sum (EE + Thermal\ Enthalpy\ Correction)_{PRODUCTOS} - (EE + Thermal\ Enthalpy\ Correction)_{REACTIVOS}$$

- Variación de entropía ($\Delta_r S^0$): la entropía S, es una función de estado, que permite predecir la dirección espontánea de cambio de un sistema a partir del estado inicial y final. (P. W. Atkins & De Paula, 2006) Para calcular la variación de entropía:

$$\Delta_r S^0 = \sum S_{PRODUCTOS} + S_{REACTIVOS}$$

- Energía libre de Gibbs ($\Delta_r G^0$): es una función de estado y una medida de la espontaneidad de la reacción cuando se produce a temperatura y presión constante. (P. W. Atkins & De Paula, 2006) Se calcula:

$$\Delta_r G^0 = \sum (EE + Thermal\ Free\ Energy\ Correction)_{PRODUCTOS} - (EE + Thermal\ Free\ Energy\ Correction)_{REACTIVOS}$$

Una reacción es espontánea $\Delta G < 0$ y no espontánea si $\Delta G > 0$. Hay dos tipos de contribución ΔH y ΔS , por lo que una reacción es siempre espontánea si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$.

- Energía interna ($\Delta_r U^0$): es una función de estado y es la suma de las contribuciones moleculares (electrónica, traslacional, vibracional y rotacional), la energía relativista de la masa en reposo mc^2 de los electrones y del núcleo y la energía potencial de interacción entre las moléculas. Para un sistema en reposo y en ausencia de campos externos, la energía total es igual a la energía interna. (P. W. Atkins & De Paula, 2006). Se calcula:

$$U^0(298,15\text{ K}) = EE + \text{Thermal Energy Correction}$$

$$\Delta_r U^0 = \sum (EE + \text{Thermal Energy Correction})_{\text{PRODUCTOS}} - (EE + \text{Thermal Energy Correction})_{\text{REACTIVOS}}$$

Para calcular la entalpía estándar de una reacción completa se aplica la ley de Hess, un principio fundamental en termoquímica, el cual establece que la entalpía estándar de una reacción completa es la suma de las entalpías estándar de las reacciones individuales en las cuales se puede dividir la reacción. (P. W. Atkins & De Paula, 2006)

5.1. Mecanismo de formación de antraceno

5.1.1. Reacción uno: obtención del radical naftalen-2-ilo

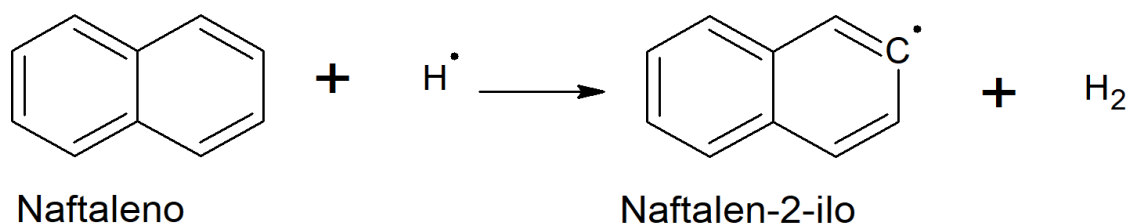


Tabla 5.1.1 (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	<i>REACTIVOS</i>		<i>PRODUCTOS</i>	
	Naftaleno	Radical hidrógeno	Naftalen-2-ilo	Hidrógeno
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-385,6847	-0,5012	-385,0065	-1,1636
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-385,6837	-0,5003	-385,0056	-1,1626
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-385,7213	-0,5133	-385,0450	-1,1774
S (cal/mol·K)	79,068	27,392	83,07	31,141

Tabla 5.1.1 (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	41,50
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	41,50
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	0,03
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	31,83

La reacción es endotérmica, $\Delta_r H^0 > 0$, y endergónica, $\Delta_r G^0 > 0$, también se produce un aumento de la entropía.

5.1.2. Reacción dos: obtención del radical 2-(naftalen-2-il)etenilo

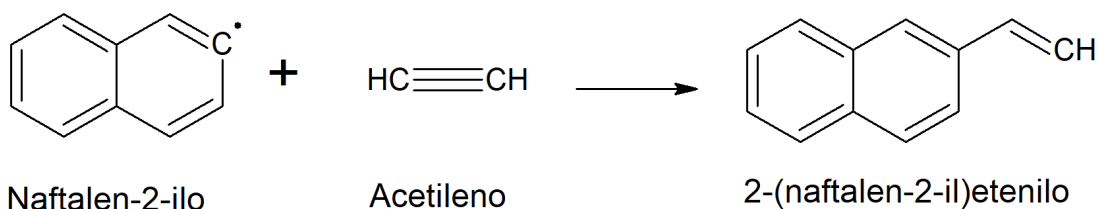


Tabla 5.1.2 (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

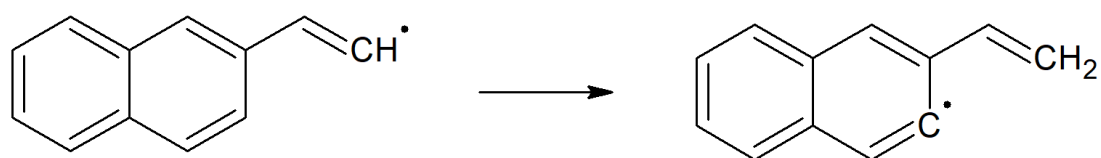
	REACTIVOS		PRODUCTO
	Naftalen-2-ilo	Acetileno	2-(naftalen-2-il) etileno
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-385,0065	-77,2885	-462,3652
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-385,0056	-77,2876	-462,3643
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-385,0450	-77,3102	-462,4095
S (cal/mol·K)	83,07	47,641	95,085

Tabla 5.1.2 (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-186,75
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-184,28
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	-0,14
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	-142,32

La reacción es exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, y exergónica, $\Delta_r G^0 < 0$, también se produce una disminución de la entropía.

5.1.3. Reacción tres: obtención del radical 3-etenilnaftalen-2-ilo



2-(naftalen-2-il)etenilo

3-etenilnaftalen-2-ilo

Tabla 5.1.3. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	REACTIVOS	PRODUCTO
	2-(naftalen-2-il)etileno	3-etenilnaftalen-2-ilo
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-462,3652	-462,3628
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-462,3643	-462,3619
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-462,4095	-462,4072
S (cal/mol·K)	95,085	95,335

Tabla 5.1.3. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	6,41
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	6,41
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	$1 \cdot 10^{-3}$
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	6,10

La reacción es endotérmica, $\Delta_r H^0 > 0$, y endergónica, $\Delta_r G^0 > 0$, también se produce un aumento de la entropía.

5.1.4. Reacción cuatro: obtención del radical 2-(3-etenilnaftalen-2-il)etenilo

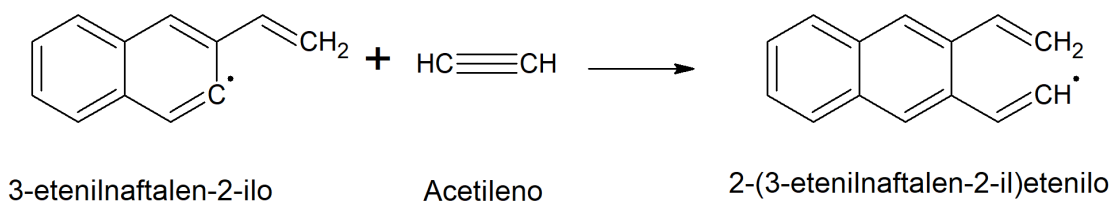


Tabla 5.1.4. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	REACTIVOS		PRODUCTO
	3-etenilnaftalen-2-ilo	Acetileno	2-(3-etenilnaftalen-2-il)etenilo
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-462,3628	-77,2885	-539,7152
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-462,3619	-77,2876	-539,7143
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-462,4072	-77,3102	-539,7646
S (cal/mol·K)	95,335	47,641	105,987

Tabla 5.1.4. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-170,09
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-167,61
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	-0,15
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	-123,95

La reacción es exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, y exergónica, $\Delta_r G^0 < 0$, también se produce una disminución de la entropía.

5.1.5. Reacción cinco: obtención del radical 1,2-dihidroantracén-1-ilo

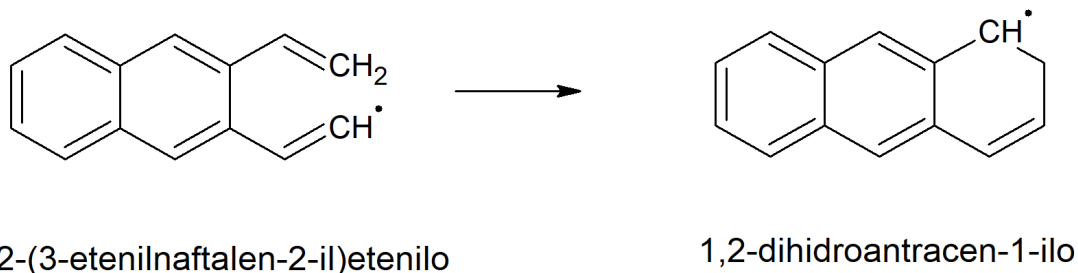


Tabla 5.1.5. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	<i>REACTIVO</i>	<i>PRODUCTO</i>
	2-(3-etenilnaftalen-2-il)etenilo	1,2-dihidroantracén-1-ilo
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-539,7152	-539,8009
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-539,7143	-539,7999
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-539,7646	-539,8470
S (cal/mol·K)	105,987	98,986

Tabla 5.1.5. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

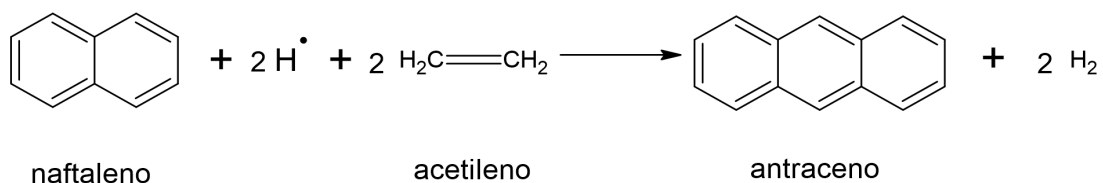
Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-224,91
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-224,91

Tabla 5.1.6. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-290,98
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-290,98
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	-0,03
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	-287,01

La reacción es exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, y exergónica, $\Delta_r G^0 < 0$, también se produce una disminución de la entropía.

Para aplicar la ley de Hess, se han sumado todas las reacciones propuestas en el mecanismo y sus entalpías de formación estándar, obteniendo como resultado:



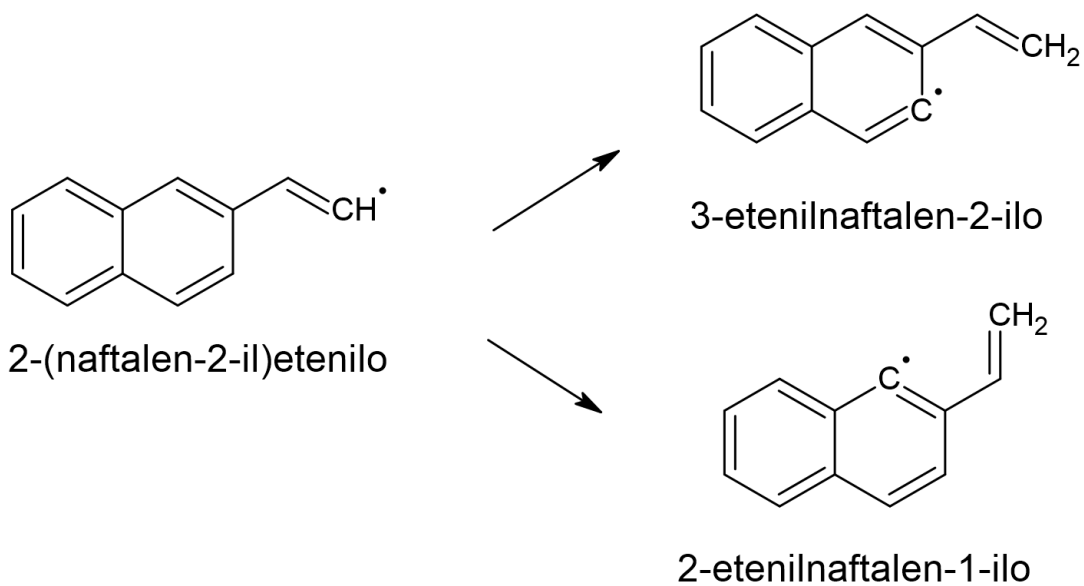
$$\Delta_r H^0 = 41,5012 - 186,7596 + 6,4114 - 170,0930 - 224,9160 - 290,9815$$

$$= -824,8375 \text{ KJ/mol}$$

Es una reacción exotérmica, libera calor al medio.

5.2. Mecanismo de formación de fenantreno

El radical 2-(naftalen-2-il)-etenilo, puede dar lugar a dos isómeros, a partir de los cuales se puede obtener o bien antraceno o bien fenantreno.



5.2.1. Reacción uno: obtención del radical 2-etenilnaftalen-1-ilo

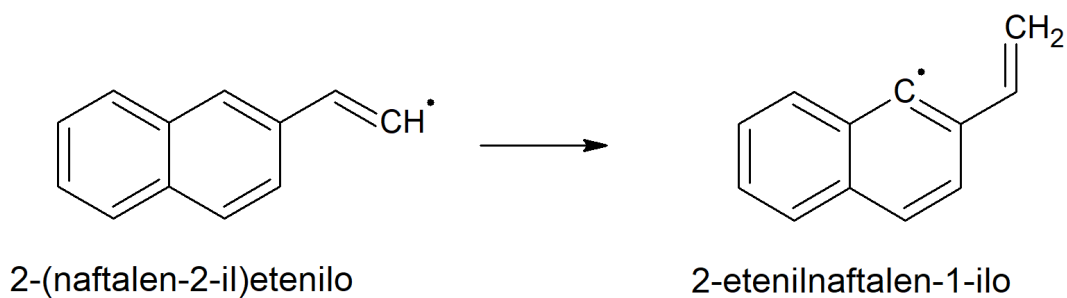


Tabla 5.2.1. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	<i>REACTIVO</i>	<i>PRODUCTO</i>
	2-(naftalen-2-il)etenilo	2-etenilnaftalen-1-ilo
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-462,3652	-462,3609
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-462,3643	-462,3599
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-462,4095	-462,4056
S (cal/mol·K)	95,085	96,111

Tabla 5.2.1. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	11,45
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	11,45
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	$4,2 \cdot 10^{-3}$
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	10,17

La reacción es endotérmica, $\Delta_r H^0 > 0$, y endergónica, $\Delta_r G^0 > 0$, también se produce un aumento de la entropía.

5.2.2. Reacción dos: obtención del radical 2-(2-etenilnaftalen-1-il)etenilo

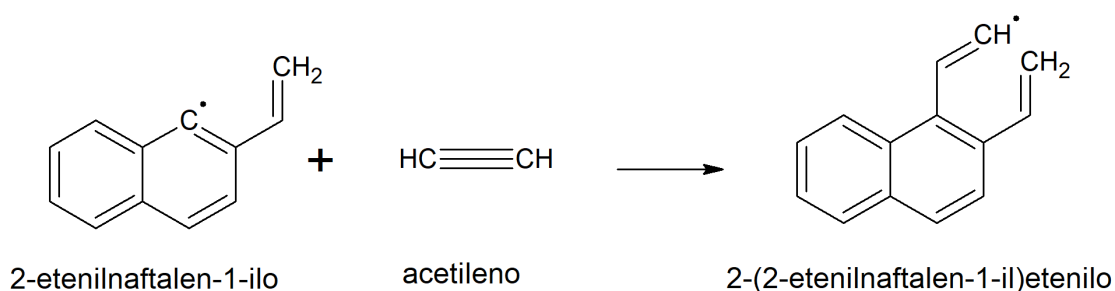


Tabla 5.2.2. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

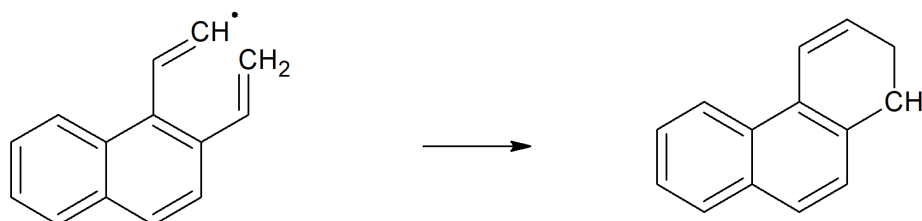
	REACTIVOS		PRODUCTO
	2-etenilnaftalen-1-ilo	Acetileno	2-(2-etenilnaftalen-1-il)etenilo
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-462,3609	-77,2885	-539,7133
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-462,3599	-77,2876	-539,7124
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-462,4056	-77,3102	-539,7632
S (cal/mol·K)	96,111	47,641	106,904

Tabla 5.2.2. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-170,17
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-167,69
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	-0,15
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	-124,20

La reacción es exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, y exergónica, $\Delta_r G^0 < 0$, también se produce una disminución de la entropía.

5.2.3. Reacción tres: obtención del radical 1,2-dihidrofenantren-1-ilo



2-(2-etenilnaftalen-1-il)etenilo

1,2-dihidrofenantren-1-ilo

Tabla 5.2.3. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	REACTIVO	PRODUCTO
	2-(2-etenilnaftalen-1-il)etenilo	1,2-dihidrofenantren-1-ilo
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-539,7133	-539,8006
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-539,7124	-539,7997
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-539,7632	-539,8469
S (cal/mol·K)	106,904	99,45

Tabla 5.2.3. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-229,21
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-229,21
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	-0,03
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	-219,92

La reacción es exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, y exergónica, $\Delta_r G^0 < 0$, también se produce una disminución de la entropía.

5.2.4. Reacción cuatro: obtención de la molécula de fenantreno

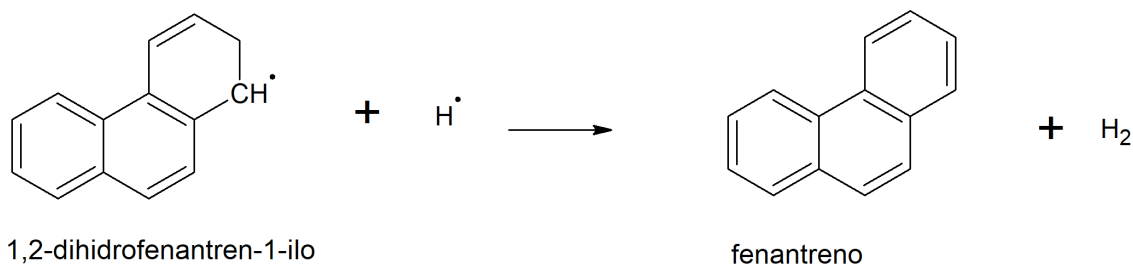


Tabla 5.2.4. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm

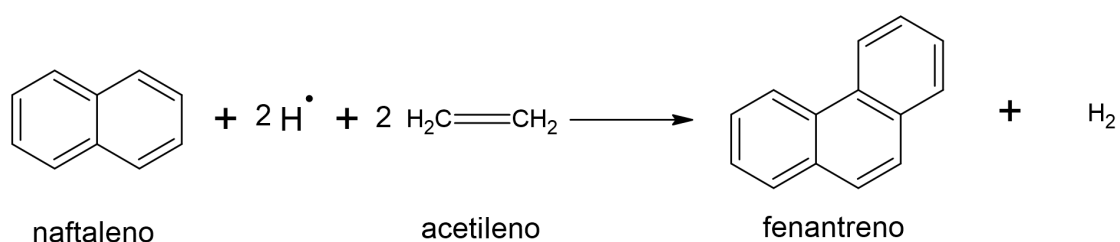
	REACTIVOS		PRODUCTOS	
	1,2-dihidrofenantren-1-ilo	Radical hidrógeno	Fenantreno	Hidrógeno
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-539,8006	-0,5012	-539,2595	-1,1636
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-539,7997	-0,5003	-539,2586	-1,1626
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-539,8469	-0,5133	-539,3031	-1,7747
S (cal/mol·K)	99,45	27,392	93,599	31,141

Tabla 5.2.4. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-318,41
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-318,41
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	$-8,7 \cdot 10^{-3}$
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	-1883,92

La reacción es exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, y exergónica, $\Delta_r G^0 < 0$, también se produce una disminución de la entropía.

Para aplicar la ley de Hess, se han sumado todas las reacciones propuestas en el mecanismo y sus entalpías de formación estándar, obteniendo como resultado:



$$\Delta_r H^0 = 11,4576 - 170,1717 - 224,2192 - 318,4180 = -706,3513 \text{ KJ/mol}$$

Es una reacción exotérmica, libera calor al medio.

5.3. Mecanismo de obtención de acenaftileno a partir de naftaleno

La reacción de naftaleno con el radical hidrógeno da como productos dos isómeros, el radical naftalen-1-ilo y el radical naftalen-2-ilo.

5.3.1. Reacción uno: obtención del radical naftalen-1-ilo

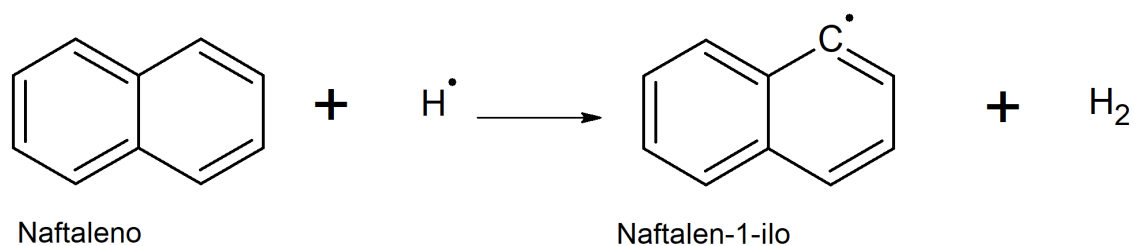


Tabla 5.3.1. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	REACTIVOS		PRODUCTOS	
	Naftaleno	Radical hidrógeno	Naftalen-1-ilo	Hidrógeno
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-385,6847	-0,5012	-385,0059	-1,1636
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-385,6837	-0,5003	-385,0050	-1,1626
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-385,7213	-0,5133	-385,0445	-1,1774
S (cal/mol·K)	79,068	27,392	83,119	31,141

Tabla 5.3.1. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	43,02
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	43,02
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	0,03
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	33,29

La reacción es endotérmica, $\Delta_r H^0 > 0$, endergónica, $\Delta_r G^0 > 0$, también se produce un aumento de la entropía.

5.3.2. Reacción dos: obtención del radical 2-(naftalen-1-il)etenilo

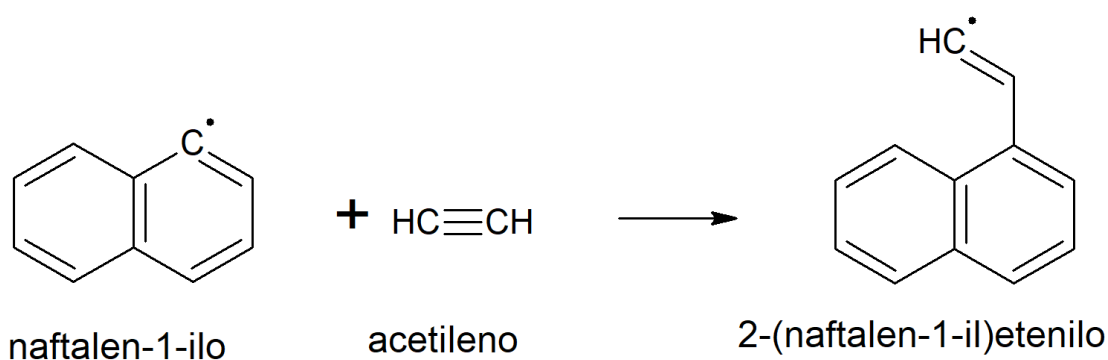


Tabla 5.3.2. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	REACTIVOS		PRODUCTO
	Naftalen-1-ilo	Acetileno	1-(naftalen-1-il)etenilo
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-385,0059	-77,2885	-462,3626
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-385,0050	-77,2876	-462,3616
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-385,0445	-77,3102	-462,4067
S (cal/mol·K)	83,119	47,641	94,838

Tabla 5.3.2. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-181,27
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-178,79
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	-0,15
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	-136,45

La reacción es exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, y exergónica, $\Delta_r G^0 < 0$, también se produce una disminución de la entropía.

5.3.3. Reacción tres: obtención del radical 8-etenilnaftalen-1-ilo

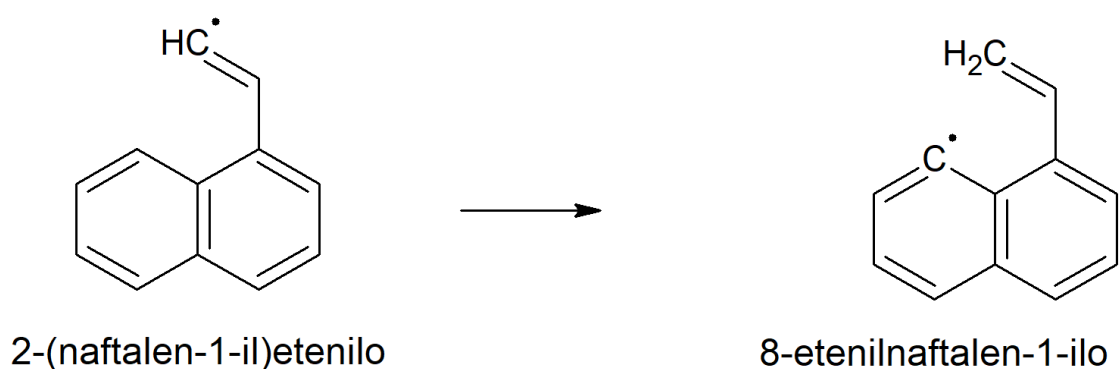


Tabla 5.3.3. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	<i>REACTIVOS</i>	<i>PRODUCTO</i>
	2-(naftalen-1-il)etenilo	8-etenilnaftalen-1-ilo
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-462,3626	-462,3609
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-462,3616	-462,3599
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-462,4067	-462,4056
S (cal/mol·K)	94,838	96,155

Tabla 5.3.3. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	4,44
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	4,44
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	$5 \cdot 10^{-3}$
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	2,79

La reacción es endotérmica, $\Delta_r H^0 > 0$, y endérgica, $\Delta_r G^0 > 0$, también se produce un aumento de la entropía.

5.3.4. Reacción cuatro: obtención del radical 2a,3,5a,8b-tetrahidroacenaftilen-3-ilo

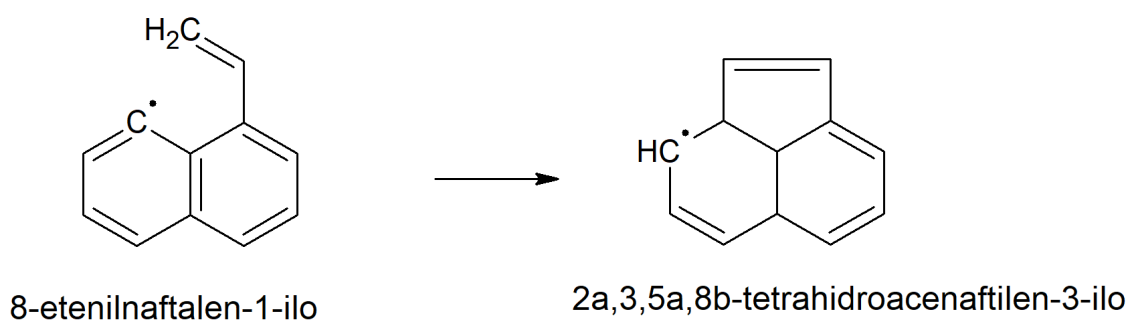


Tabla 5.3.4. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

	<i>REACTIVOS</i>	<i>PRODUCTO</i>
	<i>8-etenilnaftalen-1-ilo</i>	<i>2a,3,5a,8b-tetrahidroacenaftilen-3-ilo.</i>
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-462,3609	-461,5891
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-462,3599	-461,5882
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-462,4056	-461,6295
S (cal/mol·K)	96,155	87,018

Tabla 5.3.4. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	2026,33
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	2026,33
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	-0,04
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	2037,73

La reacción es endotérmica, $\Delta_r H^0 > 0$, y endergónica, $\Delta_r G^0 > 0$, también se produce un aumento de la entropía.

5.3.5. Reacción cinco: obtención de la molécula de acenaftileno

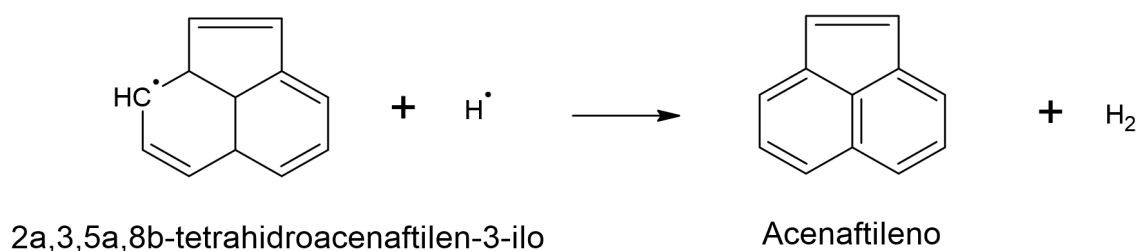


Tabla 5.3.5. (1) Valores termoquímicos calculados a partir de Gaussian a 298,15 K y 1 atm.

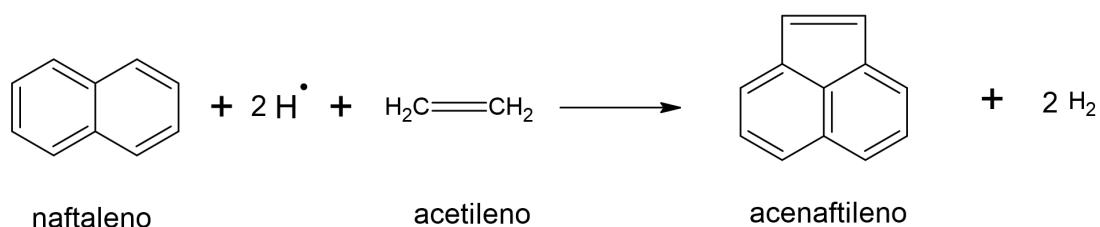
	REACTIVOS		PRODUCTOS	
	2a,3,5a,8b-tetrahidroacenaftilen-3-ilo.	Radical hidrógeno	Acenaftileno	Hidrógeno
$E_0 + E_{TOT}$ (Hartree)	-461,5891	-0,5012	-461,8542	-1,1636
$E_0 + H_{CORR}$ (Hartree)	-461,5882	-0,5003	-461,8533	-1,1626
$E_0 + G_{CORR}$ (Hartree)	-461,6295	-0,5133	-461,8942	-1,1774
S (cal/mol·K)	87,018	27,392	86,058	31,141

Tabla 5.3.5. (2) Resultados entalpías de reacción en condiciones estándar a 298,15 K y 1 atm.

Propiedades termoquímicas	Resultados
$\Delta_r H^0$ (KJ/mol)	-2435,17
$\Delta_r U^0$ (KJ/mol)	-2435,17
$\Delta_r S^0$ (KJ/mol · K)	0,01
$\Delta_r G^0$ (KJ/mol)	-2438,65

La reacción es exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, y exergónica, $\Delta_r G^0 < 0$, también se produce un aumento de la entropía.

Para aplicar la ley de Hess, se han sumado todas las reacciones propuestas en el mecanismo y sus entalpías de formación estándar, obteniendo como resultado:



$$\Delta_r H^0 = 43,02 - 181,27 + 4,44 + 2026,33 - 2435,17 = -542,64 \text{ KJ/mol}$$

Es una reacción exotérmica, libera calor al medio.

6. CONCLUSIONES

A partir de los datos obtenidos y recogidos en el apartado anterior, se puede concluir lo siguiente:

- La probabilidad de obtener antraceno mediante el mecanismo HACA a partir de naftaleno en condiciones estándar, es mayor que la probabilidad de obtener fenantreno.
 - Ambas reacciones son exotérmicas, pero se libera más energía en la reacción de obtención del antraceno.
 - Comparando las reacciones de reordenamiento para obtener los isómeros 3-etenilnaftalen-2-ilo y 2-etenilnaftalen-1-ilo, la primera necesita un aporte energético menor, por lo que es más favorable su formación. El radical 3-etenilnaftalen-2-ilo, es un intermedio del mecanismo de la obtención de antraceno.
- La obtención de antraceno es predominante frente a la de acenaftileno.
 - Se requiere mayor energía para la obtención del radical naftalen-1-ilo que para el isómero naftalen-2-ilo.
 - La energía liberada al medio en la formación de acenaftileno es menor que la liberada en la formación de antraceno.
- El mecanismo HACA no es limitante para crear moléculas, ya que casi todas las reacciones involucradas son exotérmicas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Atkins, P. W., & De Paula, J. (2006). Atkins' physical chemistry. W H Freeman & Company
- Bursch, M., Mewes, J., Hansen, A., & Grimme, S. (2022). Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry**. *Angew. Chem.*, 61(42). <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>
- Cesari, T. (2023, December 6). Measuring the distances to galaxies with space telescopes - James Webb Space Telescope. Empty Test. <https://blogs.nasa.gov/webb/2023/12/06/measuring-the-distances-to-galaxies-with-space-telescopes/>

- Ercolano, B., Rab, C., Molaverdikhani, K., Edwards, B., Preibisch, T., Testi, L., Kamp, I., & Thi, W. (2022). Observations of PAHs in the atmospheres of discs and exoplanets. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 512(1), 430–438. <https://doi.org/10.1093/mnras/stac505>
- Foresman, J. B., & Frisch, A. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc.
- Goerigk, L., Hansen, A., Bauer, C., Ehrlich, S., Najibi, A., & Grimme, S. (2017). A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(48), 32184–32215. <https://doi.org/10.1039/c7cp04913g>
- Goerigk, L., & Mehta, N. (2019). A trip to the Density Functional Theory Zoo: Warnings and recommendations for the user. *Aust. J. Chem.*, 72(8), 563-573. <https://doi.org/10.1071/ch19023>
- Hayakawa, K. (2018). Chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) and Other Oxidative Derivatives of PAHs. En Springer eBooks (pp. 3-10). https://doi.org/10.1007/978-981-10-6775-4_1
- Hill, J. (2012). Gaussian basis sets for molecular applications. *Int. J. Quantum Chem.*, 113(1), 21-34. <https://doi.org/10.1002/qua.24355>
- Jensen, F. (2017). *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons.
- Kaiser, R. I., & Hansen, N. (2021). An Aromatic Universe—A Physical Chemistry Perspective. *J. Phys. Chem. A*, 125(18), 3826-3840. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00606>
- Kim, K., Jahan, S. A., Kabir, E., & Brown, R. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ. Int.*, 60, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>
- Li, A. (2008). PAHs in Comets: An Overview. En ESO astrophysics symposia (pp. 161-175). https://doi.org/10.1007/978-3-540-76959-0_21
- Öberg, K. I., & Bergin, E. A. (2021). Astrochemistry and compositions of planetary systems. *Phys. Rep.*, 893, 1–48. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.09.004>

- Pritchard, B. P., Altarawy, D., Didier, B., Gibson, T. D., & Windus, T. L. (2019). New Basis Set Exchange: an open, Up-to-Date resource for the molecular sciences community. *J. Chem. Inf. Model.*, 59(11), 4814–4820. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
- Puzzarini, C. (2022). Gas-phase chemistry in the interstellar medium: The role of laboratory astrochemistry. *Front. Astron. Space Sci.*, 8. <https://doi.org/10.3389/fspas.2021.811342>
- Reizer, E., Viskolcz, B., & Fiser, B. (2022). Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review. *Chemosphere*, 291, 132793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132793>
- Schaible, M. J., Todd, Z. R., Cangj, E. M., Harman, C. E., Hughson, K. H., & Stelmach, K. (2024). Chapter 3: The Origins and Evolution of Planetary Systems. *Astrobiology*, 24(S1), S-75. <https://doi.org/10.1089/ast.2021.0127>
- Shaw, A. M. (2007). *Astrochemistry: From Astronomy to Astrobiology*. John Wiley & Sons.
- The Cologne Database for Molecular Spectroscopy. (febrero de 2024) Obtenido de <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>
- Tielens, A. G. (2005). *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press.
- Williams, D. A., & Cecchi-Pestellini, C. (2023). *Astrochemistry: Chemistry in Interstellar and Circumstellar Space*. Royal Society of Chemistry.
- Van Dishoeck, E. F. (2017). Astrochemistry: overview and challenges. *Proc. Int. Astron. Union*, 13(S332), 3-22. <https://doi.org/10.1017/S1743921317011528>