

Unidad Iztapalpa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ciencias (Química)

**“Reactividad Química de los Hidrocarburos Aromáticos
Policíclicos (PAHs) en Cicloadiciones Diels-Alder con Extensión
 π -Anulativa (APEX) en Regiones Bahía”**

TESIS:

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Química)

PRESENTA:

Carlos Enrique Casillas Romero

2223803363

cecromeros@gmail.com

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Francisco Méndez Ruíz

JURADO:

Presidente:

Dr. Juvencio Robles García

Secretario:

Dr. Robin Preenja Sagar

Vocal:

Dr. Joaquín Tamaríz Mascarúa

Iztapalapa, Ciudad de México a 20 de junio de 2025



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

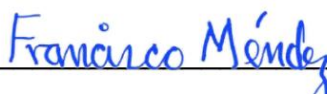
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

**Reactividad Química de los Hidrocarburos Aromáticos
Policíclicos (PAHs) en Cicloadiciones Diels-Alder con Extensión
 π -Anulativa (APEX) en Regiones Bahía**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Carlos Enrique Casillas Romero



Dr. Francisco Méndez Ruiz
Asesor

Agradecimientos

A Polet, por su apoyo incondicional y todo su amor en este camino, sobre todo en los momentos más desafiantes.

A mamá, por estar siempre al pendiente de mí, por su cariño y sus palabras que me recuerdan disfrutar cada escalón hacia mis metas. A papá que, aunque se fue hace mucho tiempo, su memoria y enseñanzas siguen conmigo.

A Karla, por estar ahí, guiarme, impulsarme y emocionarse conmigo en cada paso.

A Tycho, Rubio y Vicki, por hacerme compañía en esas noches interminables de posgrado.

A Adriana y Sam, por su amistad y por ser un ejemplo de dedicación y calidad humana.

Al Dr. Francisco Méndez, por sus enseñanzas, su paciencia y por mostrarme que se puede ser feliz haciendo ciencia.

A mi comité de seguimiento, los Doctores Juvencio Robles, Joaquín Tamariz y Nikola Batina por tomarse el tiempo de ayudarme a crear este trabajo y mejorar mis habilidades como investigador.

Al Prof. Fernando Ayón y al Dr. Gregorio Carbajal por ser y haber sido un pilar importante en mi formación. A la Dra. Claudia Aranda, por sus consejos y las largas pláticas en el AT-235.

A los profesores y al personal de la Universidad Autónoma Metropolitana, por su trato amable y por hacer más llevadero el posgrado.

A CONACyT/CONAHCyT, ahora SECIHTI y, sobre todo, a quienes han luchado y siguen luchando por la educación pública, gratuita y de calidad para todas y todos.

A quienes me apoyaron y creyeron en mí.

Resumen

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son compuestos constituidos por átomos de hidrógeno y carbono. Debido a sus propiedades ópticas, magnéticas, y estabilidad química tienen aplicaciones importantes en la medicina, el medio ambiente, la astronomía y en el desarrollo de nuevos materiales tecnológicos.

En este trabajo se estudia teóricamente la extensión π -anulativa (APEX) en las regiones bahía de un conjunto de PAHs (dienos) utilizando acetileno y N-fenilmaleimida (dienófilos) en reacciones de cicloadición [4+2] Diels-Alder. Para ello se analiza la APEX en términos del incremento en el número de anillos de seis miembros en los PAHs utilizando la Teoría Convencional del Estado de Transición (CTST), los índices globales derivados de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), el Principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos (HSAB) y la aromaticidad. Los resultados obtenidos muestran que, a medida que aumenta el número de anillos en los PAHs, la reactividad tiende a aumentar y después tiende a disminuir. Este comportamiento se ve influenciado por el tamaño del sistema, la geometría y la deslocalización electrónica.

Contenido

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Capítulo 1 - Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Propiedades y aplicaciones de los PAHs.....	5
Capítulo 2 - Reacciones	7
2.1 Reacciones orgánicas.....	7
2.2 Reacciones tipo Diels-Alder	8
2.3 APEX	14
Capítulo 3 – Reactividad Química	17
3.1 Enfoques de reactividad.....	17
3.2 Criterios de reactividad	19
3.2.1 Cálculos de estructura electrónica	19
3.2.2 Índices de reactividad global	21
3.2.3 Principio de Ácidos y Bases Duras y Blandas	24
3.2.4 Aromaticidad	25
3.2.5 Teoría Convencional del Estado de Transición	28
3.2.6 Propiedades termodinámicas y cinéticas	30
3.2.7 Postulado de Hammond.....	31
Capítulo 4 – Marco metodológico	34
4.1 Metodología	34
4.2 Justificación	39
4.3 Hipótesis.....	40
4.4 Objetivos.....	40
4.4.1 Objetivo general:	40
4.4.2 Objetivos particulares:	40
Capítulo 5 – Resultados y discusión	41
5.1 Validación de metodología.....	41
5.2 Especies no interactuantes.....	43
5.2.1 Propiedades Globales	43
5.2.2 Aromaticidad	45

5.3 Especies interactuantes	50
5.3.1 Mecanismos de reacción.....	51
5.3.2 Propiedades cinéticas	66
5.3.3 Propiedades termodinámicas.....	72
5.3.4 Relación de propiedades	79
Capítulo 6 – Conclusiones y perspectivas	83
6.1 Conclusiones	83
6.2 Perspectivas.....	85
Bibliografía	86
Anexos	91

Índice de figuras

Figura 1.- Estructura del benceno (C_6H_6).....	2
Figura 2.- Orbitales atómicos Pz de los átomos de carbono del benceno (C_6H_6).	2
Figura 3.- El Trifenileno (4 anillos) tiene una disposición ramificada compartiendo dos átomos de carbono entre anillos.	3
Figura 4.- Piceno (5 anillos) presenta una estructura lineal y alternada compartiendo dos átomos de carbono entre anillos.	3
Figura 5.- Pireno, (4 anillos) tiene disposición angular compartiendo más de dos átomos de carbono entre anillos.....	3
Figura 6.- Perileno (5 anillos) tiene una estructura de agregado compartiendo más de dos átomos de carbono entre anillos.....	3
Figura 7.- Regiones de los PAHs	4
Figura 8.- Estructura del bifenilo.....	4
Figura 9.- Mecanismo de reacción Diels-Alder	9
Figura 10.- Ruptura y formación de enlaces en reacciones Diels-Alder	10
Figura 11.- Configuración endo y exo	10
Figura 12.- Control cinético y termodinámico	11
Figura 13.- Suprafacial	12
Figura 14.- Antarafacial.....	12
Figura 15.- Mecanismo APEX.....	14
Figura 16.- a) Ejemplo de reacción Diels-Alder [4+2] de demanda electrónica inversa y b) Ejemplo de reacción de cascada de adición de Michael, oxidación y cicloadición [4+2]	15
Figura 17.- Reacción APEX de perileno con Anhídrido maleico.....	16
Figura 18.- Reactividad de especies interactuantes y no interactuantes.....	18
Figura 19.- Especie catiónica, neutra y aniónica.....	22
Figura 20.- Núcleos virtuales para el benceno.....	27

Figura 21.- Estados de transición en coordenada de reacción	29
Figura 22.- Estado de transición similar a reactivos	32
Figura 23.- Estado de transición similar a productos	33
Figura 24.- Rutas de reacción de Diels-Alder de bifenilo con acetileno y de bifenilo con N-fenilmaleimida	36
Figura 25.- Especie catiónica (N-1 electrones); neutra (N electrones) y aniónica (N+1 electrones)	37
Figura 26.- Aromaticidad en región bifenílica (anillos en color azul) a 1 Å (punto azul) y en el plano (punto rosa)	38
Figura 27.- Coordenada de reacción de 2 a 3 anillos.....	53
Figura 28.- Coordenada de reacción de 3 a 4 anillos.....	55
Figura 29.- Coordenada de reacción de 4 a 5 anillos.....	56
Figura 30.- Coordenada de reacción de 5 a 6 anillos.....	57
Figura 31.- Coordenada de reacción de 6 a 7 anillos.....	58
Figura 32.- Coordenada de reacción de 8 a 9 anillos.....	59
Figura 33.- Coordenada de reacción de 9 a 10 anillos.....	60
Figura 34.- Coordenada de reacción de 12 a 13 anillos	61
Figura 35.- Coordenada de reacción de 15 a 16 anillos	62
Figura 36.- Coordenada de reacción de 16 a 17 anillos	63
Figura 37.- Coordenada de reacción de 17 a 18 anillos	64
Figura 38.- Coordenada de reacción de 18 a 19 anillos	65

Índice de gráficas

Gráfico 1.- Comparación de niveles de teoría para Potencial de Ionización Adiabático de dienos y dienófilos en eV (Tablas 1 y 2 muestran las estructuras de los dienos y dienofilos). 41	41
Gráfico 2.- Evolución de índices de reactividad (I, A, X) en eV.....	43
Gráfico 3.- Evolución de índices de reactividad global (η , S, ω) en eV.....	44
Gráfico 4.- Comparación de durezas entre dienos y dienófilos en eV.	45
Gráfico 5.- Evolución de NICS(1)zz en región bifenílica	49
Gráfico 6.- Evolución de aromaticidad HOMA en región bifenílica	50
Gráfico 7.- Energías de activación vibracionales de punto cero para reacciones con acetileno en kcal/mol.	66
Gráfico 8.- Energías de activación vibracionales de punto cero para reacciones con N-fenilmaleimida en kcal/mol.....	67
Gráfico 9.- Comparación de energías de activación vibracionales de punto cero para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	68
Gráfico 10.- Energías de Gibbs de activación para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	69

Gráfico 11.- Entalpías de activación para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	70
Gráfico 12.- TΔS de activación para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	70
Gráfico 13.- IRC de reacciones de PAHs con acetileno en Hartrees	71
Gráfico 14.- IRC de reacciones de PAHs con N-fenilmaleimida en Hartrees.	72
Gráfico 15.- ΔG_{CA0} para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	73
Gráfico 16.- ΔH_{CA0} para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	74
Gráfico 17.- $T\Delta S_{CA0}$ para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	75
Gráfico 18.- Contribución de entalpía y entropía en etapa de cicloaducto en reacción con acetileno en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).....	76
Gráfico 19.- Contribución de entalpía y entropía en etapa de cicloaducto en reacción con N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	76
Gráfico 20.- ΔG_{PF0} de reacciones con acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	77
Gráfico 21.- ΔH_{PF0} de reacciones con acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	78
Gráfico 22.- $T\Delta S_{PF0}$ de reacciones con acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).	79

Índice de tablas

Tabla 1.- Dienófilos	34
Tabla 2.- Dienos (color rojo representa el sitio donde se lleva a cabo la reacción)	35
Tabla 3.- Comparación de Potenciales de Ionización Adiabáticos experimentales en eV.	42
Tabla 4.- Estructuras estudiadas y valores de aromaticidad de NICS y HOMA en región bifenílica.	48
Tabla 5.- Comparación de valores teóricos propios comparados con los reportados en la literatura (Unidades en kcal/mol)	67
Tabla 6.- Coeficientes de determinación de reacciones con Acetileno de propiedades termodinámicas y cinéticas (kcal/mol) con parámetros de reactividad global (eV) y aromaticidad	81
Tabla 7.- Coeficientes de determinación de reacciones con Acetileno entre parámetros de aromaticidad y de reactividad global (eV)	81
Tabla 8.- Correlaciones de reacciones con N-fenilmaleimida de propiedades termodinámicas y cinéticas (kcal/mol) con parámetros de reactividad global (eV) y aromaticidad	82
Tabla 9.- Correlación de reacciones con N-fenilmaleimida entre parámetros de aromaticidad y de reactividad global (eV).....	82

Índice de Anexos

Tabla A 1.- Valores en kcal/mol de energías de activación en reacciones con acetileno.....	91
Tabla A 2.- Valores en kcal/mol de energías de activación de reacciones con N-fenilmaleimida	92
Tabla A 3.- Valores en kcal/mol de las energías de cicloaductos de reacciones con acetileno	93
Tabla A 4.- Valores en kcal/mol de las energías de cicloaductos de reacciones con N-fenilmaleimida	94
Tabla A 5.- Valores en kcal/mol de las energías de productos de reacciones con acetileno .	95
Tabla A 6.- Valores en kcal/mol de las energías de los productos en reacciones con N-fenilmaleimida	96
Tabla A 7.- Valores en kcal/mol de las energías de deshidrogenación de la región del anillo (D) y del dienófilo (R) en reacciones con N-fenilmaleimida (B3LYP/6-31G(d))	97
Tabla A 8.- Valores en kcal/mol de las energías de deshidrogenación de la región del anillo (D) y del dienófilo (R) en reacciones con N-fenilmaleimida (M062-X/6-31G(d))	98
Tabla A 9.- Valores en kcal/mol de las energías de deshidrogenación de la región del anillo (D) y del dienófilo (R) en reacciones con N-fenilmaleimida (ω B97XD/6-31G(d)).....	99
Tabla A 10.- Valores de índices de reactividad global verticales de especies de 2 a 8 anillos en eV	101
Tabla A 11.- Valores de índices de reactividad global verticales de dienos de 9 a 18 anillos y de dienófilos en eV	103
Tabla A 12.- Valores de índices de reactividad global adiabáticos de especies de 2 a 8 anillos en eV.....	105
Tabla A 13.- Valores de índices de reactividad global adiabáticos de dienos de 9 a 18 anillos y de dienófilos en eV	107
Tabla A 14.- Valores de aromaticidad para PAHs	107

Capítulo 1 - Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

1.1 Antecedentes

La química orgánica es una rama de la ciencia dedicada al estudio de los compuestos del carbono. Dentro de este campo, las moléculas se clasifican como alifáticas y aromáticas. Las primeras comprenden estructuras lineales y ramificadas que pueden ser alcanos, alquenos, alquinos o alifáticos cíclicos. Las segundas tienen estructuras con sistemas conjugados y electrones π deslocalizados que les confieren una gran estabilidad que se asocia con el concepto de la aromaticidad. El presente trabajo se centra en el estudio de las moléculas aromáticas de dos o más estructuras cíclicas fusionadas, conocidas como Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés).

Los PAHs se generan principalmente a partir de combustión incompleta de materiales orgánicos, tanto de origen natural como antropogénico. Entre las fuentes naturales se encuentran los incendios forestales, erupciones volcánicas y procesos microbianos, mientras que las actividades humanas incluyen las emisiones de vehículos, de industrias, entre otras¹.

En este contexto, los PAHs son de gran interés en diversas áreas. Por ejemplo, en el medio ambiente y la medicina, su persistencia y carácter carcinógeno representan un gran desafío, ya que afectan tanto a los ecosistemas, como a la salud humana. Asimismo, en el desarrollo de nuevos materiales, sus propiedades químicas y físicas los convierten en candidatos ideales para aplicaciones en tecnologías avanzadas, como semiconductores orgánicos utilizados en diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) y células fotovoltaicas². Además, en el campo de la astroquímica, se ha identificado que estas moléculas están presentes en el

¹ Abdel-Shafy y Mansour, "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation".

² Li et al., "Polycyclic aromatic hydrocarbon-based organic semiconductors: ring-closing synthesis and optoelectronic properties".

medio interestelar desempeñando un papel significativo en la evolución química del universo³.

La unidad fundamental de los PAHs es el anillo de benceno, compuesto por seis átomos de carbono unidos mediante un sistema conjugado de enlaces alternados σ y π . Cada átomo de carbono también se enlaza con un átomo de hidrógeno mediante un enlace σ orientado hacia el exterior del anillo. Su geometría permite que los electrones π se deslocalicen sobre toda la estructura del anillo, generando una nube electrónica que otorga estabilidad y baja reactividad (Figura 1 y 2).

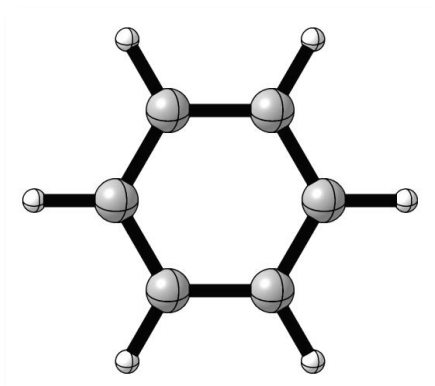


Figura 1.- Estructura del benceno (C_6H_6).

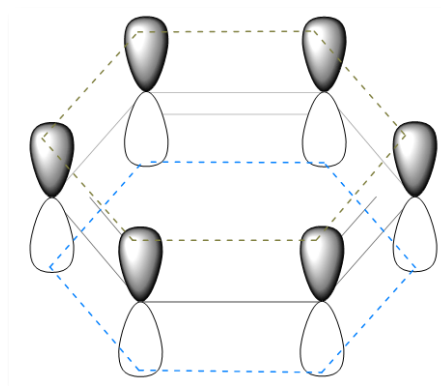


Figura 2.- Orbitales atómicos P_z de los átomos de carbono del benceno (C_6H_6).

De acuerdo con Zhang⁴, las estructuras de los PAHs pueden clasificarse conforme a la cantidad de átomos de carbono que comparten. Los PAHs que comparten dos átomos de carbono entre anillos pertenecen a los catacondensados (Figuras 3 y 4). Los que comparten más de dos átomos de carbono entre los anillos son pericondensados (Figuras 5 y 6).

Al respecto Sahoo y colaboradores⁵, señalan que la fusión de los anillos forma estructuras lineales, angulares o como agregados.

³ Tielens, "Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*".

⁴ Zhang et al., "Unexpected Structural Effects on the Onset of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons".

⁵ Sahoo et al., "Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs): Structures, Synthesis and their Biological Profile".

Además, que aquellos que se encuentran en la clasificación de catacondensados pueden formar estructuras lineales ramificadas o no ramificadas y de estas, la primera es termodinámicamente más estable.

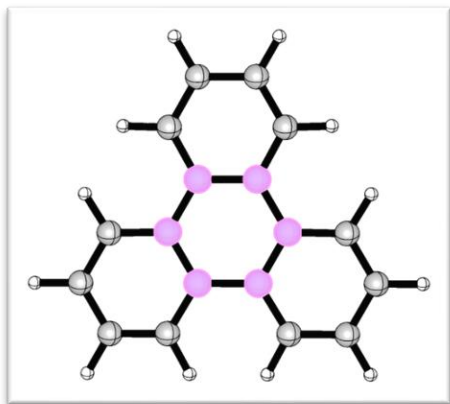


Figura 3.- El Trifenileno (4 anillos) tiene una disposición ramificada compartiendo dos átomos de carbono entre anillos.

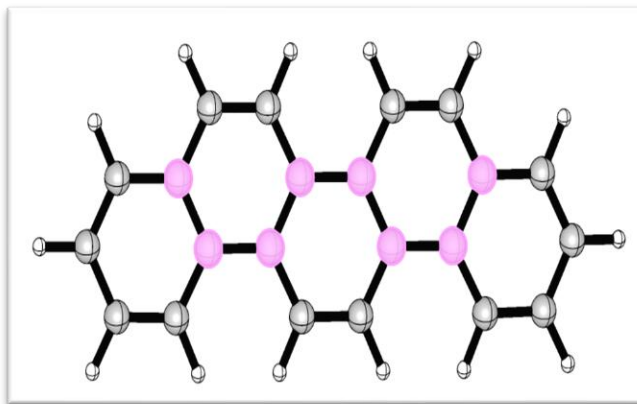


Figura 4.- Piceno (5 anillos) presenta una estructura lineal y alternada compartiendo dos átomos de carbono entre anillos.

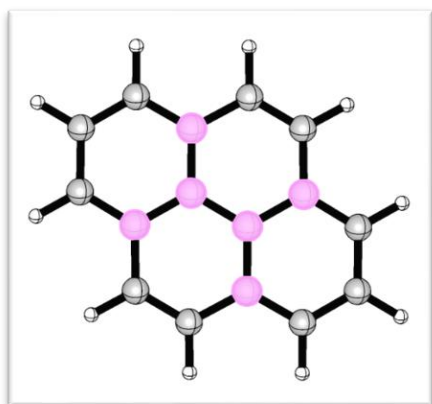


Figura 5.- Pireno, (4 anillos) tiene disposición angular compartiendo más de dos átomos de carbono entre anillos.

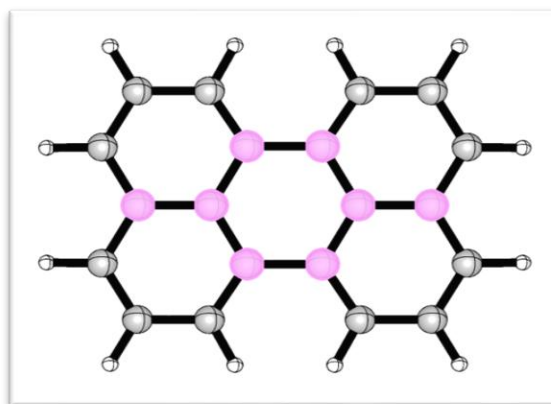


Figura 6.- Perileno (5 anillos) tiene una estructura de agregado compartiendo más de dos átomos de carbono entre anillos.

Por otro lado, la forma en la que se fusionan los anillos genera diferentes regiones en sus bordes. Estas regiones influyen en la reactividad de los PAHs y son estudiadas de acuerdo con el contexto de interés. Algunas de estas regiones son,

la región bahía que se caracteriza por tener bordes cóncavos; la región K con bordes convexos; la región L por su forma de zigzag; entre otras⁶ (Figura 7).

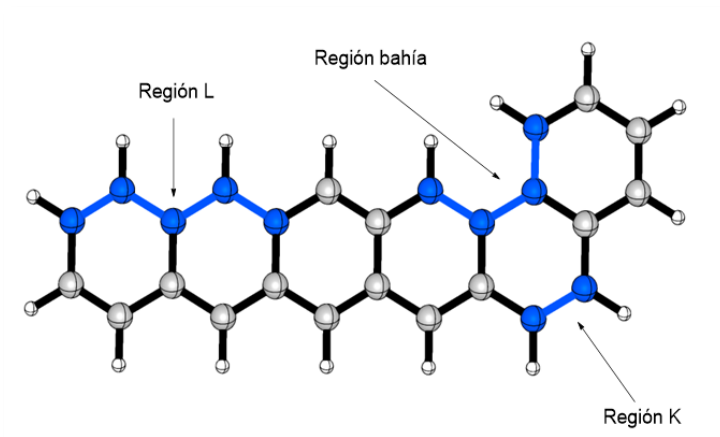


Figura 7.- Regiones de los PAHs

Otra configuración estructural de los PAHs se presenta cuando los anillos comparten un carbono. Un ejemplo es el bifenilo, que presenta un ángulo de torsión cercano a 45° causado por la repulsión estérica entre los enlaces de hidrógeno en las posiciones orto (Figura 8). En esta estructura, cada anillo mantiene sus electrones deslocalizados, conservando su aromaticidad⁷.

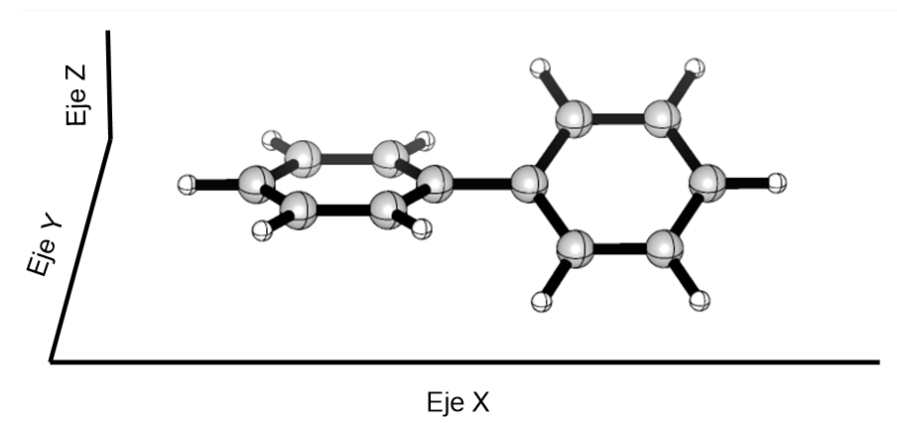


Figura 8.- Estructura del bifenilo

⁶ Matsuoka, Ito, y Itami, "Rapid Access to Nanographenes and Fused Heteroaromatics by Palladium-Catalyzed Annulative π -Extension Reaction of Unfunctionalized Aromatics with Diiodobiaryls".

⁷ Grein, "Twist Angles and Rotational Energy Barriers of Biphenyl and Substituted Biphenyls".

1.2 Propiedades y aplicaciones de los PAHs

Los PAHs constituyen un grupo de compuestos químicos con propiedades únicas que los hacen de gran interés en diversas disciplinas científicas, como la medicina, la ecología, la astroquímica, la ciencia de materiales, entre otras.

Sus propiedades están íntimamente relacionadas con la disposición de sus electrones π y son responsables de su alto punto de fusión, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética⁸. Tienen baja volatilidad y una solubilidad limitada en agua, pero no en disolventes no polares⁹. Los PAHs también tienen una gran estabilidad térmica y fotoquímica y destacan por la multifuncionalidad estructural que les permite autoensamblarse y tener una alta movilidad de portadores de carga¹⁰.

El estudio de estas propiedades se ha dado para conocer el rol y funcionamiento de los PAHs en los diferentes contextos en los que son de interés. Por ejemplo, en el medio ambiente, esta baja solubilidad y su presión de vapor contribuyen a su resistencia a procesos de oxidación y reducción. De este modo, su comportamiento en el medio ambiente está determinado, tanto por sus propiedades intrínsecas, como por las condiciones externas en las que se encuentran¹¹. Además, son contaminantes persistentes y dado que son altamente tóxicos, mutagénicos y cancerígenos, también son de gran relevancia en medicina¹².

Por otro lado, las propiedades de los PAHs también los posicionan como estructuras prometedoras para su uso como semiconductores orgánicos en

⁸ Meneses y Bandeira, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Occurrence and Health Issues*.

⁹ Skupińska, Misiewicz, y Kasprzycka-Guttman, "Polycyclic aromatic hydrocarbons: physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms".

¹⁰ Raouafi y Aloui, "New functional benzo[ghi]perylene derivatives: Synthesis and photophysical properties".

¹¹ Eldos et al., "Recent advances in the treatment of PAHs in the environment: Application of nanomaterial-based technologies".

¹² Patel et al., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches".

dispositivos optoelectrónicos, incluyendo células solares y diodos orgánicos emisores de luz¹³.

Un ejemplo de las aplicaciones es el comportamiento de películas delgadas de PAHs sobre superficies específicas como Al_2O_3 , Au(111), Si(111), Cu(111), grafito, Ag(111) y nanohojas de grafeno¹⁴. Estos estudios buscan comprender la morfología, estructura y estabilidad de los PAHs con el objetivo de optimizar su diseño para aplicaciones más eficientes en ciencias e ingeniería de materiales.

En este contexto, la forma de los bordes de las estructuras de los PAHs tiene un papel crucial, ya que influye directamente en sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, haciéndolos particularmente atractivos para aplicaciones en nanosensores y electrónica molecular¹⁵.

Así, el potencial de los PAHs en el desarrollo de materiales es prometedor y continúa evolucionando. Investigaciones actuales se centran en enfoques en los que aprovechan la versatilidad y propiedades de interés para las tecnologías de vanguardia.

¹³ Zhang y Duan, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives toward Ideal Electron-Transporting Materials for Organic Light-Emitting Diodes”.

¹⁴ Costa et al., “On the Aromatic Stabilization of Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”.

¹⁵ Paternò et al., “Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Graphene Quantum Dots: from Synthesis to Spectroscopy and Photonics”.

Capítulo 2 - Reacciones

2.1 Reacciones orgánicas

En química orgánica, las reacciones se clasifican en cuatro tipos principales que describen cómo las moléculas interactúan y se transforman. Estas son adición, eliminación, sustitución y rearreglo¹⁶.

Las reacciones de adición implican la combinación de dos reactivos para formar un solo producto. Este proceso puede representarse de manera general como:



En contraste, las reacciones de eliminación son procesos inversos a las de adición, en las que un reactivo se descompone para producir dos productos:



Las reacciones de sustitución involucran un intercambio de átomos o grupos funcionales entre reactivos, dando lugar a dos nuevos productos. Estas reacciones se describen generalmente como:



En las reacciones de rearreglo, los electrones y enlaces en un único reactivo se reorganizan para generar un isómero del compuesto inicial:



Para explicar la formación de enlaces covalentes y la reactividad se tienen los modelos de la Teoría de Enlace-Valencia y la Teoría de Orbitales Moleculares. La primera se basa en la construcción de orbitales híbridos a partir de orbitales atómicos que se traslapan. La segunda, se construye a partir de la distribución de

¹⁶ McMurry, John. *Química orgánica*. 8a ed. CENGAGE Learning, 2012.

los electrones en los orbitales moleculares que interactúan en los orbitales frontera: Estos son el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO)¹⁷.

Por otro lado, en el caso de las moléculas aromáticas, debido a su elevada estabilidad y su sistema electrónico deslocalizado, tienden a experimentar predominantemente reacciones de sustitución electrofílica. En estas reacciones, un átomo o grupo funcional es reemplazado por un electrófilo (una especie deficiente en electrones), preservando la aromaticidad del sistema. Las reacciones de sustitución más comunes son la nitración, sulfonación, halogenación y las reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts.

Los dienos conjugados presentan propiedades únicas que los hacen preferidos en ciertas reacciones debido a la estabilidad adicional proporcionada por la conjugación electrónica. Además, estos compuestos son reactivos clave en las reacciones de cicloadición, como la reacción de Diels-Alder (DA). En esta última, se forman y rompen enlaces carbono-carbono en un único paso, resultando en la formación de estructuras cíclicas¹⁸. Los PAHs pueden someterse a una variedad de transformaciones químicas, incluidas la ciclización catalítica Friedel-Craft, arilaciones, extensiones de aromaticidad, pirólisis, entre otros.

El presente trabajo se enfoca en analizar las reacciones de cicloadición Diels-Alder con extensión π -anulativa, APEX, que se llevan a cabo en las regiones bahía de los PAHs.

2.2 Reacciones tipo Diels-Alder

Descubiertas en 1929 por Otto Diels y Kurt Alder¹⁹, las reacciones de cicloadición Diels-Alder pertenecen a las reacciones pericíclicas que se caracterizan por

¹⁷ Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*.

¹⁸ Dyan, Borodkin, y Zaikin, "The Diels–Alder Reaction for the Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds".

¹⁹ Diels y Alder, "Synthesen in der hydroaromatischen Reihe".

llevarse a cabo en un solo paso mediante un estado de transición donde los electrones se redistribuyen simultáneamente. Este mecanismo permite la formación de anillos de seis miembros con un alto grado de regio y estereoselectividad, convirtiendo a la reacción DA en una herramienta clave en síntesis orgánica²⁰.

El proceso de cicloadición Diels-Alder bajo condiciones de demanda electrónica normal (DEN) involucra la interacción entre dos reactivos: un dieno, rico en electrones, y un dienófilo, deficiente en electrones. La combinación de estos dos componentes genera un cicloaducto con una estructura cíclica altamente estable. En la figura 9 se muestra la reacción de cicloadición Diels-Alder del s-cis-butadieno con eteno para formar ciclohexeno.

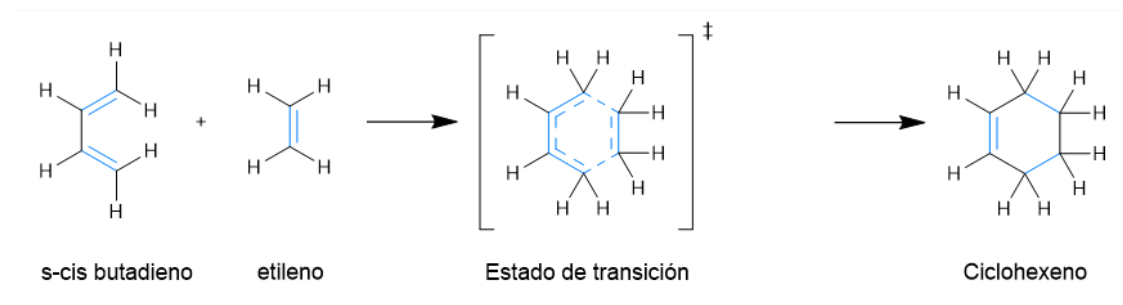


Figura 9.- Mecanismo de reacción Diels-Alder

Por su fiabilidad y versatilidad, la reacción Diels-Alder es uno de los métodos más utilizados en la síntesis de sistemas cíclicos. Durante este proceso, los carbonos 1 y 4 del dieno, junto con los carbonos reactivos del dienófilo, experimentan un cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 , resultando en la formación de nuevos enlaces simples y dobles en el producto final (Figura 10). Este mecanismo puede ocurrir de manera sincrónica, cuando ambos enlaces se forman simultáneamente, o asincrónica, cuando un enlace se forma primero que el otro.

²⁰ Huynh et al., "Diels-Alder reactions and electrophilic substitutions with atypical regioselectivity enable functionalization of terminal rings of anthracene".

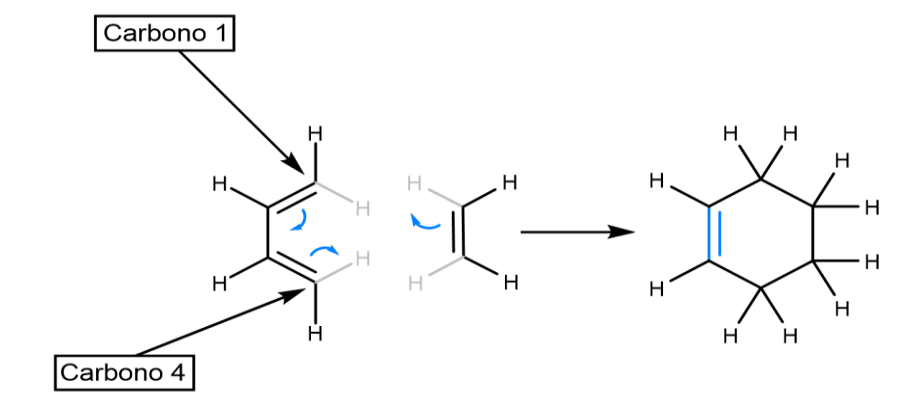


Figura 10.- Ruptura y formación de enlaces en reacciones Diels-Alder

La reacción DA puede generar productos en configuraciones *endo* o *exo*, dependiendo de la orientación de los sustituyentes del dieno y el dienófilo (Figura 11). En la configuración *endo*, los grupos más voluminosos de los reactivos se alinean en el mismo plano, es decir, uno sobre el otro, mientras que pasa lo opuesto para las configuración *exo*²¹.

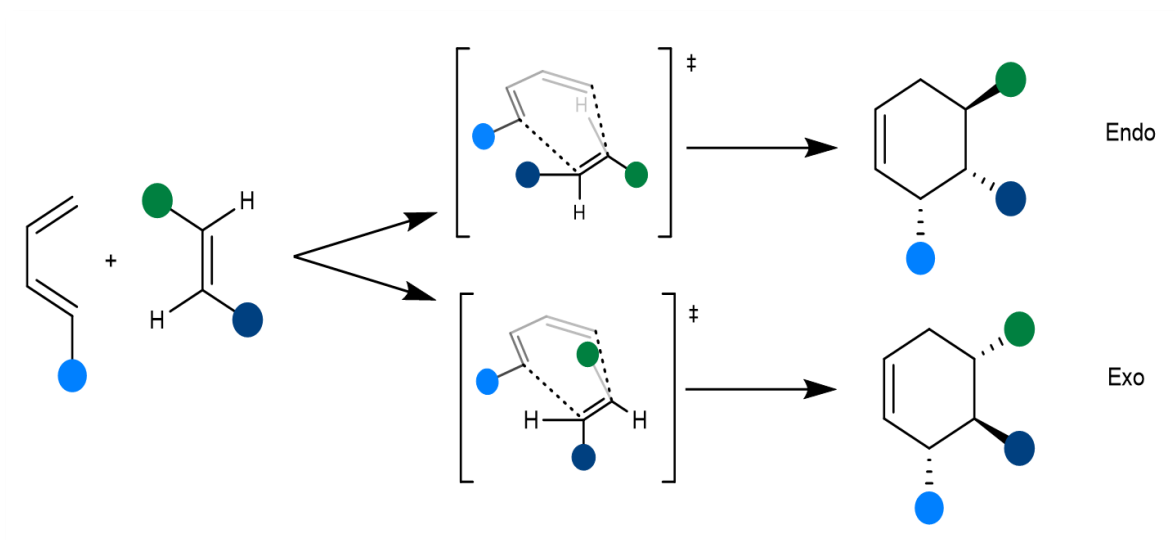


Figura 11.- Configuración endo y exo

²¹ Fringuelli y Taticchi, *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*.

En este sentido, la configuración *endo* suele estar favorecida por control cinético, es decir, se forma más rápidamente, mientras que la configuración *exo* está favorecida por control termodinámico, lo que significa que se forma un producto más estable (Figura 12). Sin embargo, el producto *endo* se forma más rápidamente debido a interacciones secundarias que estabilizan el estado de transición²².

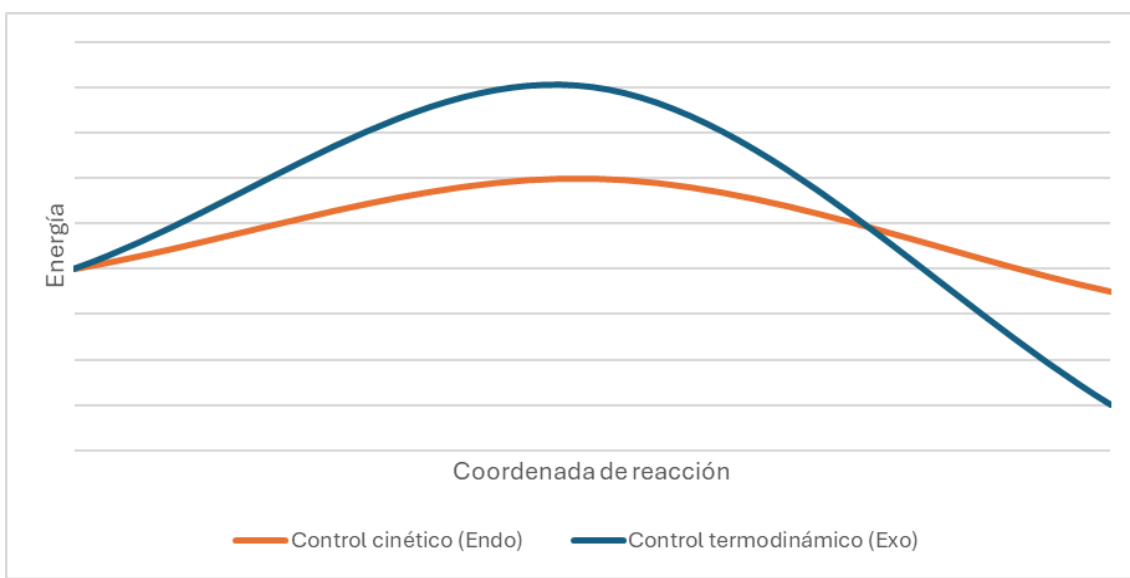


Figura 12.- Control cinético y termodinámico

Por otro lado, las reacciones DA pueden clasificarse como suprafaciales, cuando los orbitales π de los reactivos interactúan desde el mismo lado (Figura 13), o antarafaciales, cuando interactúan desde lados opuestos (Figura 14).

²² Brown et al., *Organic Chemistry*.

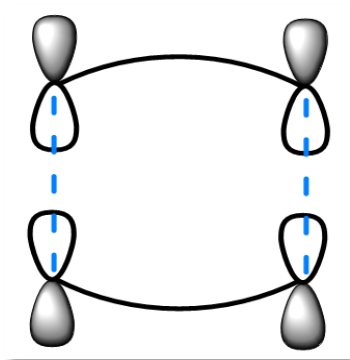


Figura 13.- Suprafacial

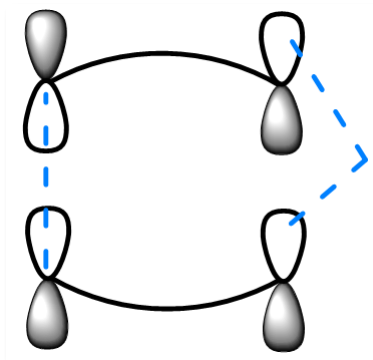


Figura 14.- Antarafacial

Al respecto, la estereoquímica de los productos de este tipo de reacciones puede ser predicha a partir de las reglas de Alder y de Stein-Alder. La primera regla establece que el producto *endo* es preferido debido a las interacciones secundarias entre los sustituyentes del dieno y el dienófilo. Además, la acumulación de dobles enlaces maximiza la estabilidad en el estado de transición. Por su parte, la Regla de Stein-Alder indica que la configuración de los reactivos se conserva en el producto final, es decir, si los sustituyentes del dieno y el dienófilo están en configuración *cis* o *trans*, esta disposición se mantendrá en el cicloaducto²³.

En términos electrónicos, en las reacciones DA, el dieno actúa como nucleófilo, participando mediante su HOMO, mientras que el dienófilo, deficiente en electrones, actúa como electrófilo LUMO.

La eficiencia de la reacción depende de la diferencia energética entre estos orbitales. Así, una menor diferencia energética facilita la transferencia de electrones y aumenta la velocidad de reacción. En contraste, mayores diferencias energéticas disminuyen la reactividad y la velocidad²⁴.

²³ Tormena, Lacerda, y Oliveira, "Revisiting the stability of endo/exo Diels-Alder adducts between cyclopentadiene and 1,4-benzoquinone".

²⁴ Gara et al., "DFT investigation of solvent, substituent, and catalysis effects on the intramolecular Diels-Alder reaction".

Las reacciones de cicloadición DA tienen gran relevancia en la construcción y modificación de los PAHs. Estas reacciones permiten la construcción de estructuras más grandes de PAHs mediante el ensamblaje de bloques moleculares más pequeños, la adición de nuevos anillos aromáticos, estudios de reactividad en regiones específicas, entre otras aplicaciones.

Al respecto, Fort, Donovan y Scott²⁵, realizaron estudios en nanotubos de carbono para analizar su reactividad en la región bahía de los PAHs. Por su parte, autores como Mojica, Méndez y Alonso²⁶ y García²⁷ y colaboradores han analizado la reactividad de los PAHs como fragmentos mediante reacciones de cicloadición Diels-Alder. Por otro lado, también se han estudiado los PAHs lineales en reacciones de cicloadición Diels-Alder que se llevan a cabo en las regiones L o K con el objetivo de entender más acerca de su reactividad en estas zonas²⁸.

Dentro de estos enfoques de análisis, se ha buscado formar nuevos anillos aromáticos para crecer el tamaño de los PAHs. Este crecimiento se ha abordado mediante enfoques como acilaciones de Friedel-Crafts²⁹, reacciones de bromación seguidas de acoplamientos tipo Sonogashira o Suzuki-Miyaura³⁰. Sin embargo, estos enfoques suelen requerir múltiples pasos.

En contraste, la extensión π -anulativa (APEX, por sus siglas en inglés) ha emergido como una metodología innovadora que permite la síntesis de nuevos anillos

²⁵ Fort, Donovan, y Scott, "Diels-Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes".

²⁶ Mojica, Méndez, y Alonso, "Growth of Fullerene Fragments Using the Diels-Alder Cycloaddition Reaction: First Step towards a C60 Synthesis by Dimerization".

²⁷ García-Rodeja et al., "Reactivity and Selectivity of Bowl-Shaped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Relationship to C60".

²⁸ Cheng y Li, "A computational study of the Diels-Alder reactions involving acenes: reactivity and aromaticity".

²⁹ Ito, Ozaki, y Itami, "Annulative π -Extension (APEX): Rapid Access to Fused Arenes, Heteroarenes, and Nanographenes".

³⁰ Kurpanik et al., "Diels-Alder Cycloaddition to the Bay Region of Perylene and Its Derivatives as an Attractive Strategy for PAH Core Expansion: Theoretical and Practical Aspects".

aromáticos en un solo paso. Con ello, se reduce la complejidad del proceso de formación de un anillo y la extensión de la aromaticidad.

2.3 APEX

La extensión π -anulativa constituye un enfoque innovador en la síntesis orgánica que permite expandir, en un solo paso, sistemas de electrones conjugados mediante la incorporación de nuevos anillos aromáticos. Este proceso genera moléculas de mayor tamaño que conservan las propiedades aromáticas fundamentales (Figura 15), y presentan potencial significativo en la construcción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), nanografenos y otros materiales avanzados³¹.

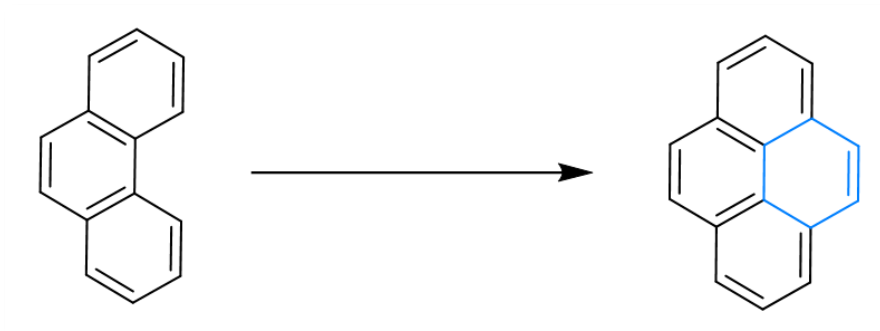


Figura 15.- Mecanismo APEX

Una de las principales ventajas de la técnica APEX es debido a la eficiencia, ya que esta técnica permite un crecimiento controlado de anillos en un solo paso.

Además, se pueden utilizar para el diseño de estructuras con propiedades electrónicas y ópticas específicas. Por tal motivo, APEX es una herramienta muy útil para el desarrollo de materiales que tienen aplicaciones importantes en áreas como electrónica molecular, óptico/electrónica y ciencias de materiales.

La literatura muestra la eficacia de APEX en la modificación de PAHs, particularmente en las regiones K y bahía. En un estudio, Ito³² aplicó APEX al

³¹ Ito et al., "Polycyclic Arene Synthesis by Annulative π -Extension".

³² Ibid.

fenantreno mediante el uso de boroxina en la región K. Con ello, demostró la viabilidad y la versatilidad de la técnica. Por su parte, investigaciones realizadas por Ito, Ozaki e Itami³³ han explorado diversos mecanismos para la formación de anillos de seis miembros mediante estrategias como la demanda inversa de electrones, cascadas de adición de Michael, oxidaciones y cicloadiciones (Figuras 16a y 16b).

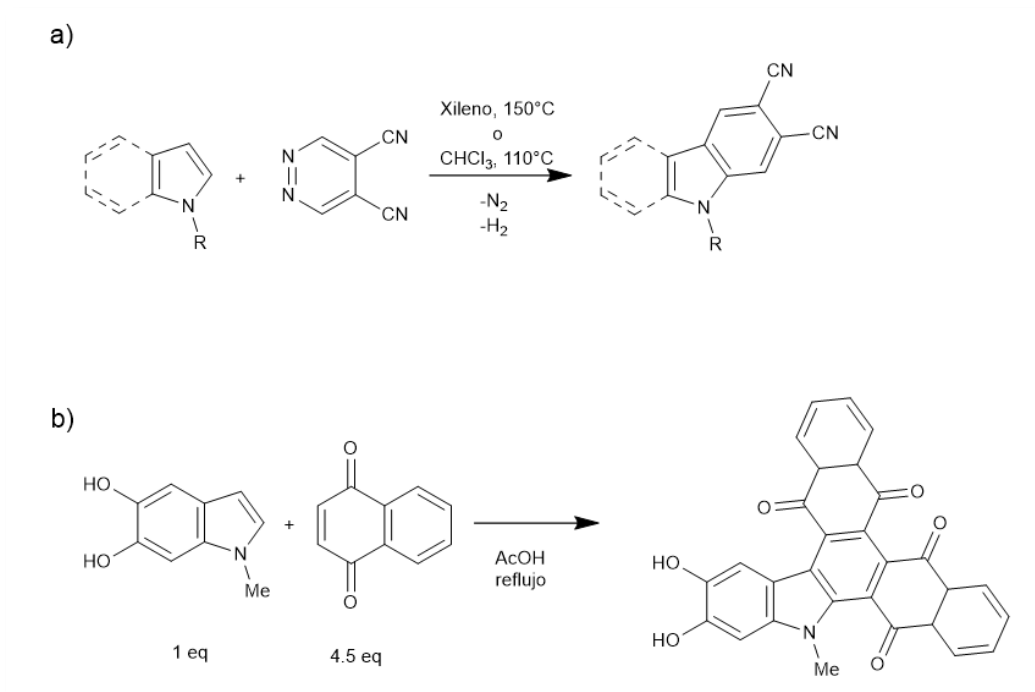


Figura 16.- a) Ejemplo de reacción Diels-Alder [4+2] de demanda electrónica inversa y b) Ejemplo de reacción de cascada de adición de Michael, oxidación y cicloadición [4+2]

En la región bahía de los PAHs, la técnica APEX ha sido utilizada en combinación con reacciones de cicloadición DA. Kurpanik, utilizó perileno y perilenobisimida para sintetizar 19 derivados de perileno con estructuras extendidas, resaltando la capacidad de la técnica para generar derivados funcionalizados con propiedades electrónicas específicas³⁴.

³³ Ito, Ozaki, y Itami, “Annulative π -Extension (APEX): Rapid Access to Fused Arenes, Heteroarenes, and Nanographenes”.

³⁴ Kurpanik et al., “APEX Strategy Represented by Diels–Alder Cycloadditions—New Opportunities for the Syntheses of Functionalised PAHs”.

Al respecto, los primeros experimentos de extensión π -anulativa fueron realizados por Clar y Zander³⁵, quienes sintetizaron perileno utilizando anhídrido maleico (Figura 17). El enfoque, fue retomado por Scott y Fort en 2009, quienes aplicaron la técnica para analizar el crecimiento de nanotubos de carbono a partir de hidrocarburos aromáticos más pequeños³⁶.

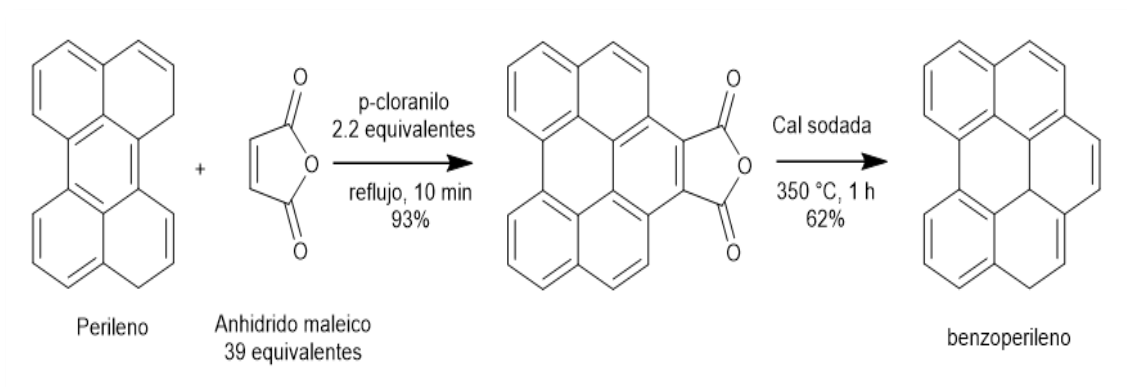


Figura 17.- Reacción APEX de perileno con Anhídrido maleico

En conclusión, la técnica APEX ha demostrado ser una herramienta versátil y eficiente en la extensión de sistemas aromáticos, abriendo nuevas posibilidades para el diseño de materiales avanzados. Su capacidad para combinar simplicidad sintética con resultados altamente funcionales garantiza su relevancia continua en la investigación en química orgánica y de materiales.

³⁵ Clar y Zander, "927. Syntheses of coronene and 1 : 2-7 : 8-dibenzocoronene".

³⁶ Fort, Donovan, y Scott, "Diels-Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes".

Capítulo 3 – Reactividad Química

3.1 Enfoques de reactividad

La reactividad química puede abordarse con enfoques teóricos que exploren el comportamiento de las moléculas cuando existan cambios en el número de electrones y/o el potencial externo³⁷. De esta manera es posible predecir y comprender el comportamiento químico de las moléculas bajo condiciones ideales.

En relación con los PAHs, debido a que estos compuestos son de gran relevancia en diversas áreas de la ciencia, se han realizado estudios que analizan tanto sus estructuras, como sus propiedades electrónicas intrínsecas. Estos análisis buscan comprender cómo es que sus propiedades influyen en su reactividad frente a otros compuestos.

En este contexto, el presente trabajo se enfoca en el análisis de la reactividad química de las regiones bahía de los PAHs en reacciones de cicloadición DA, donde se forma un anillo aromático mediante APEX.

La reactividad puede analizarse mediante el enfoque de especies interactuantes y no interactuantes (Figura 18a y 18b). En el primer caso, se presenta una transferencia electrónica entre las especies (N_A o N_B) y una modificación en los potenciales externos de cada especie ($v_A(r)$ o $v_B(r)$). Estas perturbaciones dan un nuevo total de electrones ($N_A + \Delta N_A$ o $N_B + \Delta N_B$) y un potencial externo ($v_A(r) + \delta v_A(r)$ y $v_B(r) + \delta v_B(r)$).

Como especies interactuantes, el estudio se puede abordar mediante la Teoría Convencional del Estado de Transición (CTST, por sus siglas en inglés) analizando propiedades cinéticas en este punto. Además, con el análisis de la coordenada de reacción se puede observar la variación de propiedades termodinámicas a lo largo del proceso. Para el caso de especies no interactuantes se utilizan índices de

³⁷ Chermette, “Chemical reactivity indexes in density functional theory”.

reactividad como el potencial químico, la dureza, la blandura y otros parámetros derivados de la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés). Estos índices permiten caracterizar la tendencia de los PAHs a aceptar o donar electrones.

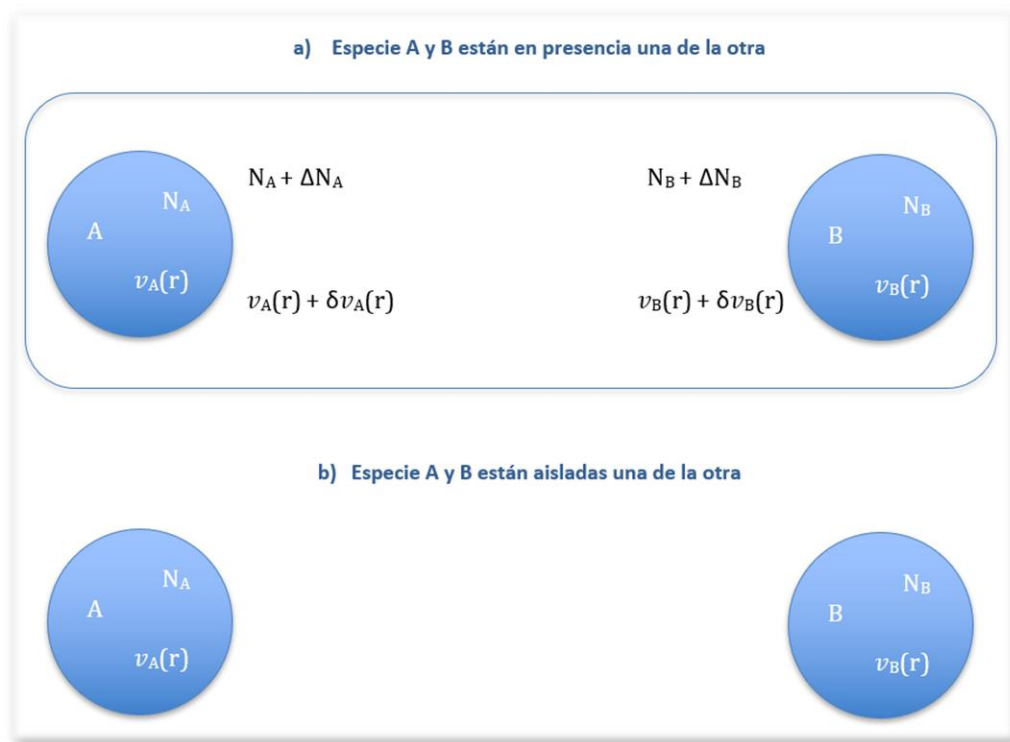


Figura 18.- Reactividad de especies interactuantes y no interactuantes

Otro criterio de reactividad es el de la aromaticidad. Las moléculas con alta aromaticidad suelen ser menos reactivas, ya que su estabilidad electrónica requiere una mayor cantidad de energía para alterar su estructura y participar en una reacción química, en comparación con moléculas menos aromáticas o no aromáticas.

La combinación de estos enfoques permite una visión integral de la reactividad química de los PAHs de tal manera que no solo se puede explorar el comportamiento de estos compuestos en reacciones específicas, como las cicloadiciones DA, sino que también se puede comprender la contribución de sus propiedades estructurales y electrónicas intrínsecas.

3.2 Criterios de reactividad

3.2.1 Cálculos de estructura electrónica

Los cálculos de estructura electrónica constituyen una herramienta esencial para la comprensión de las propiedades y el comportamiento de los sistemas químicos. Estos cálculos se basan en la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual contempla que el movimiento de los núcleos y los electrones puede ser tratado por separado debido a las diferencias de masas.

Los métodos *ab initio*, como Hartree-Fock (HF) y los métodos post-Hartree-Fock, permiten describir el estado electrónico de los sistemas. En particular, Hartree-Fock se fundamenta en la función de onda como aproximación al estado electrónico, mientras que métodos como Møller-Plesset de segundo orden (MP2) y Couple-Cluster con simples y dobles excitaciones (CCSD) incorporan correcciones adicionales para describir con mayor precisión la correlación electrónica, especialmente en moléculas con interacciones electrónicas complejas. Estos enfoques derivan de la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger para la función de onda del sistema³⁸.

Por otro lado, DFT adopta un enfoque alternativo, al basarse en la densidad electrónica en lugar de la función de onda. Fundamentada en los teoremas de Hohenberg y Kohn³⁹, y complementada por el desarrollo de Kohn y Sham⁴⁰ en la década de 1960, DFT se ha consolidado como una de las metodologías más utilizadas en química computacional. Su principal ventaja radica en la reducción de la complejidad computacional, dado que la densidad electrónica depende únicamente de tres coordenadas espaciales por electrón, en contraste con las cuatro variables por electrón requeridas por la función de onda.

³⁸ Levine, *Química Cuántica*.

³⁹ Hohenberg y Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas".

⁴⁰ Kohn y Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects".

El primer teorema de Hohenberg y Kohn, establece que la densidad electrónica del estado fundamental contiene toda la información necesaria para describir completamente un sistema químico, incluyendo todas sus propiedades. El segundo teorema establece que la densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía total corresponde al estado fundamental del sistema y satisface la ecuación de Schrödinger, proporcionando una base rigurosa para calcular propiedades químicas mediante DFT.

En este sentido, la energía del estado basal ($E[\rho]$) para un sistema químico se escribe en términos de la densidad electrónica ($F[\rho]$) y el potencial externo ($v(r)$) con la siguiente ecuación⁴¹:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r) v(r) \quad (3.1)$$

Donde

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.2)$$

$T[\rho]$ representa el funcional de la energía cinética y $V_{ee}[\rho]$ el funcional de la energía de la interacción electrónica.

Además, la minimización de la energía total para un sistema de electrones definido como:

$$N = \int dr \rho(r) \quad (3.3)$$

Lleva a la ecuación de Euler-Lagrange que tiene la forma:

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_v = v(r) + \frac{\delta F}{\delta \rho(r)} \quad (3.4)$$

⁴¹ Gazquez, "Chemical reactivity concepts in density functional theory."

A partir de esta teoría surge DFT Conceptual, que se basa en que la densidad electrónica de los sistemas puede describir con precisión los estados fundamentales atómicos y moleculares. Con esto, se puede tener una comprensión cualitativa más profunda de la reactividad química y, además, hacer predicciones cuantitativas más precisas sobre el comportamiento reactivo de especies químicas.

3.2.2 Índices de reactividad global

La DFT Conceptual (DFTC) se ha desarrollado como una extensión matemática de conceptos intuitivos en química, permitiendo analizar la reactividad de los sistemas químicos mediante el cambio en el número de electrones y el potencial externo.

La DFTC se fundamenta en tres preceptos clave⁴²:

Observabilidad: Las propiedades químicas deben derivarse de magnitudes mecánico-cuánticas observables, tales como la energía, la densidad electrónica y sus derivadas.

Universalidad: Los resultados deben ser comprensibles y reproducibles, independientemente del método de cálculo empleado.

Rigor Matemático: El marco matemático que sustenta la DFTC debe ser robusto y bien definido.

Los primeros conceptos intuitivos recuperados desde DFT fueron el potencial químico y la electronegatividad. Posterior, la dureza de Pearson, y la función de Fukui.

En este sentido, la relación del potencial químico (μ) y la electronegatividad (χ) es el punto de partida para la DFTC y se relacionan a partir de la siguiente ecuación:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi \quad (3.5)$$

⁴² Geerlings et al., “Conceptual density functional theory: status, prospects, issues”.

Siguiendo con la segunda derivada, se obtiene el concepto de dureza química (η):

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \quad (3.6)$$

Los conceptos del potencial químico, la electronegatividad y la dureza, son descriptores globales con los cuáles se miden propiedades de un sistema desde un enfoque general. Además de estos conceptos, también se encuentran la afinidad electrónica (A), el potencial de ionización (I), la blandura (S) y la electrofilia (ω). Actualmente, derivado del desarrollo de la DFT conceptual se sabe que cada índice puede obtenerse a partir de las energías de los sistemas neutros (N electrones), aniónicos (N+1 electrones) y catiónicos (N-1 electrones) (Figura 19).

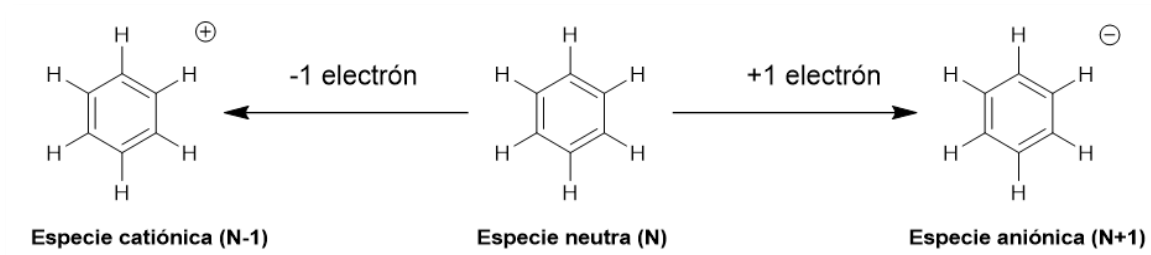


Figura 19.- Especie catiónica, neutra y aniónica

Una manera de representar los índices de reactividad es a partir de los siguientes conceptos y expresiones⁴³:

El potencial de ionización es la energía (E) que se necesita para quitar un electrón de un átomo en su estado fundamental e indica la fuerza del sistema para retener un electrón.

$$I = E_{\text{catión}} - E_{\text{neutro}} \quad (3.7)$$

⁴³ Heidar-Zadeh et al., "An explicit approach to conceptual density functional theory descriptors of arbitrary order".

La afinidad electrónica, es la energía que requiere un sistema neutro en su estado fundamental para aceptar un electrón. Cuanto mayor es su valor, más fácilmente acepta el electrón.

$$A = E_{\text{neutro}} - E_{\text{anión}} \quad (3.8)$$

El potencial químico, μ , representa la acidez/basicidad de Lewis de un sistema y siempre es negativo. Entre más negativo es el valor del potencial químico, más fuerte es el ácido, mientras que menos negativo, es una base más fuerte.

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad (3.9)$$

Por su parte, la electronegatividad, X , puede interpretarse, en términos del principio de igualación de electronegatividades, como la tendencia de los electrones a fluir desde una región con mayor potencial químico hacia otra con menor potencial químico, hasta que el potencial se iguala en todo el sistema. Valores altos de un sistema señalan una fuerte atracción de electrones.

$$\chi = -\mu = \frac{I + A}{2} \quad (3.10)$$

La dureza y la blandura indican la sensibilidad del sistema frente a perturbaciones. Los sistemas más duros son menos sensibles y reactivos que los blandos.

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (3.11)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (3.12)$$

Por último, la electrofilia, ω , mide la capacidad de un sistema para aceptar electrones del entorno. Los valores altos indican compuestos fuertemente electrófilos, mientras que valores cercanos a cero representan electrófilos débiles. Valores negativos indican que el sistema actúa como nucleófilo o carece de carácter electrófilo.

$$\omega = \frac{(I + A)^2}{8(I - A)} \quad (3.13)$$

Al respecto, el Principio de Ácidos y Bases Duras y Blandas (HSAB por sus siglas en inglés) complementa el análisis de reactividad ofreciendo una herramienta conceptual para predecir patrones de reactividad en reacciones químicas.

3.2.3 Principio de Ácidos y Bases Duras y Blandas

El principio de HSAB formulado por Pearson⁴⁴ establece que los ácidos duros interactúan preferentemente con bases duras, mientras que los ácidos blandos forman interacciones más favorables con bases blandas.

El desarrollo teórico del principio HSAB fue consolidado con los trabajos de Parr y Pearson⁴⁵, quienes definieron la dureza química como la diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica de una especie. Asimismo, establecieron que la electronegatividad puede conceptualizarse como el negativo del potencial químico⁴⁶. Estas definiciones proporcionaron una base cuantitativa para interpretar la reactividad química en términos de transferencia de carga y estabilidad molecular.

El principio HSAB ha sido utilizado para explicar el comportamiento de diferentes sistemas químicos y se puede interpretar a partir de las tendencias de transferencia de carga, al igualarse el potencial químico, y por la distribución de la densidad electrónica, referente al principio de máxima dureza o mínima suavidad⁴⁷.

⁴⁴ Pearson, “Hard and soft acids and bases”.

⁴⁵ Parr y Pearson, “Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity”.

⁴⁶ Parr et al., “Electronegativity: The density functional viewpoint”.

⁴⁷ Méndez y Gázquez, “The Fukui function of an atom in a molecule: A criterion to characterize the reactive sites of chemical species”.

Así, la interacción ácido-base aumenta cuando las especies tienen propiedades similares, traducéndose en potenciales de ionización y afinidades electrónicas comparables⁴⁸:

- Transferencia de carga inicial: Cuando especies con diferentes afinidades electrónicas se aproximan y se produce una transferencia de carga parcial que genera un potencial químico común. El equilibrio inicial reduce la energía del sistema y contribuye a la estabilización del sistema.
- Reorganización y maximización de dureza: En esta etapa, el sistema ajusta su distribución electrónica para alcanzar la máxima dureza química, conforme al principio de máxima dureza, logrando así una mayor estabilidad final.

En este sentido, los ácidos duros son poco aceptores de electrones, tienen baja polarizabilidad y radio atómico pequeño. Las bases duras son poco donadoras de electrones y tienen baja polarizabilidad. Por su parte, los ácidos blandos son aceptores de electrones y tienen un radio atómico grande. Las bases blandas son donadoras de electrones con un radio atómico grande⁴⁹.

3.2.4 Aromaticidad

La aromaticidad es un concepto que se atribuye a la deslocalización de los electrones π en moléculas cíclicas conjugadas. Esta deslocalización confiere una notable estabilidad y una reactividad reducida en comparación con las estructuras alifáticas.

El concepto de aromaticidad fue introducido por Kekulé⁵⁰ para describir las propiedades químicas del benceno, un compuesto que exhibe una estabilidad

⁴⁸ Chattaraj, Lee, y Parr, "HSAB principle".

⁴⁹ Hamisu, Ariffin, y Wibowo, "Cation exchange in metal-organic frameworks (MOFs): The hard-soft acid-base (HSAB) principle appraisal".

⁵⁰ Kekulé, "Sur la constitution des substances aromatiques".

inusual⁵¹. Aunque inicialmente el término estaba asociado al olor característico de estas moléculas, su definición moderna se centra en la estabilidad y las propiedades electrónicas de sistemas cíclicos conjugados.

Existen diversos criterios para cuantificar la aromaticidad, incluyendo enfoques energéticos, geométricos, magnéticos y de reactividad. De acuerdo con López y colaboradores⁵², los métodos computacionales que evalúan propiedades electrónicas, densidad electrónica, características geométricas y magnéticas han sido ampliamente utilizados para estudiar esta propiedad. Sin embargo, la aromaticidad no puede medirse directamente, ya que carece de un operador hermítico definido dentro del marco de la mecánica cuántica⁵³. Por ello, se emplean aproximaciones teóricas y experimentales indirectas. En este sentido, un operador hermítico representa propiedades observables del sistema como la energía o el momento, cuyos valores propios corresponden a resultados medibles.

Algunos de los métodos con los que se puede cuantificar la aromaticidad son:

Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo (NICS por sus siglas en inglés): Este método fue propuesto por Schleyer en 1996⁵⁴. Con este se analizan las corrientes de densidad electrónica inducidas por un campo magnético externo en el anillo y se calcula el apantallamiento en un punto (núcleo) virtual del espacio, es decir, se calcula el efecto del campo magnético opuesto que generan los electrones en ese punto.

El núcleo virtual se puede ubicar en el plano del anillo, NICS(0), o a 1 Å (ángstrom) de distancia por encima o por debajo del plano, NICS(1) (Figura 20). El posicionamiento a diferentes distancias del plano se debe a que los electrones σ interfieren en la medición y estos no se relacionan con la aromaticidad.

⁵¹ Ciesielski et al., "Are Thermodynamic and Kinetic Stabilities Correlated? A Topological Index of Reactivity toward Electrophiles Used as a Criterion of Aromaticity of Polycyclic Benzenoid Hydrocarbons".

⁵² López y Faza, "2 - Overview of the computational methods to assess aromaticity".

⁵³ Roy y Chattaraj, "9 - Conceptual density functional theory and aromaticity".

⁵⁴ Schleyer et al., "Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe."

Adicionalmente, esta metodología se ha utilizado para medir el blindaje magnético a lo largo del eje perpendicular al plano del anillo. Este se conoce como NICS(r) $_{zz}$ donde r representa la distancia a la que se coloca el núcleo virtual sobre el eje z y zz indica la componente del tensor de apantallamiento en dicha dirección perpendicular. Este componente es más sensible y reduce aún más las contribuciones de los electrones σ .

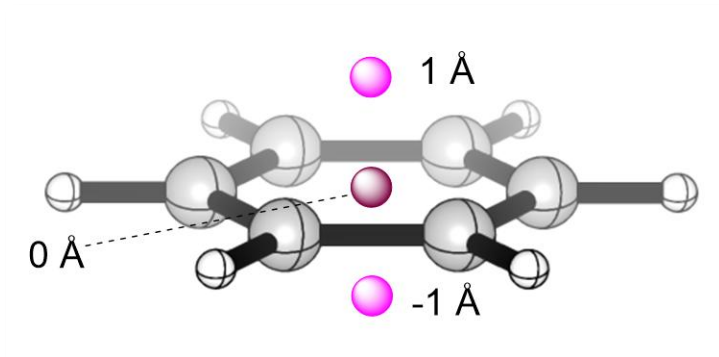


Figura 20.- Núcleos virtuales para el benceno

En un estudio realizado por Álvarez y Ruíz⁵⁵ se construyó una base de datos de moléculas aromáticas y sus valores de NICS, concluyendo que NICS(1) $_{zz}$ da resultados más fiables que los demás. En este sentido, los resultados pueden ser obtenidos directamente a partir de cálculos de estructura electrónica donde valores más negativos indican una mayor aromaticidad.

Modelo del Oscilador Armónico para la Aromaticidad (HOMA por sus siglas en inglés): Introducido por Kruszewski y Krygowski⁵⁶. El modelo HOMA se basa en la premisa de que la energía del oscilador armónico, asociada a la extensión o compresión de un enlace, se determina por las constantes de fuerza y a su vez

⁵⁵ Alvarez-Ramírez y Ruiz-Morales, "Database of Nuclear Independent Chemical Shifts (NICS) versus NICSZZ of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)".

⁵⁶ Kruszewski y Krygowski, "Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model".

tienen dependencia de las longitudes de enlace⁵⁷. La ecuación con la que se determina es:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_{opt})^2 \quad (3.14)$$

Donde n es el número de enlaces, $R_i = 1.397 \text{ \AA}$ es una constante empírica de normalización, y $\alpha = 98.89$ es una constante que refleja la energía necesaria para alargar o acortar un enlace de simple a doble o viceversa. Estos son valores experimentales para el benceno, y se usa como referencia para evaluar la aromaticidad de otras moléculas.

Para este modelo, valores cercanos a 1 indican fuerte aromaticidad, mientras que próximos a 0 o negativos corresponden a sistemas no aromáticos o antiaromáticos.

3.2.5 Teoría Convencional del Estado de Transición

El análisis del mecanismo de reacción es fundamental para predecir el comportamiento de sistemas químicos específicos. Este análisis se lleva a cabo mediante el uso de la coordenada de reacción, con la cual se visualizan los cambios termodinámicos, cinéticos y geométricos que ocurren durante el proceso de reacción⁵⁸. Así, la coordenada de reacción describe el trayecto energético desde los reactivos hasta los productos, pasando por las etapas críticas que determinan la viabilidad de la reacción.

Dentro de la coordenada de reacción, el estado de transición (TS) representa un punto de máxima energía. Este punto marca el límite entre los reactivos y los productos, definiendo el momento en el que el sistema químico alcanza el complejo activado. Este complejo es una estructura transitoria que combina propiedades electrónicas y estructurales tanto de los reactivos, como de los productos. En la

⁵⁷ Szatyłowicz, Wieczorkiewicz, y Krygowski, “3 - Molecular geometry as a source of electronic structure of π -electron systems and their physicochemical properties”.

⁵⁸ Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*.

Figura 21 se ilustran dos estados de transición asociados a las barreras energéticas que deben superarse para la formación de productos.

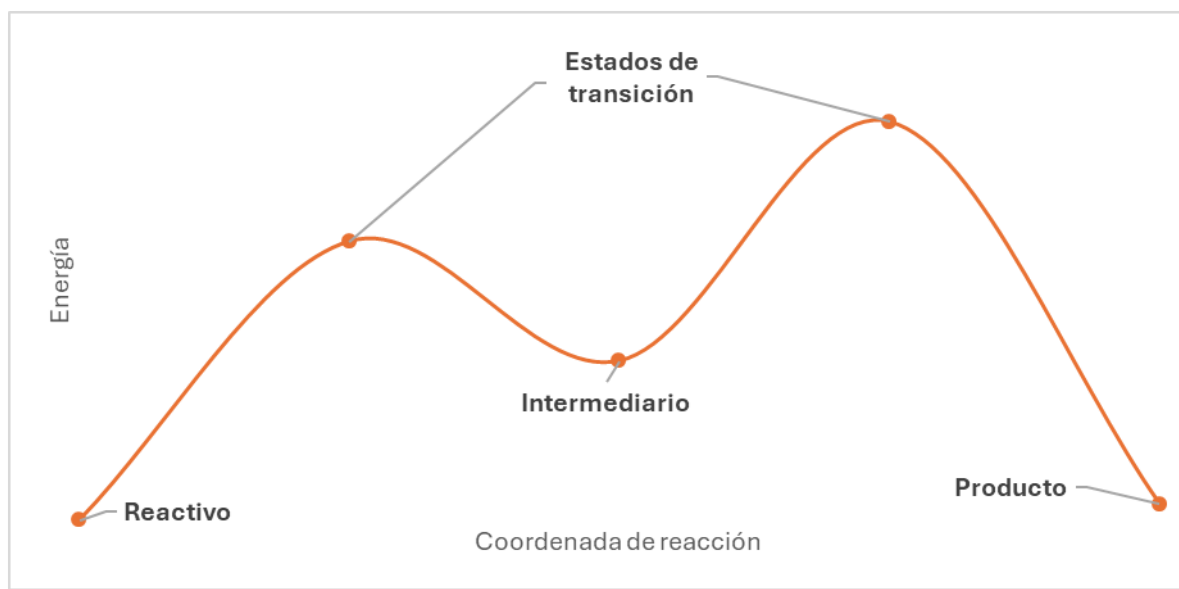


Figura 21.- Estados de transición en coordenada de reacción

En este sentido, la energía de activación se define como la diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición. Esta energía es crucial para determinar la velocidad de la reacción, ya que representa la cantidad mínima de energía necesaria para que los reactivos se transformen en productos⁵⁹.

La Teoría Convencional del Estado de Transición (CTST, por sus siglas en inglés), propuesta por Henry Eyring,⁶⁰ M.G. Evans y Polanyi⁶¹ en 1935, establece una serie de postulados que describen el comportamiento molecular en el estado de transición⁶². Estos son:

⁵⁹ Gordon, *Cinética Química*.

⁶⁰ Eyring, "The Activated Complex in Chemical Reactions".

⁶¹ Evans y Polanyi, "Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution".

⁶² Laidler, *Chemical Kinetics*.

- Irreversibilidad del estado de transición: Los sistemas moleculares que alcanzan la barrera de activación en dirección a los productos no retroceden para formar nuevamente los reactivos.
- Distribución de energía: Las moléculas reactivas siguen la distribución de Maxwell-Boltzmann. Esta describe cómo se distribuyen las energías de las partículas en un gas en equilibrio térmico.
- Separación del movimiento: El movimiento del sistema puede descomponerse en componentes, aislando el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción del resto de los movimientos asociados al estado de transición.
- Tratamiento clásico del movimiento: En la reacción se ignoran los efectos cuánticos y se modela en términos del movimiento clásico a través de la barrera de energía de activación. Esto implica que la energía de las moléculas se comporta de manera continua y determinista conforme a las leyes de la física clásica.

3.2.6 Propiedades termodinámicas y cinéticas

El análisis del perfil energético de una reacción permite determinar propiedades cinéticas y termodinámicas fundamentales, como la energía de activación (E_a), la energía de Gibbs estándar (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°), y la entropía estándar (ΔS°), así como sus análogos relacionados con el estado de transición $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ y $\Delta S^\ddagger$ ⁶³.

Los parámetros termodinámicos ΔG° , ΔH° y ΔS° son cruciales para comprender el equilibrio y la espontaneidad de una reacción:

ΔG° : Indica si una reacción es espontánea. Si $\Delta G^\circ < 0$, la reacción es espontánea; si $\Delta G^\circ > 0$, no lo es.

⁶³ Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*.

ΔH° : Proporciona información sobre el flujo energético. Una reacción exotérmica libera energía ($\Delta H^\circ < 0$), mientras que una endotérmica requiere energía ($\Delta H^\circ > 0$).

ΔS° : Refleja los cambios en el desorden molecular. Un aumento en el desorden ($\Delta S^\circ > 0$) sugiere mayor dispersión de energía, mientras que un valor negativo implica lo contrario.

Por su parte, para los parámetros relacionados con el estado de transición:

$\Delta G^\ddagger$: Representa la barrera energética que deben superar los reactivos para convertirse en productos. Un valor más bajo de $\Delta G^\ddagger$ se traduce en una reacción más rápida.

$\Delta H^\ddagger$: Valores altos indican una ruptura significativa de enlaces en el estado de transición, mientras que valores bajos sugieren que la ruptura de enlaces es mínima.

$\Delta S^\ddagger$: Un valor positivo refleja mayor desorden en el estado de transición en comparación con los reactivos, mientras que un valor negativo implica una pérdida de grados de libertad (traslacionales, rotacionales o vibracionales)⁶⁴. Esto último suele ocurrir cuando los reactivos requieren una orientación precisa o cuando se forman complejos activados rígidos.

Adicionalmente, de acuerdo con las contribuciones energéticas en el estado de transición, las reacciones pueden ser determinadas por control entálpico o entrópico. El primer tipo ocurre cuando $\Delta H^\ddagger$ contribuye más a $\Delta G^\ddagger$, mientras que el segundo se da cuando $T\Delta S^\ddagger$ contribuye más a $\Delta G^\ddagger$ ⁶⁵.

3.2.7 Postulado de Hammond

El Postulado de Hammond proporciona una herramienta conceptual para relacionar la estructura (geometría) del estado de transición con la energía relativa de los

⁶⁴ Arnaut, *Chemical Kinetics*.

⁶⁵ Anslyn y Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*.

reactivos y productos. Este principio establece que, si dos estados de una reacción tienen energías similares y ocurren consecutivamente, la conversión entre ellos requerirá solo una pequeña reorganización de la estructura molecular. En términos prácticos, las reacciones exotérmicas tienen estados de transición cuyas geometrías se asemejan más a reactivos, mientras que los de las reacciones endotérmicas se asemejan a productos⁶⁶. Este postulado es particularmente útil para interpretar las características estructurales del estado de transición y su relación con reactivos y productos.

Las figuras 22 y 23 muestran estados de transición que se relacionan con reactivos y productos, respectivamente. Los primeros se conocen como estados de transición tempranos y los segundos como estados de transición tardíos.

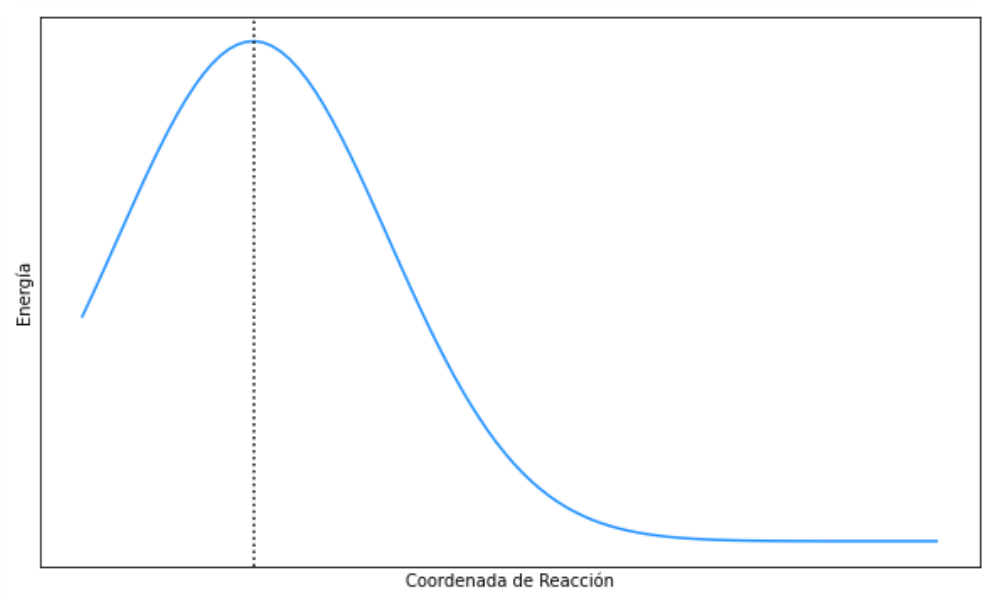


Figura 22.- Estado de transición similar a reactivos

⁶⁶ Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*.

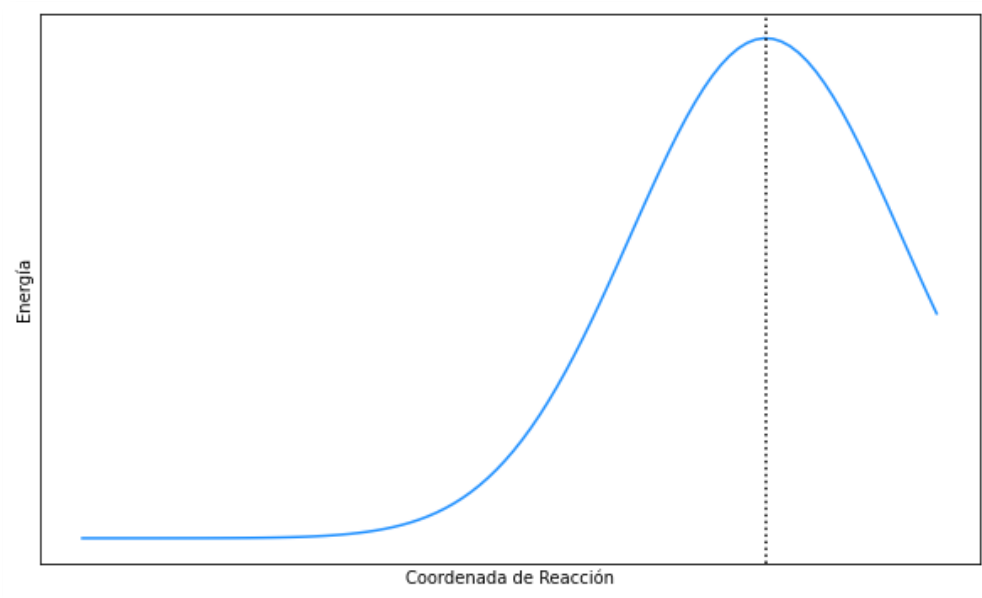


Figura 23.- Estado de transición similar a productos

Capítulo 4 – Marco metodológico

4.1 Metodología

Para estudiar la reactividad química de los PAHs, se seleccionó un conjunto de estructuras completamente bencenoides, es decir, constituidas exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno. Estas estructuras contienen regiones bahía, en las que se lleva a cabo la cicloadición Diels-Alder y la subsecuente extensión π -anulativa.

En este estudio, los PAHs se consideraron como dienos debido a que las regiones bahía son ricas en electrones. Como dienófilos se seleccionaron el acetileno (C_2H_2), por ser el dienófilo más simple, y la N-fenilmaleimida ($C_{10}H_7NO_2$), debido a su grupo electroattractor que mejora la reactividad. Las estructuras utilizadas se presentan en las Tablas 1 (dienófilos) y 2 (dienes).

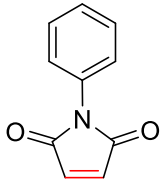

N-fenilmaleimida
$H-C \equiv C-H$
Acetileno

Tabla 1.- Dienófilos

1,1'-bifenilo	Fenantreno	Benzo[<i>l</i>]fenantreno
dihidrobenzopireno	Benzo[<i>ghi</i>]perileno	Bisanteno
Dibenzo[<i>bc,ef</i>]coroneno	Dibenzo[<i>hi,st</i>]ovaleno	Benz[4,10]antra[2,1,9,8,7- [pqrst]nafto[2',1',8',7':4,5,6]n aftaceno[2,1,12,11,10,9- defghijk]pentaceno (9Cl)
Antra[8',9',1',2':3,4,10,5]antra[2,1,9,8-stuva]ovaleno (9Cl)	Antra[2',1',9',8',7':4,5,6,7]naftaceno[1,12,11,10-rstuva]ovaleno (9Cl, ACI)	Antra[2',1',9',8',7':4,5,6,7]naftaceno[2,1,12,11,10,9-defghijk]naftaceno[2,1,12,11,10,9-opqrstuv]pentaceno (9Cl, ACI)

Tabla 2.- Dienos (color rojo representa el sitio donde se lleva a cabo la reacción)

Una vez seleccionados los dienos y dienófilos, se propuso un mecanismo de reacción para las cicloadiciones Diels-Alder con extensión π -anulativa llevadas a

cabo de manera *exo*. El mecanismo se estructuró en las siguientes etapas: 1) Reactivos, 2) estado de transición, 3) cicloaducto, 4) deshidrogenación de cicloaducto (extensión π -anulativa) y 5) producto.

En las reacciones con acetileno se presentan cuatro etapas, mientras que en las reacciones con N-fenilmaleimida cinco, debido a que estas presentan dos posibles rutas de deshidrogenación: una que deshidrogena al dieno y otra que deshidrogena al dienófilo. La Figura 24 ilustra un ejemplo de la reacción del bifenilo con ambos dienófilos.

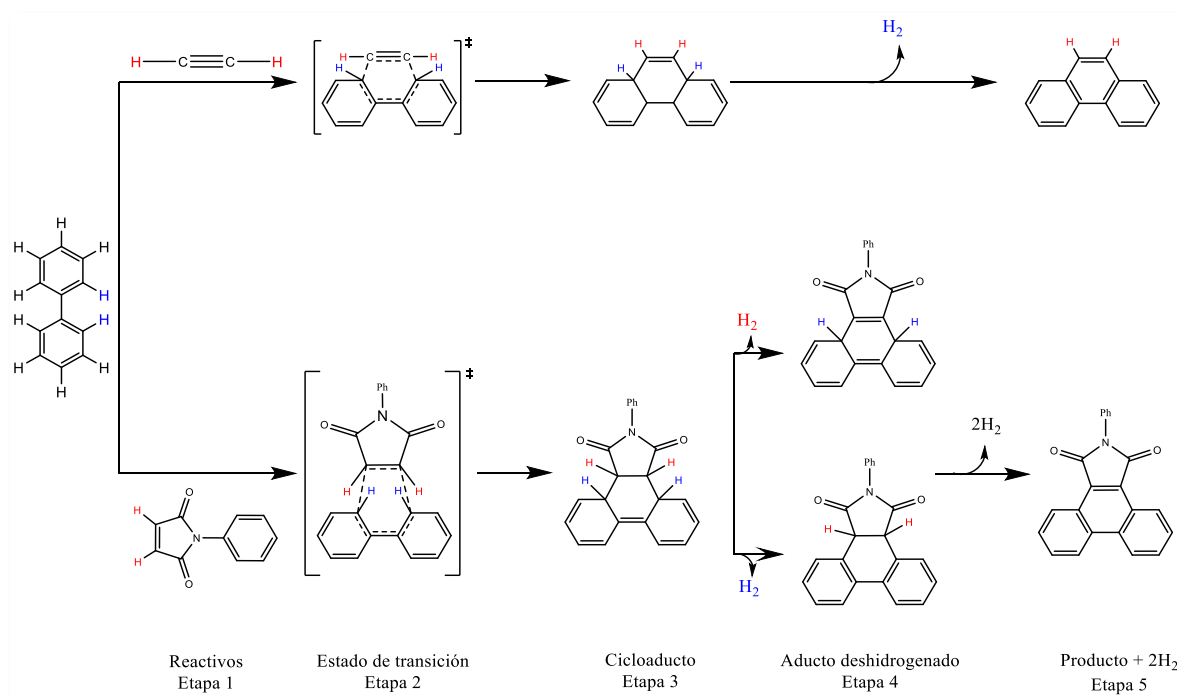


Figura 24.- Rutas de reacción de Diels-Alder de bifenilo con acetileno y de bifenilo con N-fenilmaleimida

Posterior a la selección del conjunto de PAHs y al establecimiento del mecanismo de reacción, se llevaron a cabo cálculos de estructura electrónica en fase gaseosa utilizando el software Gaussian 09, ejecutados en el clúster de supercómputo Yoltla de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM).

Para obtener los parámetros de interés, se realizó una primera optimización con el semiempírico AM1 de los reactivos neutros (N electrones), aniónicos (N+1 electrones) y catiónicos (N-1 electrones) (Figura 25), tanto verticales (con la especie

neutra optimizada y las especies cargadas sin optimizar) como adiabáticas (con todas las especies optimizadas). Asimismo, se optimizaron las etapas propuestas en el mecanismo de reacción.

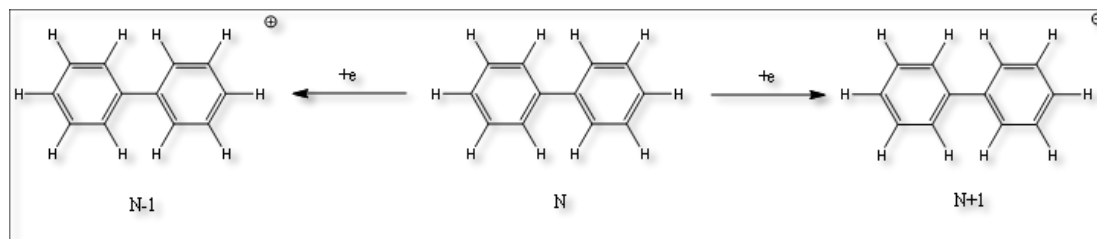


Figura 25.- Especie catiónica (N-1 electrones); neutra (N electrones) y aniónica (N+1 electrones)

Posteriormente, se refinaron estos cálculos con los niveles de teoría B3LYP/6-31G(d), M06-2X/6-31G(d) y wB97XD/6-31G(d). Los cálculos de los reactivos neutros y cargados se utilizaron para determinar propiedades globales. Por su parte, los cálculos de las etapas del mecanismo de reacción nos permitieron determinar las propiedades cinéticas y termodinámicas. La función de base gaussiana doble z 6-31G(d) ha demostrado previamente en la literatura que describe adecuadamente las reacciones Diels-Alder, tanto en configuraciones *endo* como *exo*⁶⁷.

Por su parte, se realizaron cálculos vibracionales para confirmar la existencia del estado de transición mediante la identificación de una única frecuencia imaginaria negativa la cual se obtiene mediante el cálculo del Hessiano (segundas derivadas de la energía con respecto a las coordenadas nucleares). Además, se calcularon las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC por sus siglas en inglés) para corroborar la conexión entre reactivos, estado de transición y productos.

Para evaluar la aromaticidad, se calcularon los índices de aromaticidad NICS(0), NICS(0)zz, NICS(1) y NICS(1)zz y HOMA en las regiones bifenílicas (Figura 26). Esto se realizó para determinar el comportamiento de este parámetro conforme

⁶⁷ Loco et al., "Efficient and Accurate Description of Diels-Alder Reactions Using Density Functional Theory".

cambia el número de anillos. Para este análisis, se hizo uso del software py.Aroma⁶⁸.

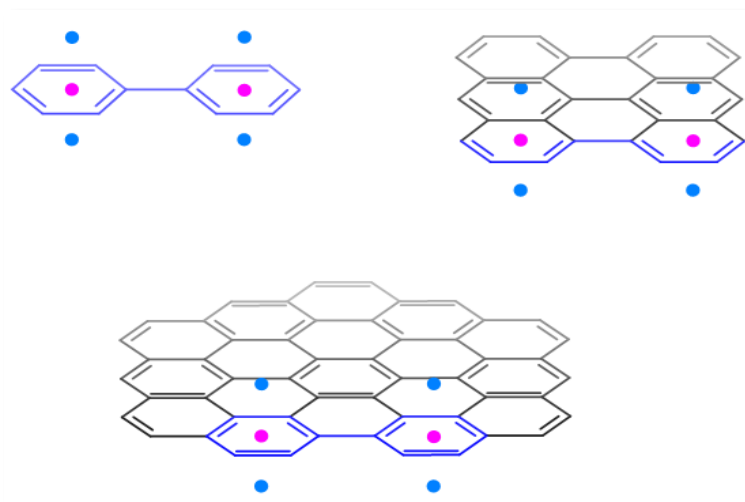


Figura 26.- Aromaticidad en región bifenílica (anillos en color azul) a 1 Å (punto azul) y en el plano (punto rosa)

Se realizaron cálculos para determinar los índices de reactividad global, propiedades cinéticas y termodinámicas, así como parámetros de aromaticidad, utilizando tres niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d), M06-2X/6-31G(d) y ω B97XD/6-31G(d). Este enfoque permitió evaluar las diferencias entre los niveles de cálculo y su impacto en los resultados. A partir de los parámetros obtenidos, se construyó una base de datos para organizar y analizar sistemáticamente las propiedades e identificar tendencias y correlaciones relevantes. Estos resultados se encuentran al final de este documento en la sección del apéndice.

Los resultados se interpretaron desde los enfoques del Principio de Ácidos y Bases Duras y Blandas, el cual permitió predecir la estabilidad de las interacciones electrónicas de los reactivos. Así mismo, con el análisis de la coordenada de reacción y la Teoría Convencional del Estado de Transición, se obtuvo información detallada sobre las propiedades cinéticas y termodinámicas del sistema.

⁶⁸ Wang, “py.Aroma”.

4.2 Justificación

Los PAHs han despertado un creciente interés debido a sus propiedades excepcionales que los posicionan como moléculas clave en campos como la medicina, el medio ambiente, la astroquímica y el desarrollo de materiales avanzados.

En esta última área, su versatilidad y estabilidad estructural les otorgan un papel fundamental en el diseño de nuevos materiales con aplicaciones en dispositivos de alto rendimiento.

En este contexto, las reacciones de cicloadición Diels-Alder con APEX en las regiones bahía de los PAHs ha emergido como una estrategia innovadora para la síntesis controlada de materiales con propiedades mejoradas. La técnica de APEX es particularmente prometedora, ya que permite una expansión estructural sin la necesidad de prefuncionalización. Esto es especialmente útil para la creación de nanografenos y otros materiales con sistemas conjugados.

El principal desafío en esta área radica en identificar las condiciones que favorezcan las reacciones de cicloadición Diels-Alder en los PAHs, de manera que se maximice la eficiencia energética en la creación de materiales de interés.

Esta tesis busca abordar estos desafíos, analizando parámetros de reactividad, propiedades cinéticas y termodinámicas, con el fin de describir e identificar los factores clave que influyen en la reactividad de estas reacciones y cómo estas evolucionan conforme se modifica la cantidad de anillos en los PAHs.

4.3 Hipótesis

La extensión π -anulativa en las regiones bahía de los PAHs a partir de reacciones Diels-Alder está influenciada por el número de anillos en el sistema.

4.4 Objetivos

4.4.1 Objetivo general:

- Analizar la extensión π -anulativa en las regiones bahía de un conjunto de PAHs a partir de reacciones de cicloadición Diels-Alder.

4.4.2 Objetivos particulares:

- Analizar las propiedades de reactividad, aromaticidad, y parámetros cinéticos y termodinámicos en función del crecimiento del número de anillos.
- Comparar estos resultados con estudios previos en la literatura.
- Crear una biblioteca de datos que sea de utilidad para futuras investigaciones.

Capítulo 5 – Resultados y discusión

5.1 Validación de metodología

En este estudio se llevaron a cabo cálculos de estructura electrónica utilizando tres niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d), M06-2X/6-31G(d) y ω B97XD/6-31G(d), con el objetivo de analizar las diferencias energéticas y los comportamientos de los sistemas estudiados con cada nivel de teoría. Los resultados muestran tendencias consistentes entre los tres niveles.

En el Gráfico 1 se muestran los resultados para el potencial de ionización adiabático de dienos y dienófilos, mismos que son consistentes con los tres niveles de teoría.

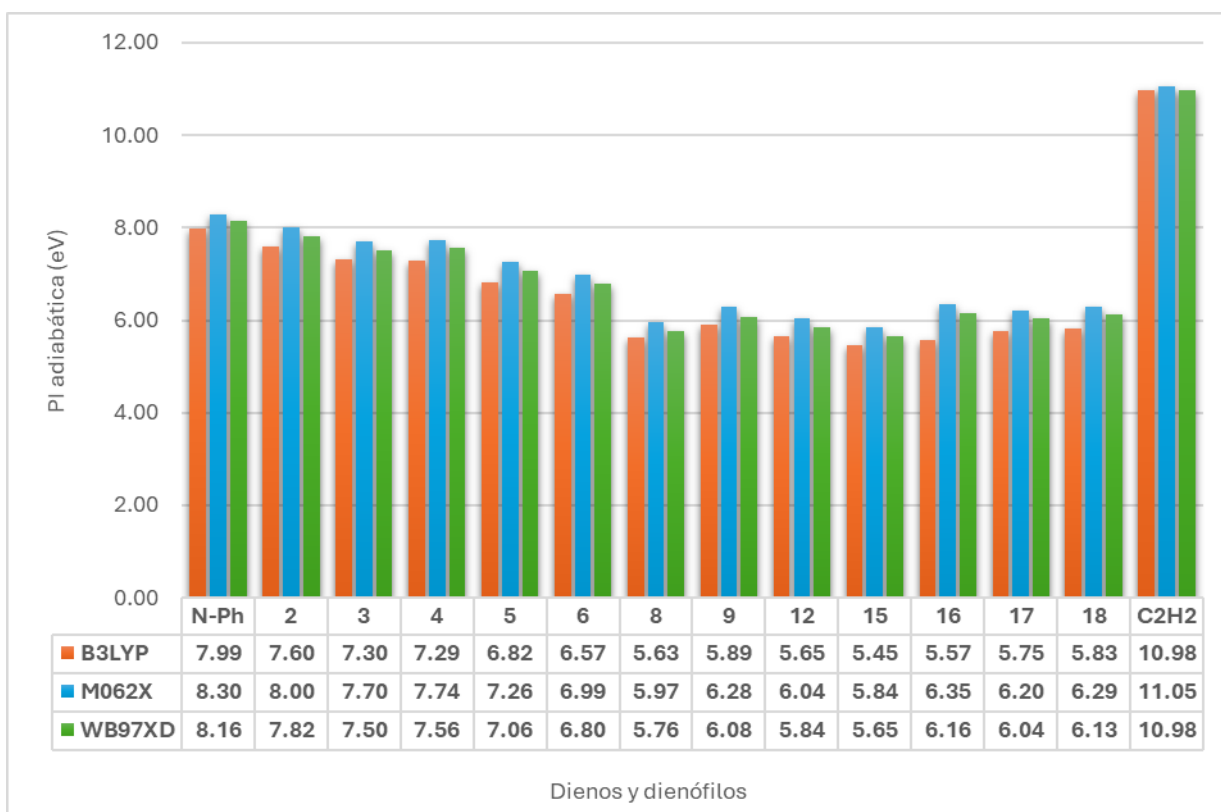


Gráfico 1.- Comparación de niveles de teoría para Potencial de Ionización Adiabático de dienos y dienófilos en eV (Tablas 1 y 2 muestran las estructuras de los dienos y dienófilos).

Para validar el nivel de teoría más adecuado se compararon los potenciales de ionización adiabáticos obtenidos en este estudio con los valores experimentales reportados en el Libro Web de Química del Instituto Nacional de Normas y

Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés)⁶⁹ (Tabla 3). Entre los niveles de teoría, M06-2X/6-31G(d) mostró el mejor ajuste. Debido a esto, por simplicidad, la discusión de los resultados se hará con dicho funcional. Los resultados obtenidos con todos los funcionales se encuentran en la última sección de este documento en el apartado del apéndice.

Potencial de Ionización				
Especie	B3LYP / 6-31G(d)	M062X / 6-31G(d)	WB97XD / 6-31G(d)	NIST ⁷⁰ (Experimentales)
N-fenilmaleimida	7.99	8.30	8.16	SDR*
Acetileno	10.98	11.05	10.98	11.400 ± 0.002
2 anillos	7.60	8.00	7.82	8.16 ± 0.13
3 anillos	7.30	7.70	7.50	7.891 ± 0.001
4 anillos	7.29	7.74	7.56	7.87 ± 0.02
5 anillos	6.82	7.26	7.06	7.43 ± 0.04 ⁷¹
6 anillos	6.57	6.99	6.80	7.17 ± 0.02
8 anillos	5.63	5.97	5.76	6.3 ⁷²
9 anillos	5.89	6.28	6.08	6.5 ⁶⁹
12 anillos	5.65	6.04	5.84	SDR
15 anillos	5.45	5.84	5.65	SDR
16 anillos	5.57	6.35	6.16	SDR
17 anillos	5.75	6.20	6.04	SDR
18 anillos	5.83	6.29	6.14	SDR

Tabla 3.- Comparación de Potenciales de Ionización Adiabáticos experimentales en eV.

*SDR = Sin Dato de Referencia.

⁶⁹ "Ionization Energy Evaluations," *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology, última actualización en 2023, <https://webbook.nist.gov/chemistry/ie-ser/>.

⁷⁰ "Ionization Energy Evaluations," *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology, última actualización en 2023, <https://webbook.nist.gov/chemistry/ie-ser/>.

⁷¹ R. Boschi, E. Clar, y W. Schmidt, "Photoelectron Spectra of Polynuclear Aromatics. III. The Effect of Nonplanarity in Sterically Overcrowded Aromatic Hydrocarbons,"

⁷² E. Clar y W. Schmidt, "Correlations Between Photoelectron and Ultraviolet Absorption Spectra of Polycyclic Hydrocarbons: The Perylene, Coronene and Bisanthene Series,"

5.2 Especies no interactuantes

5.2.1 Propiedades Globales

Los cálculos de estructura electrónica realizados para evaluar los índices de reactividad global de los PAHs han revelado tendencias complejas y dependientes de la disposición y el número de anillos aromáticos que conforman sus estructuras.

Como se ilustra en el gráfico 2, el potencial de ionización, I , tiende a disminuir desde 2 hasta 8 anillos. El comportamiento sugiere que los PAHs más grandes requieren menor energía para extraer un electrón, lo cual puede estar asociado con la mayor deslocalización electrónica en sistemas más grandes. Sin embargo, para estructuras con más de 8 anillos, la tendencia es menos uniforme, presentando fluctuaciones que podrían estar relacionadas con configuraciones estructurales específicas.

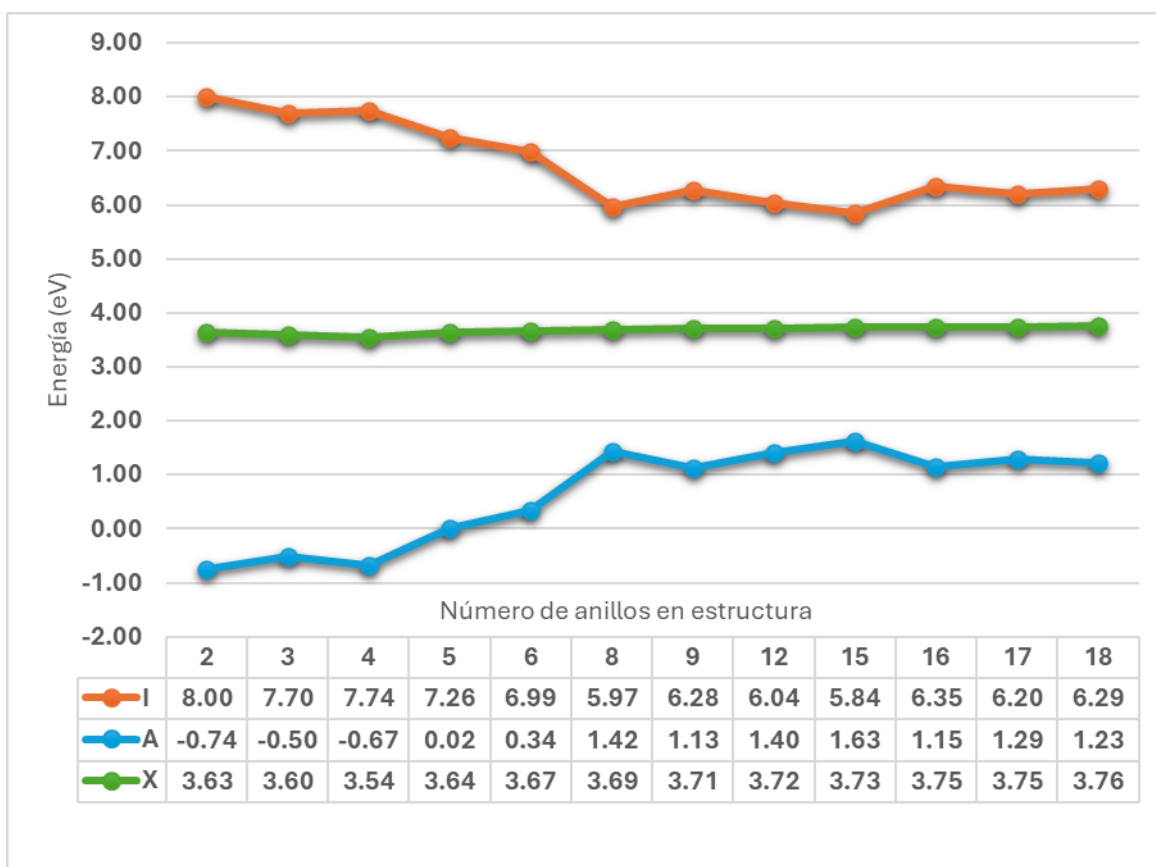


Gráfico 2.- Evolución de índices de reactividad (I , A , X) en eV.

Por otro lado, la afinidad electrónica, A , muestra un incremento progresivo hasta los 8 anillos y nuevamente fluctuaciones posteriores a esta estructura. La tendencia indica una mayor capacidad de las moléculas más grandes para aceptar electrones.

En cuanto a la electronegatividad, X , se observa una tendencia general a mantenerse constante en función del número de anillos, aunque con un ligero incremento a medida que la estructura se hace más grande. Esto sugiere que, aunque la capacidad para atraer electrones no varía drásticamente, las estructuras más grandes son más electronegativas.

Por su parte, los cálculos indican que la dureza, η , tiende a disminuir desde 2 hasta 8 anillos, con variaciones observadas más allá de este punto. Este descenso refleja una mayor facilidad para la deformación electrónica en moléculas más grandes. Por el contrario, la blandura, S , aumenta con el número de anillos, lo que está en línea con la disminución de la dureza. La electrofilia, ω , exhibe una tendencia al alza, indicando que los PAHs más grandes tienen un carácter más electrófilo.

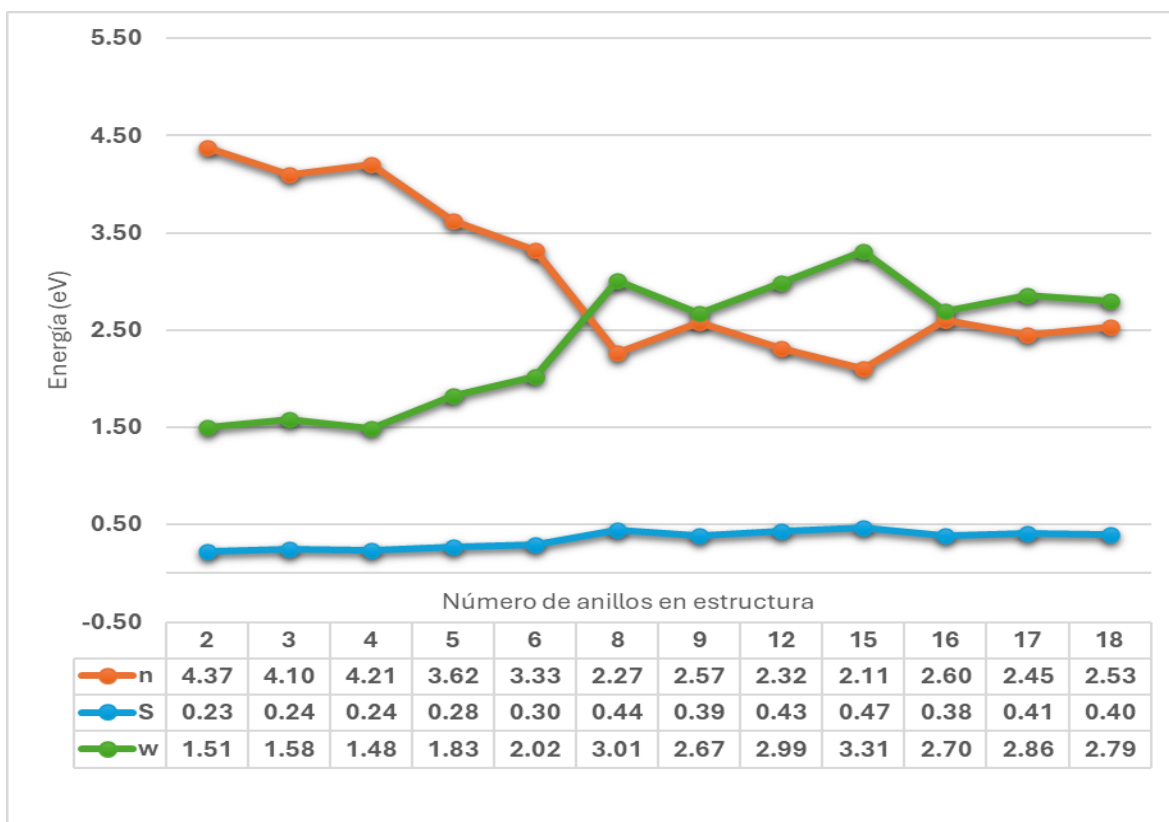


Gráfico 3.- Evolución de índices de reactividad global (η , S , ω) en eV.

En este contexto, el principio HSAB se utilizó como marco teórico para evaluar la afinidad entre los PAHs y los dienófilos estudiados. Los cálculos muestran que las durezas químicas de los PAHs son más similares a las de la N-fenilmaleimida en comparación con el acetileno (Gráfico 4). De acuerdo con el principio HSAB, que establece que los ácidos duros interactúan preferentemente con bases duras, mientras que los ácidos blandos forman interacciones más estables con bases blandas, esto sugiere que los PAHs reaccionarán con mayor facilidad con la N-fenilmaleimida.

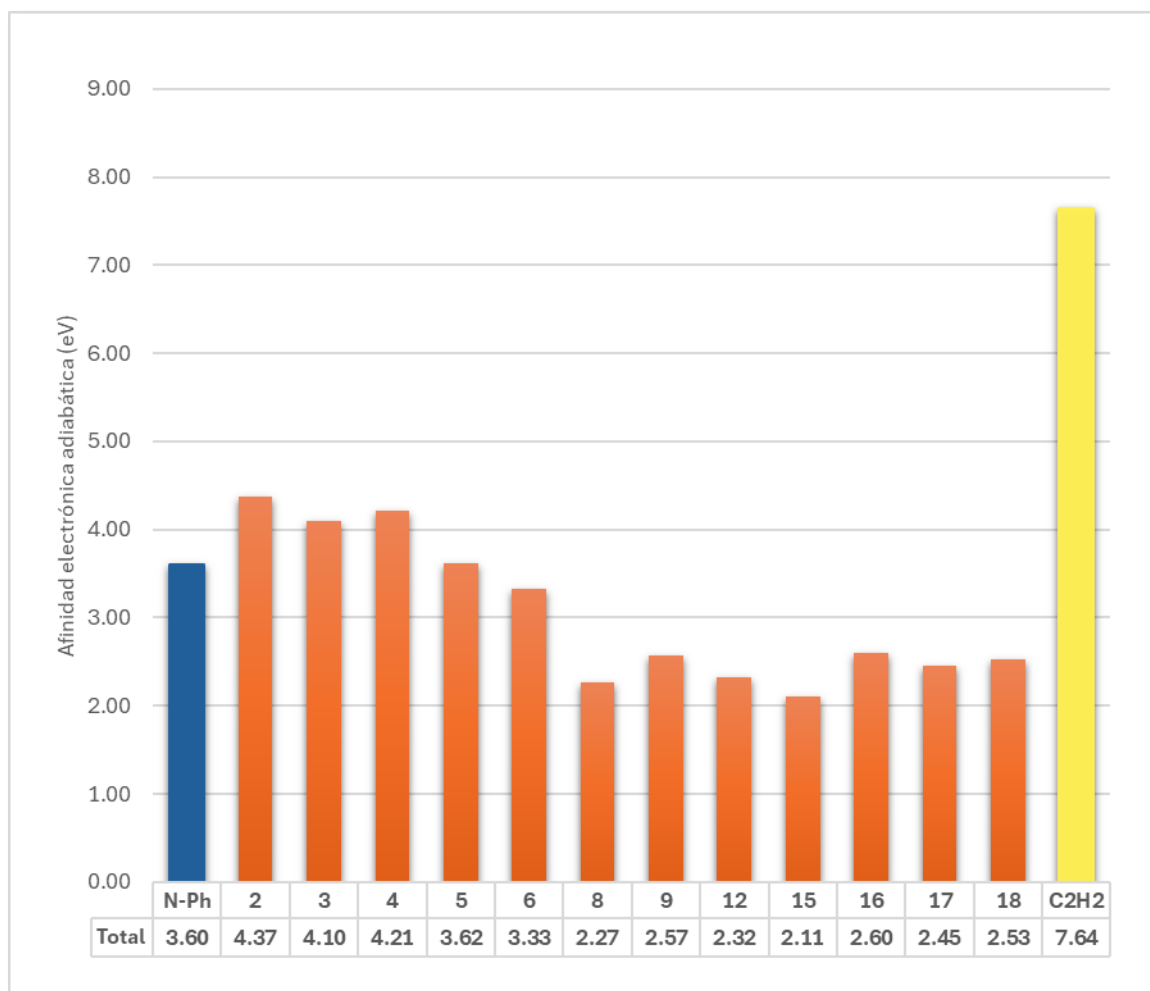


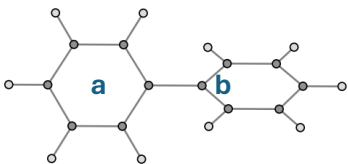
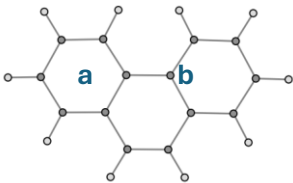
Gráfico 4.- Comparación de durezas entre dienos y dienófilos en eV.

5.2.2 Aromaticidad

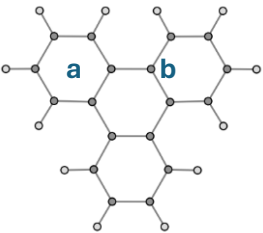
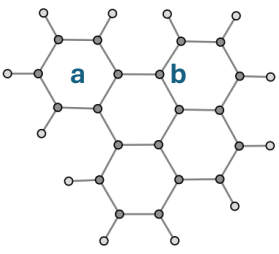
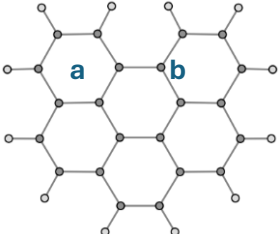
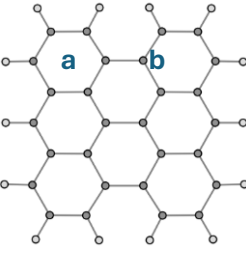
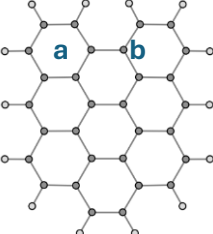
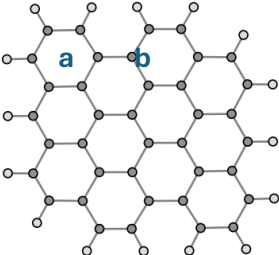
En esta sección, se presentan los resultados correspondientes a los índices NICS(1)zz y HOMA. Los valores corresponden a los dos anillos de la región

bifenílica que forman la región bahía de los PAHs como reactivos⁷³. El análisis se centra en evaluar la evolución y el comportamiento de la aromaticidad de esta región en función del número de anillos que integran la estructura molecular. Los valores para la aromaticidad fueron determinados de acuerdo con lo mencionado en el capítulo 3 en el apartado de aromaticidad (Página 25 y 26), es decir, para NICS, los anillos más aromáticos tienen valores más negativos, mientras que para HOMA, los anillos más aromáticos son aquellos con valores más cercanos a la unidad.

Los resultados se presentan en la Tabla 4, que muestra los valores de aromaticidad para los lados izquierdo (a), derecho (b) y el promedio de ambos. En las estructuras simétricas, los valores de los anillos izquierdo y derecho son prácticamente iguales, mientras que en las estructuras asimétricas (estructuras de 5, 12 y 16 anillos) se observan diferencias. Además, se encontró que la aromaticidad está significativamente influenciada por los anillos cercanos adicionales (estructuras de 5 y 12 anillos), pero no por aquellos más alejados, como en el caso de la estructura de 16 anillos.

2 anillos				3 anillos			
							
NICS(1)zz	-24.80	-24.80	-24.80	NICS(1)zz	-30.20	-30.20	-30.20
HOMA	.99	.99	.99	HOMA	.89	.89	.89
	Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho		Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho

⁷³ Como se muestra en Figura 24 de metodología en la página 36.

4 anillos				5 anillos			
							
NICS(1)zz	-27.63	-27.65	-27.63	NICS(1)zz	-26.86	-30.23	-33.63
HOMA	.93	.93	.93	HOMA	.93	.91	.90
	Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho		Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho
6 anillos				8 anillos			
							
NICS(1)zz	-32.46	-32.45	-32.45	NICS(1)zz	-20.26	-20.26	-20.25
HOMA	.89	.89	.89	HOMA	.69	.69	.69
	Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho		Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho
9 anillos				12 anillos			
							
NICS(1)zz	-30.12	-30.12	-30.12	NICS(1)zz	-29.40	-31.42	-33.44
HOMA	.81	.81	.81	HOMA	.82	.84	.87
	Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho		Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho

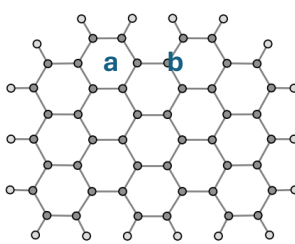
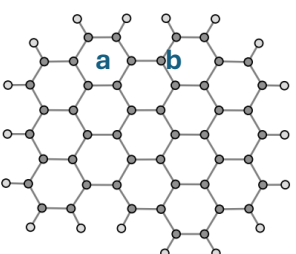
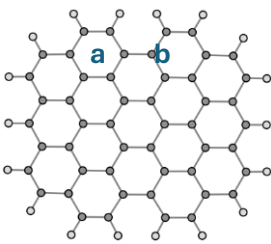
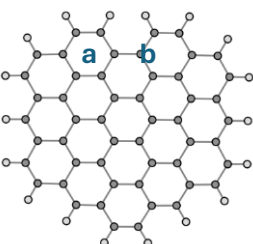
15 anillos				16 anillos			
							
NICS(1)zz	-32.93	-32.92	-32.92	NICS(1)zz	-35.02	-35.09	-35.17
HOMA	.87	.87	.87	HOMA	.86	.86	.86
	Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho		Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho
17 anillos				18 anillos			
							
NICS(1)zz	-36.34	-36.34	-36.34	NICS(1)zz	-36.33	-36.31	-36.29
HOMA	.84	.84	.84	HOMA	.82	.82	.82
	Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho		Anillo izquierdo	Promedio	Anillo derecho

Tabla 4.- Estructuras estudiadas y valores de aromaticidad de NICS y HOMA en región bifenílica.

En el Gráfico 5 se presentan los valores promedio de NICS(1)zz obtenidos para la región bifenílica de las estructuras seleccionadas. Los resultados muestran que, en términos generales, la aromaticidad aumenta progresivamente desde la estructura de 2 hasta la de 6 anillos. Sin embargo, en la estructura de 8 anillos se observa una disminución significativa en la aromaticidad, seguida de una tendencia al incremento en estructuras con un mayor número de anillos. Destaca que la estructura de 8 anillos exhibe una región bifenílica con una aromaticidad

considerablemente menor en comparación con el resto de las estructuras analizadas.

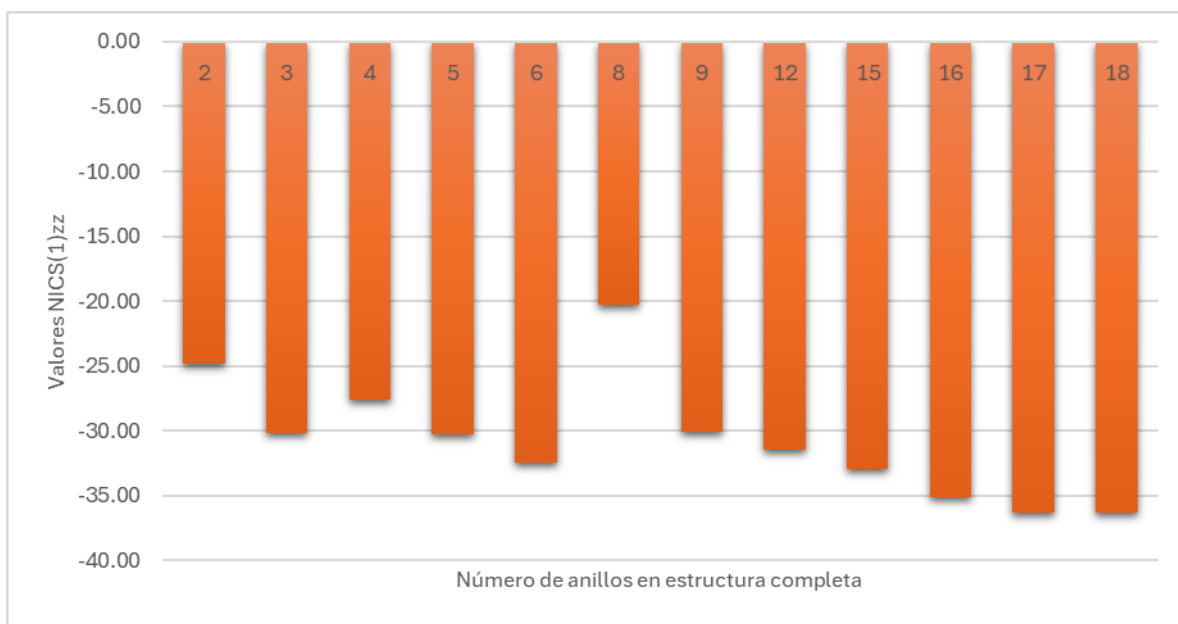


Gráfico 5.- Evolución de NICS(1)zz en región bifenólica

El orden de aromaticidad de mayor a menor para el criterio de NICS(1)zz es:

$$17 > 18 > 16 > 15 > 6 > 12 > 5 > 3 > 9 > 4 > 2 > 8.$$

Por su parte, el índice HOMA (Gráfico 6) muestra que la aromaticidad de la región bahía en los PAHs estudiados es generalmente alta y estable, independientemente del número total de anillos en la estructura.

Los valores elevados de HOMA, cercanos a 1, indican una alta regularidad electrónica y, por ende, mayor aromaticidad. En contraste, valores más bajos reflejan una menor homogeneidad de los enlaces.

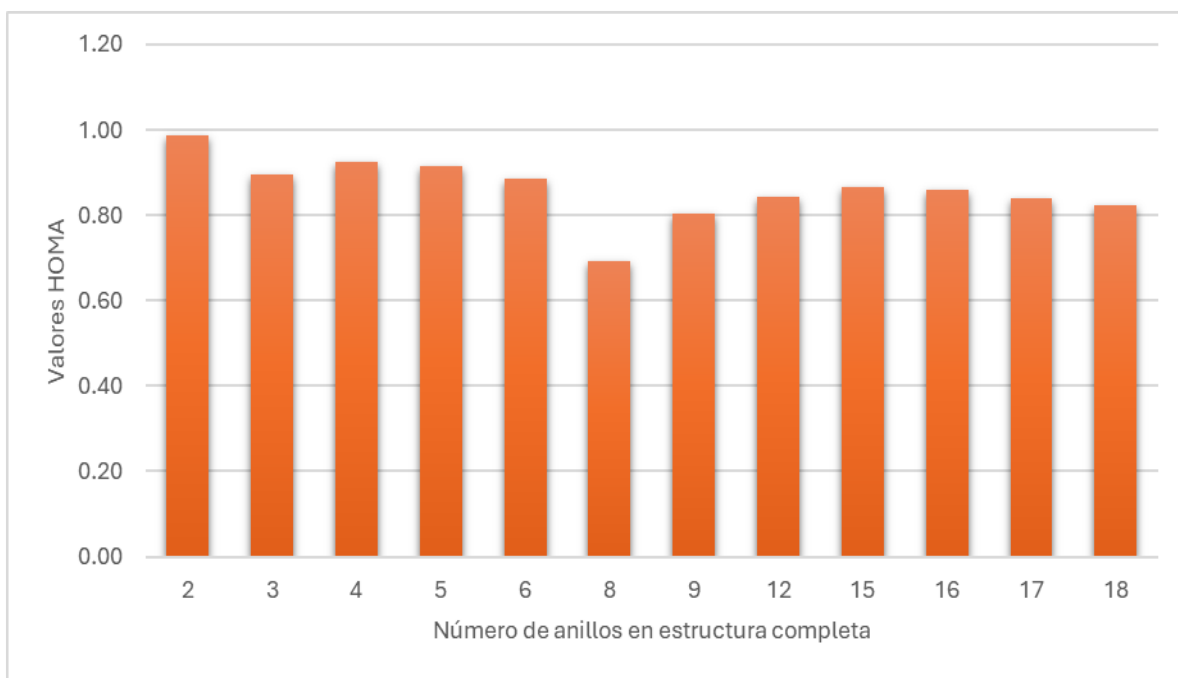


Gráfico 6.- Evolución de aromaticidad HOMA en región bifenilica.

En el gráfico se observa que las estructuras de 8 y 9 anillos son las menos aromáticas para este criterio, mientras que las más aromáticas son las de menor número de anillos.

El orden de aromaticidad de mayor a menor para este criterio es:

$$2 > 4 > 5 > 3 > 6 > 15 > 16 > 12 > 17 > 18 > 9 > 8$$

Los índices NICS(1)zz y HOMA coinciden en identificar a la estructura con 8 anillos como la menos aromática entre las analizadas. Este resultado es significativo, ya que sugiere que dicha estructura podría ser la más reactiva en las reacciones de cicloadición Diels-Alder estudiadas.

5.3 Especies interactuantes

Las reacciones de cicloadición Diels-Alder con extensión π -anulativa fueron analizadas empleando la Teoría Convencional del Estado de Transición, con el objetivo de estudiar la evolución de los parámetros termodinámicos y cinéticos en función del número de anillos presentes en moléculas aromáticas. Así,

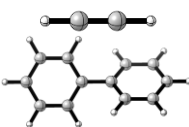
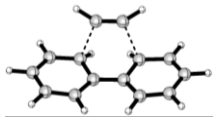
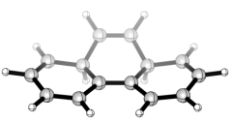
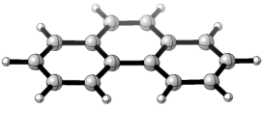
primeramente, se evalúa el mecanismo de reacción y posterior, las propiedades cinéticas y termodinámicas.

5.3.1 Mecanismos de reacción

En las siguientes figuras se detalla el mecanismo de reacción con cada una de las etapas involucradas en las reacciones: reactivos, estado de transición, cicloaducto, deshidrogenación/extensión π -anulativa y producto. Las energías de punto cero correspondientes a cada etapa se presentan de manera sistemática. Los perfiles energéticos se diferencian mediante líneas verdes para acetileno y líneas azules para N-fenilmaleimida.

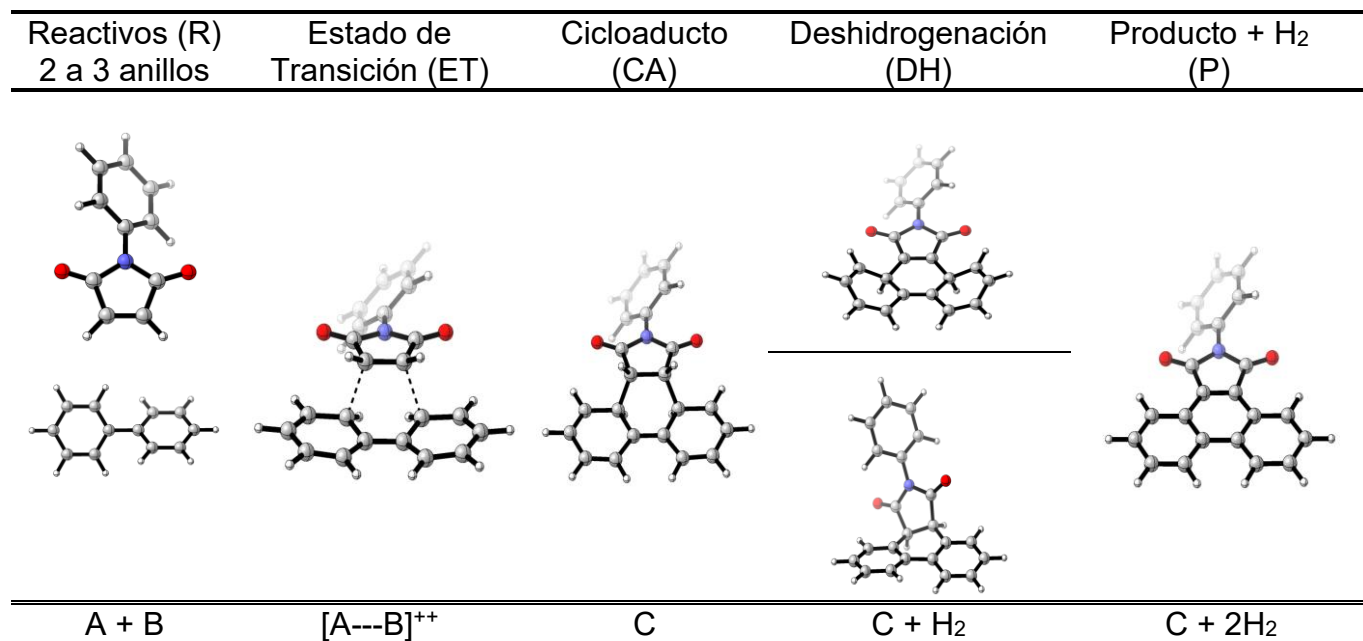
En la primera sección de cada tabla se incluyen las estructuras moleculares y se especifica su etapa correspondiente. Además, se incluye el perfil energético de la reacción (Hacia el lado izquierdo para acetileno y hacia el lado derecho para la N-fenilmaleimida. Para ejemplificarlo, se muestra la primera reacción de dos a tres anillos tanto con acetileno, como con la N-fenilmaleimida.

A continuación, para la reacción con acetileno, de izquierda a derecha se observa la etapa de reactivos, R que corresponde a A+B; Etapa del Estado de Transición, ET, que corresponde a $[A\cdots B]^{\ddagger}$; La siguiente etapa corresponde al cicloaducto (CA) en C; y por último, el Producto + H_2 , (P), es decir, luego de la deshidrogenación del cicloaducto, que corresponde a C + H_2 .

Reactivos (R) 2 a 3 anillos	Estado de Transición (ET)	Cicloaducto (CA)	Producto + H_2 (P)
			
A + B	$[A\cdots B]^{\ddagger}$	C	C + H_2

Para la reacción con N-fenilmaleimida, de izquierda a derecha se observa la etapa de reactivos, R que corresponde a A+B; Etapa del Estado de Transición, ET, que corresponde a $[A\cdots B]^{\ddagger}$; La siguiente etapa corresponde al cicloaducto, CA, que corresponde a C; posterior, se encuentran Deshidrogenación (DH), que

corresponde a $C + H_2$. Una estructura corresponde a la deshidrogenación de la parte del dienófilo (figura superior) y la otra a la deshidrogenación de la parte del dieno (figura inferior); por último, el Producto + H_2 (P), es decir, luego de la deshidrogenación del cicloaducto, que corresponde a $C + 2H_2$.



Para seguir las energías en cada etapa, se agrega la siguiente figura en la cual se observa la coordenada de reacción para el acetileno en color verde (de derecha a izquierda) y de la N-fenilmaleimida en azul (de izquierda a derecha).

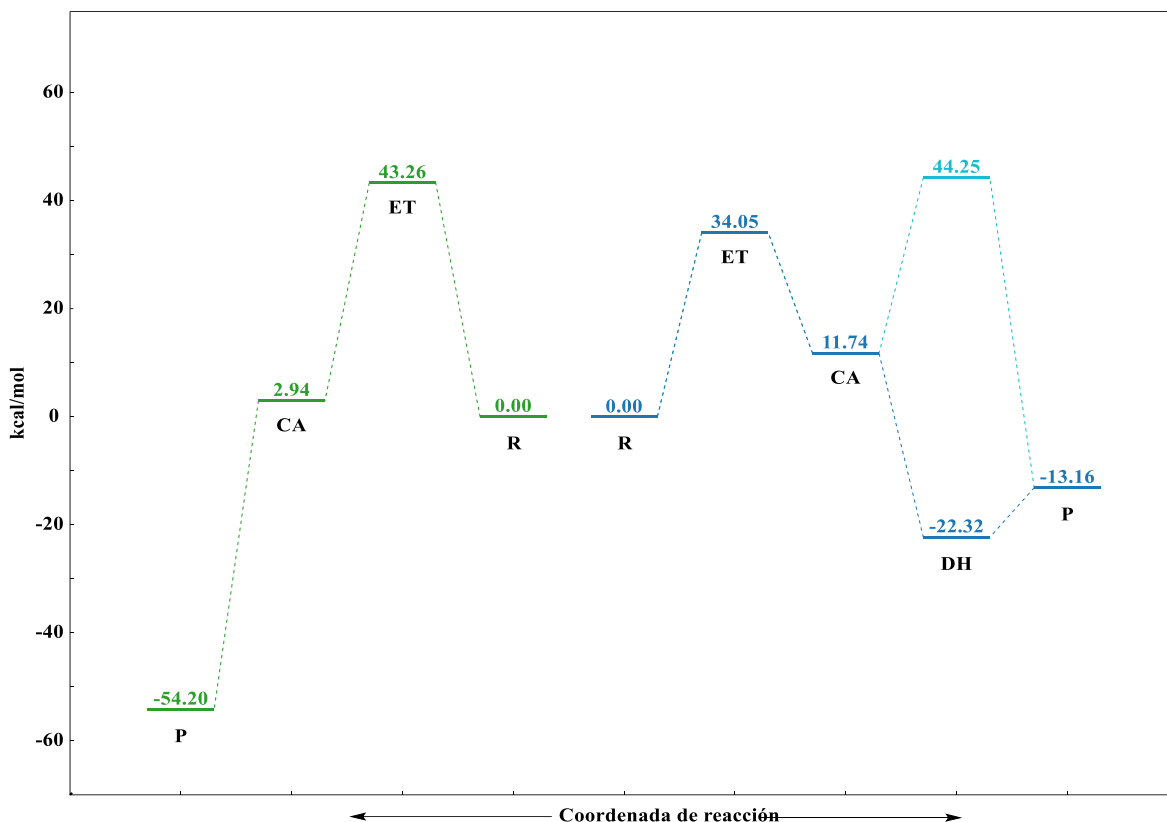


Figura 27.- Coordenada de reacción de 2 a 3 anillos.

Los resultados evidencian que las reacciones con acetileno están dominadas por un control termodinámico, mientras que aquellas con N-fenilmaleimida se rigen por un control cinético. Este comportamiento diferencial puede atribuirse a las propiedades electrónicas de los dienófilos. En particular, la N-fenilmaleimida exhibe una capacidad destacada para estabilizar el estado de transición, atribuida a la presencia de grupos funcionales electroattractores.

Además, se observa que las reacciones con acetileno son altamente exotérmicas, lo que favorece el proceso de aromatización, tal como se ha señalado en la literatura.

En el caso específico de la N-fenilmaleimida, se identificaron dos rutas alternativas de deshidrogenación con distintos requerimientos energéticos. La ruta de menor energía involucra la pérdida de hidrógenos en la región del PAH, mientras que la de mayor energía ocurre cuando los hidrógenos se eliminan en la región de la N-

fenilmaleimida. Esto sugiere que la estructura favorece la recuperación de la aromaticidad en la región de los PAHs.

Por otro lado, durante la etapa de deshidrogenación de menor energía hacia la formación de los productos, se observó que las reacciones con N-fenilmaleimida requieren energía adicional para completar la aromatización. Esto indica que estas estructuras enfrentan cierta resistencia para alcanzar un estado completamente aromático.

Finalmente, cabe destacar un comportamiento peculiar observado en la reacción de N-fenilmaleimida con la estructura de 8 anillos. En este caso, la energía de deshidrogenación superó la del cicloaducto, lo que sugiere una marcada preferencia de esta estructura por mantener su forma de cicloaducto en lugar de avanzar hacia los productos finales completamente aromáticos.

A continuación, se muestran las figuras para el resto de las reacciones.

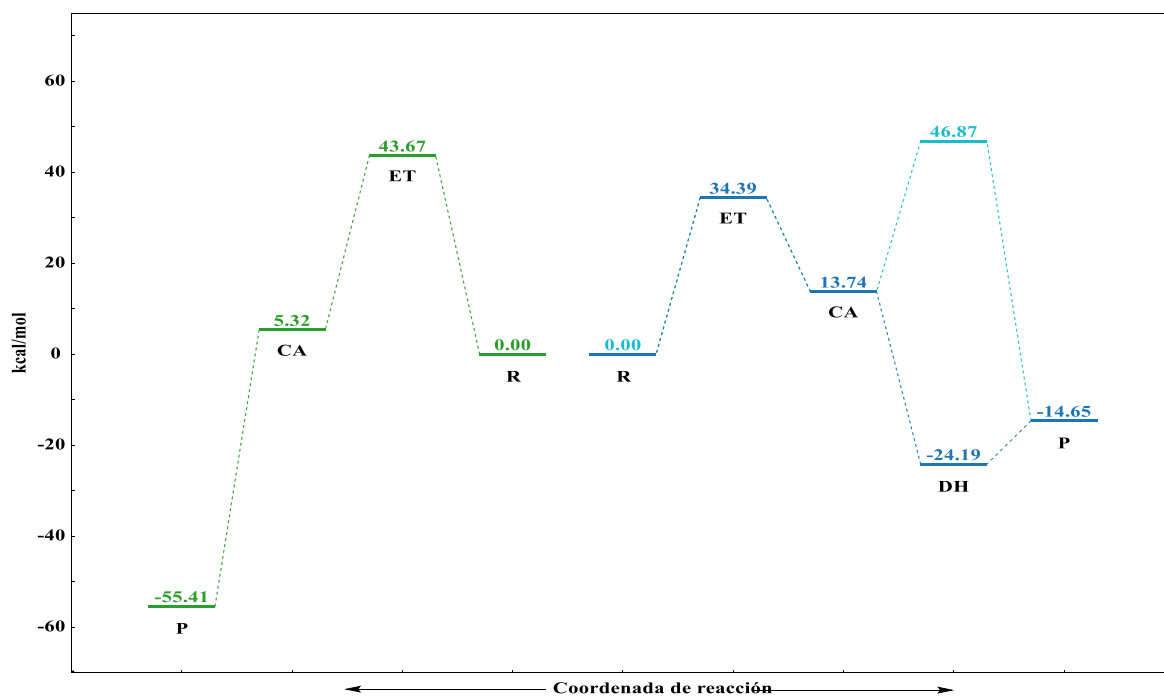
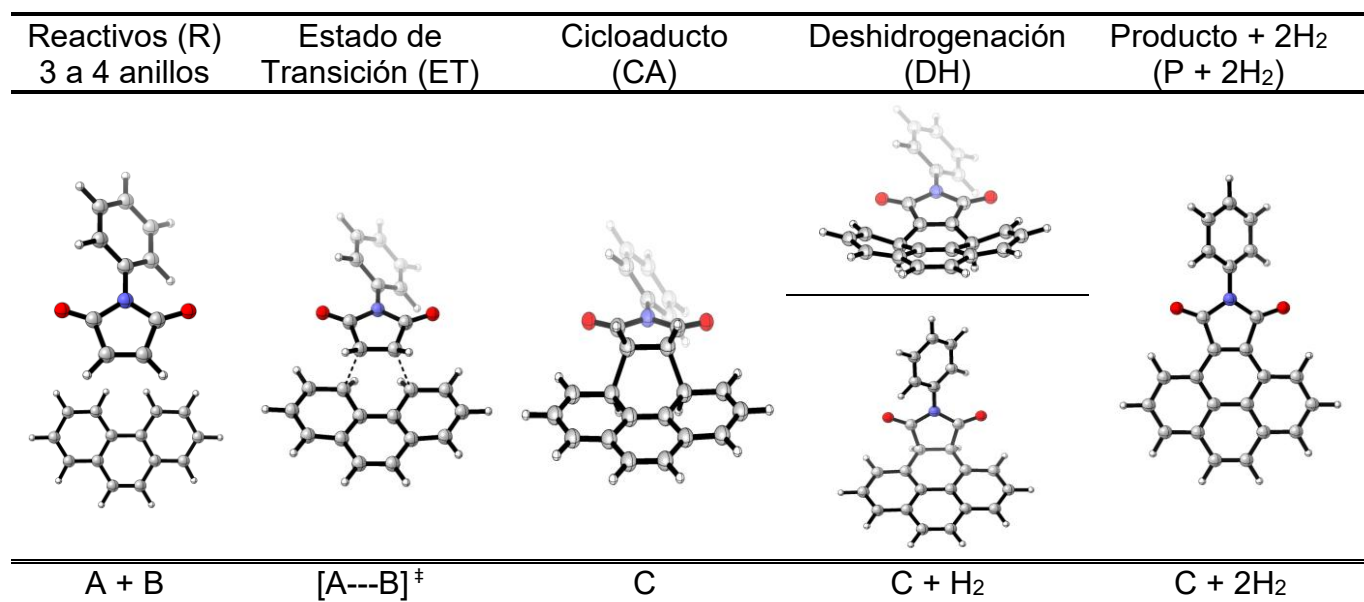
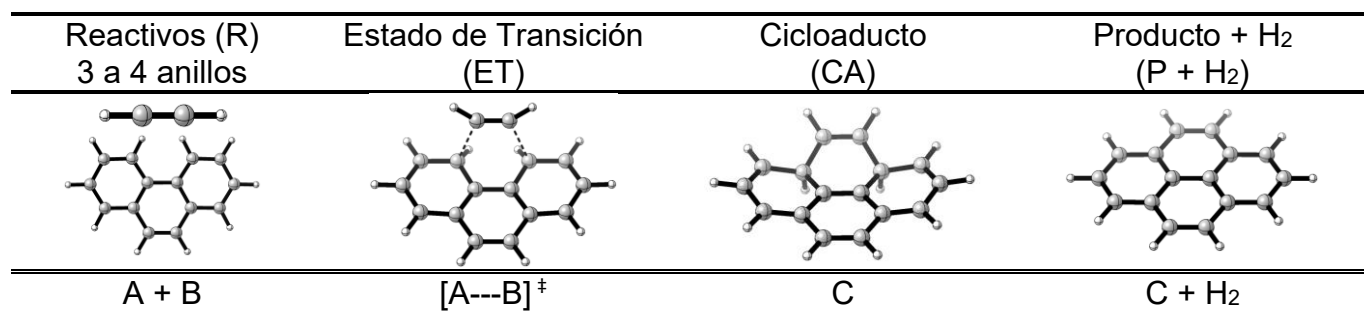


Figura 28.- Coordenada de reacción de 3 a 4 anillos.

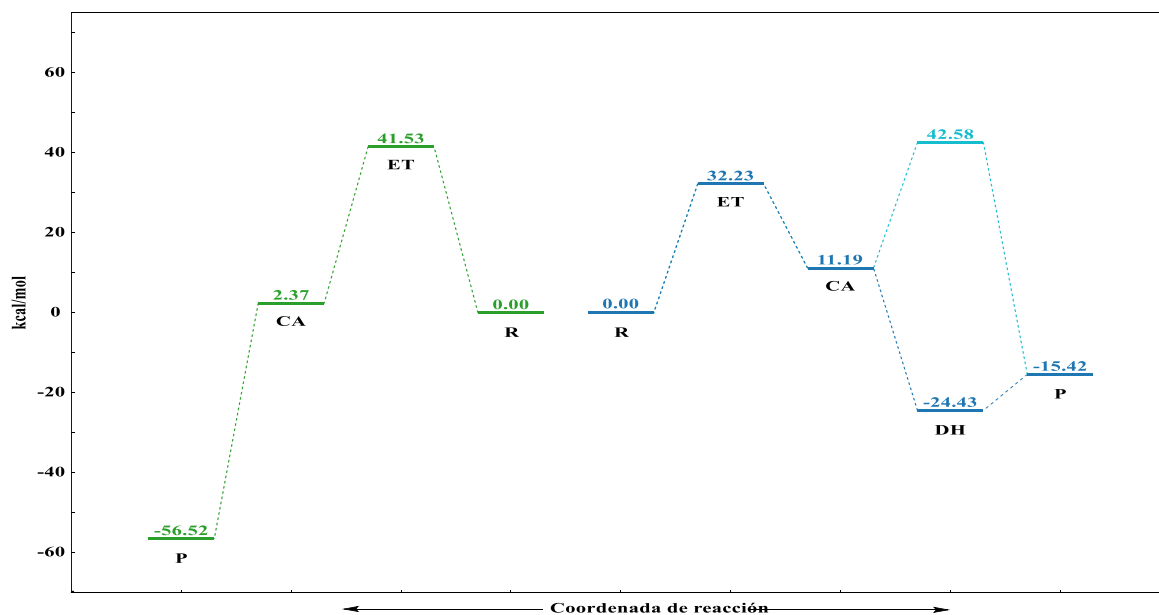
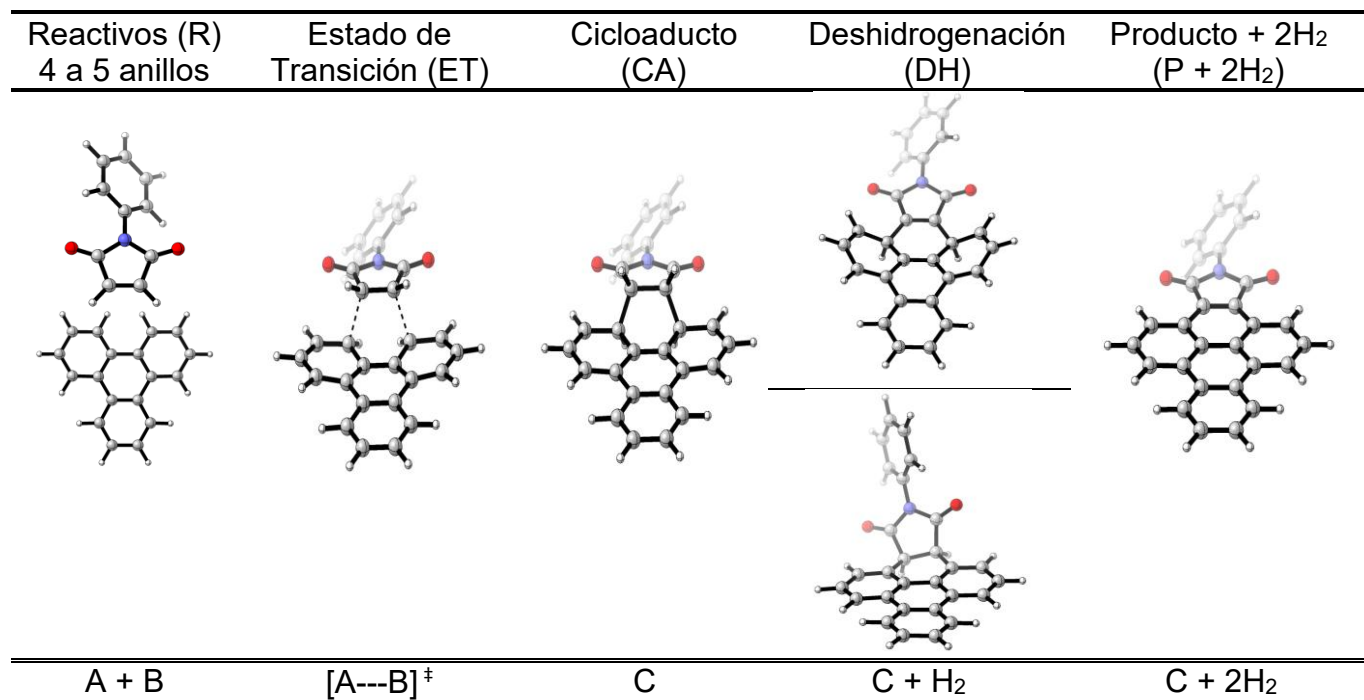
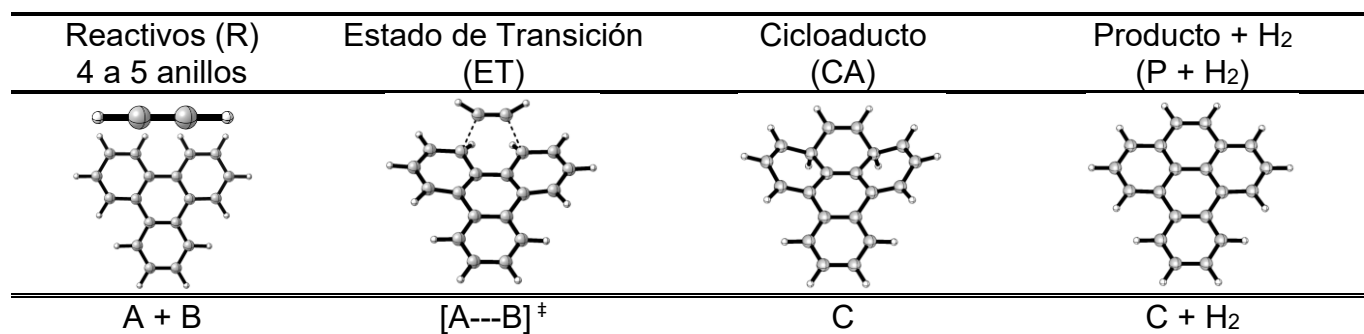


Figura 29.- Coordenada de reacción de 4 a 5 anillos

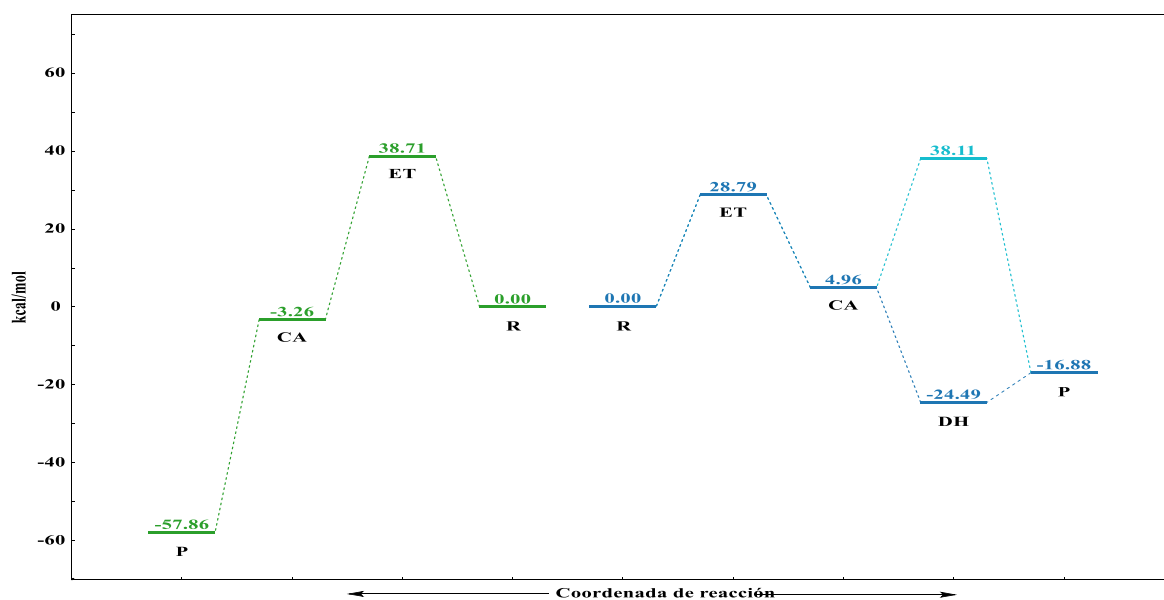
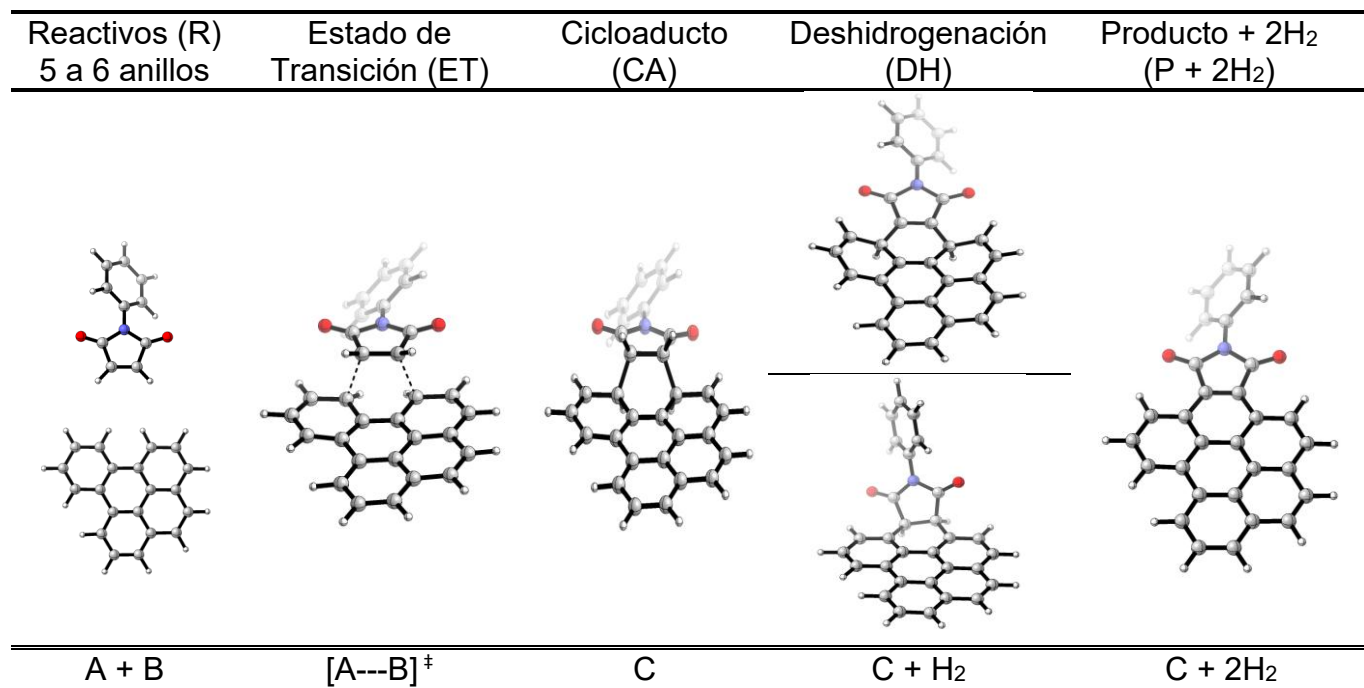
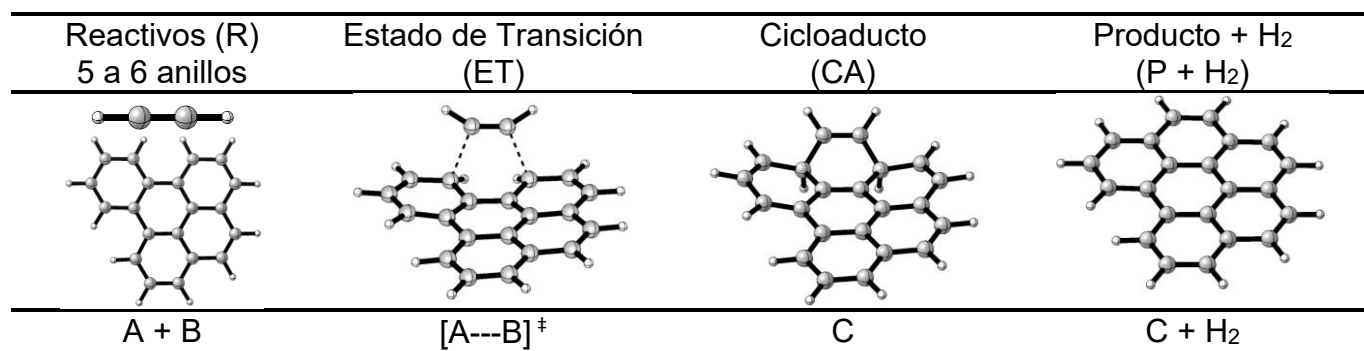


Figura 30.- Coordenada de reacción de 5 a 6 anillos

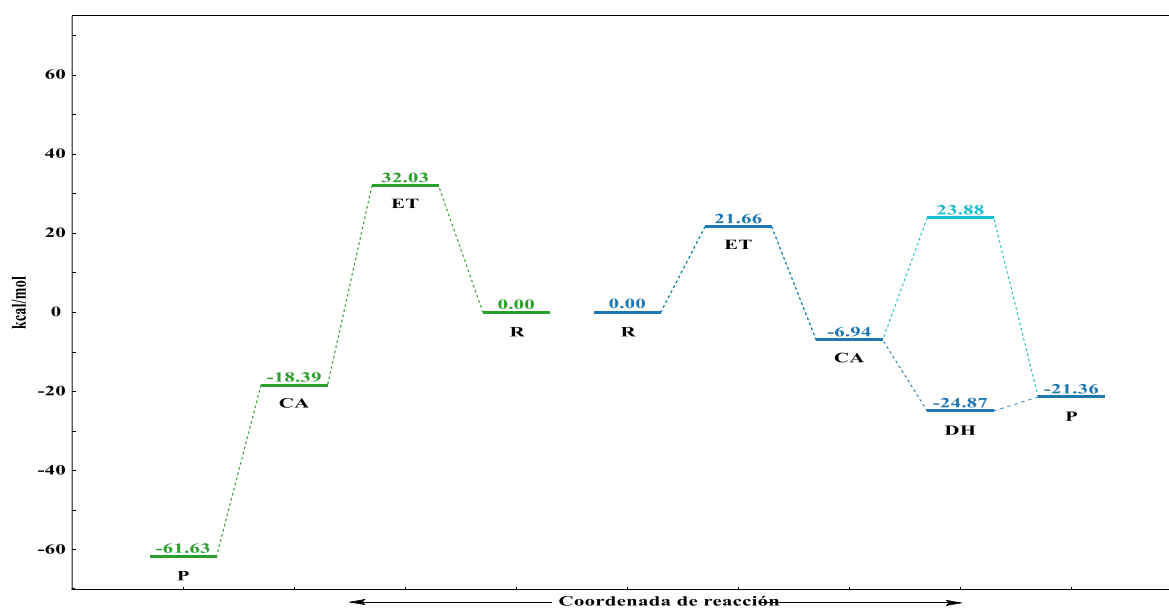
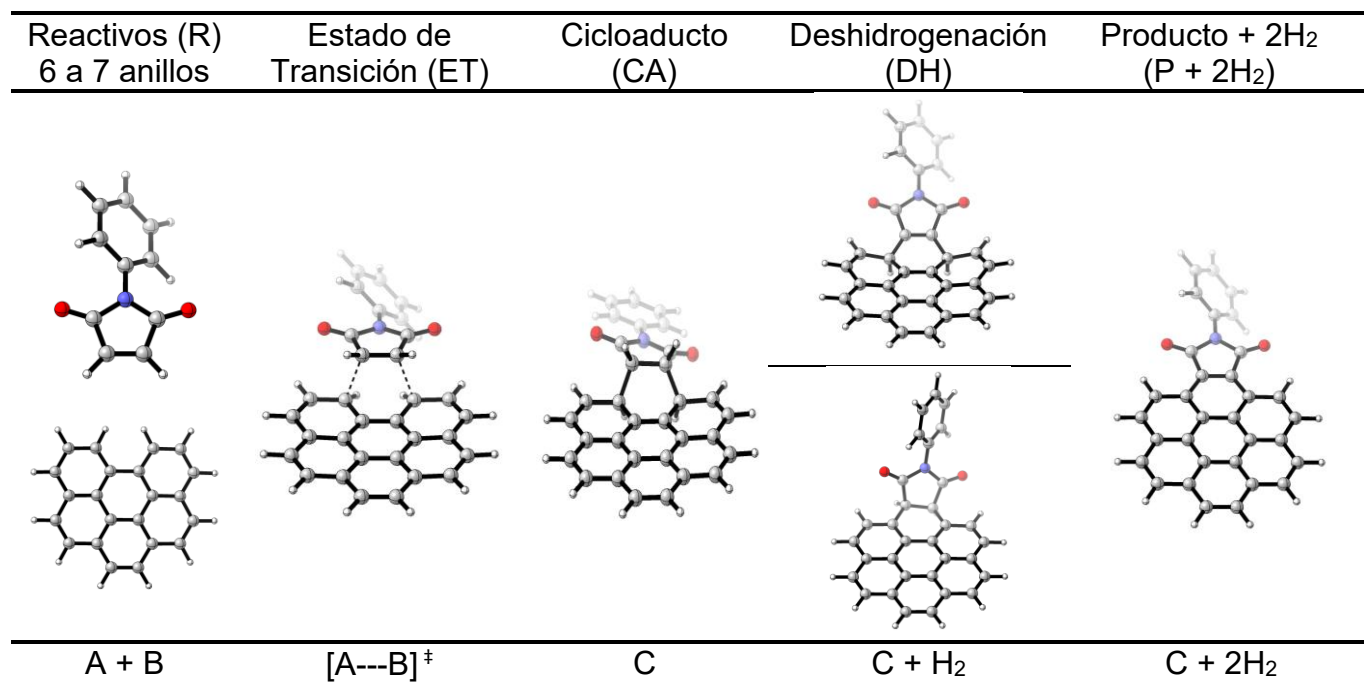
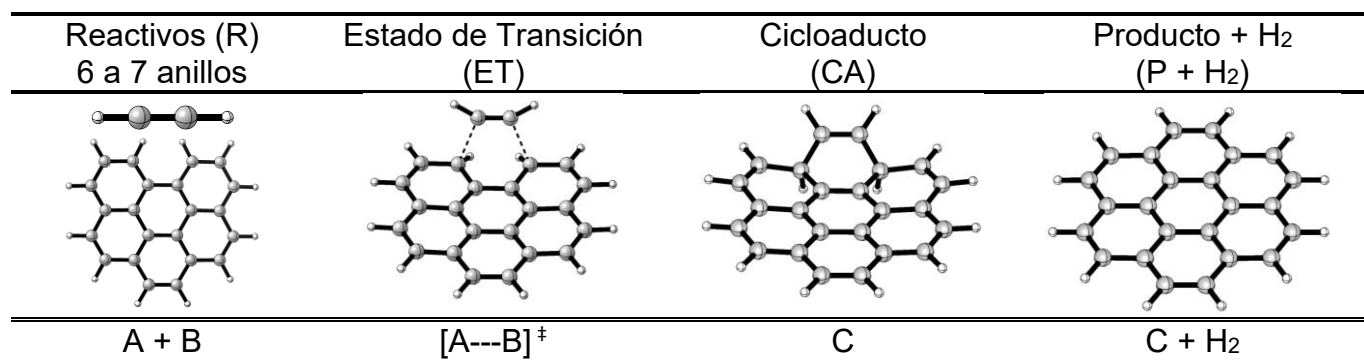


Figura 31.- Coordenada de reacción de 6 a 7 anillos

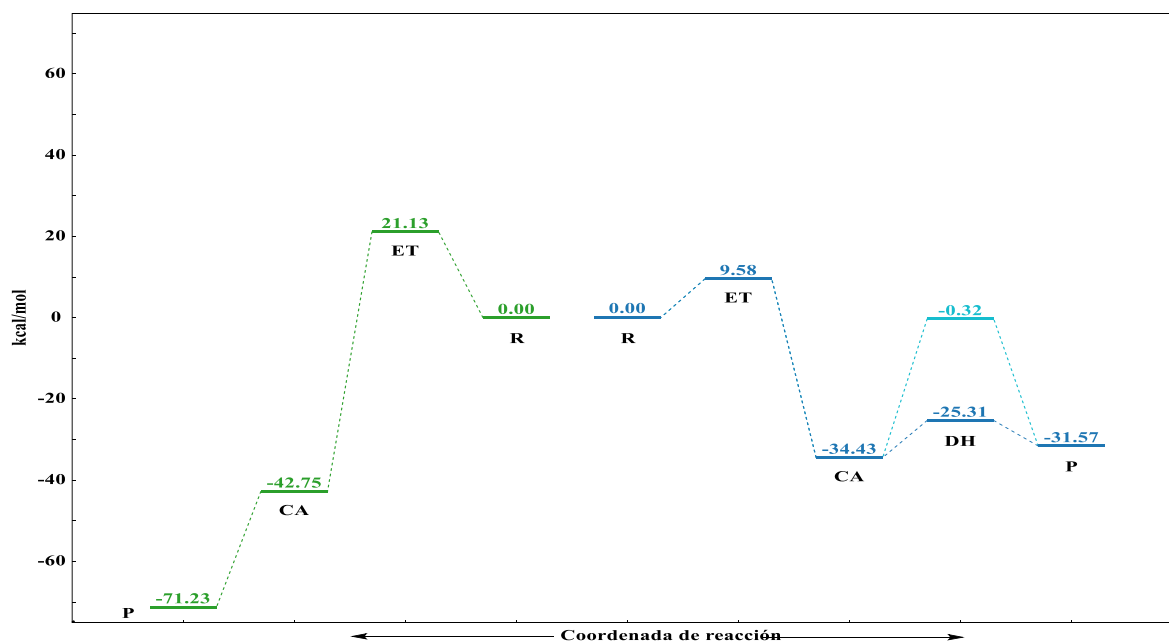
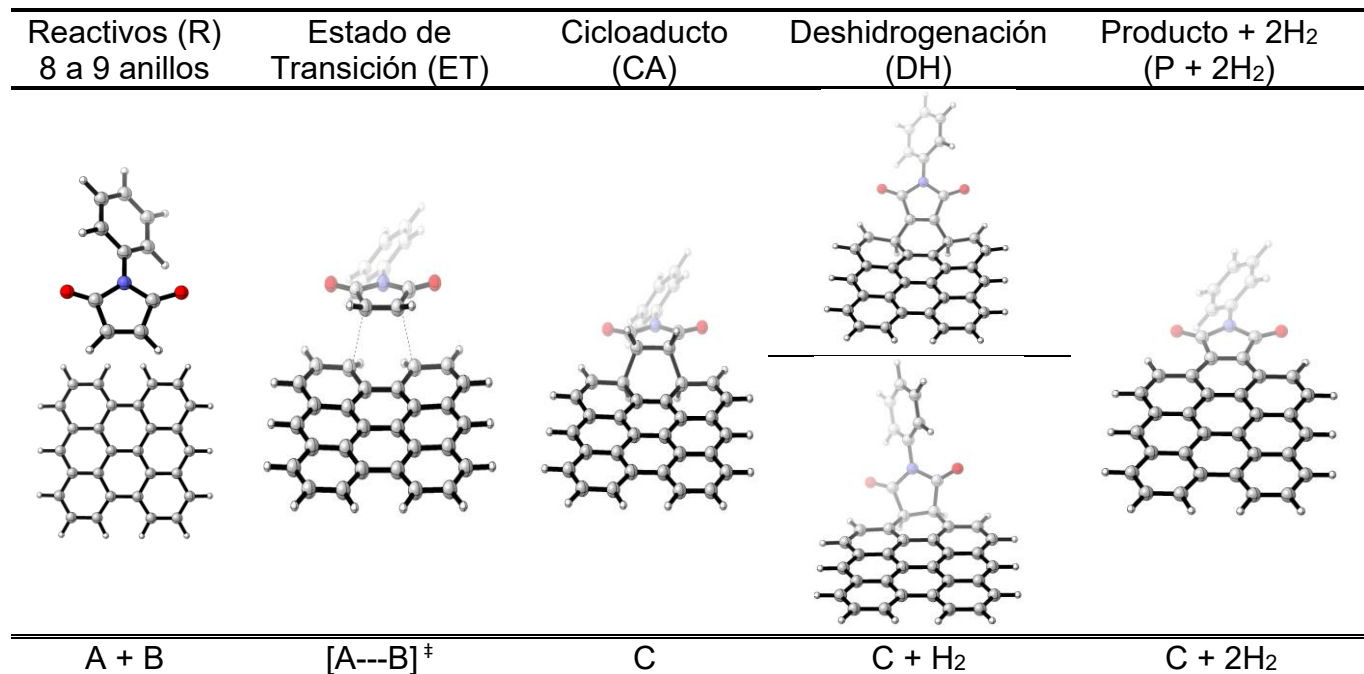
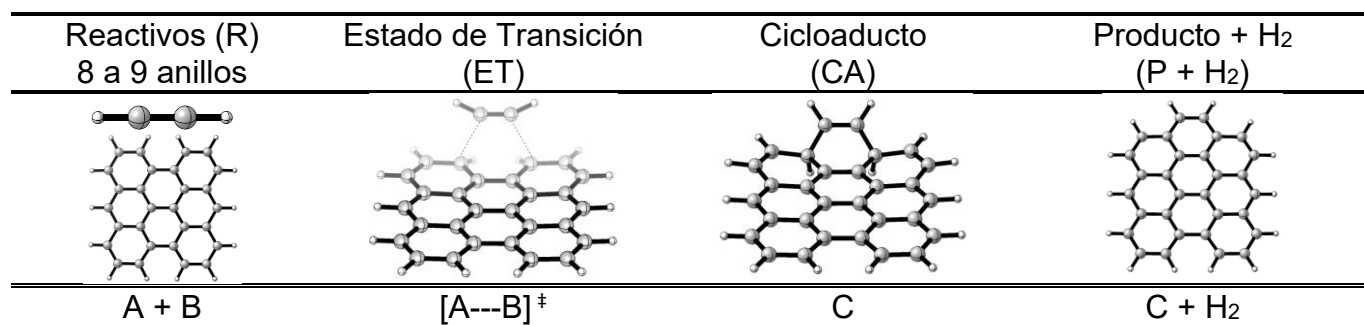


Figura 32.- Coordenada de reacción de 8 a 9 anillos

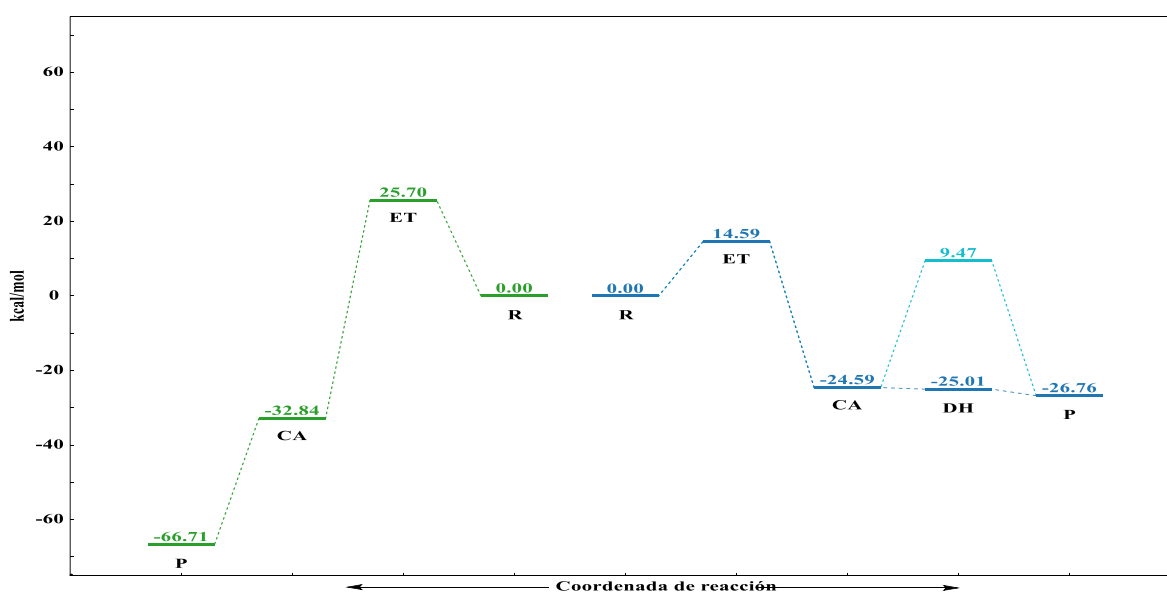
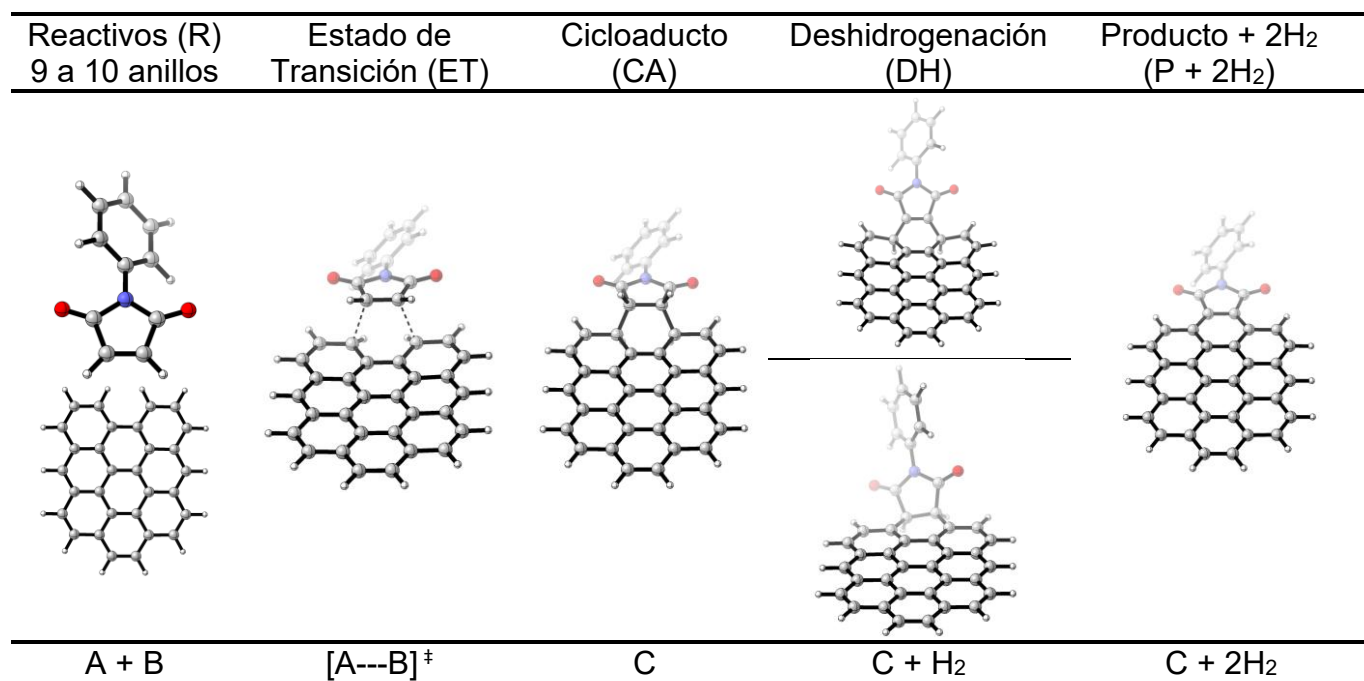
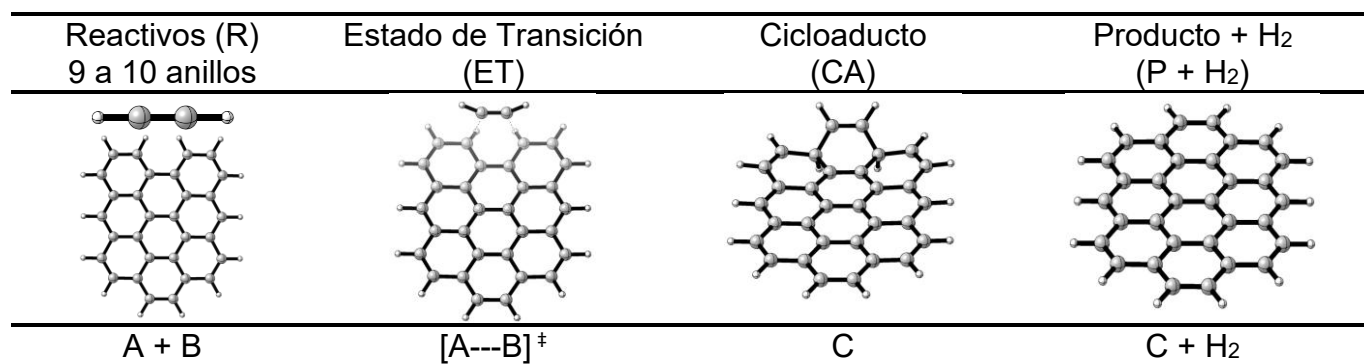


Figura 33.- Coordenada de reacción de 9 a 10 anillos

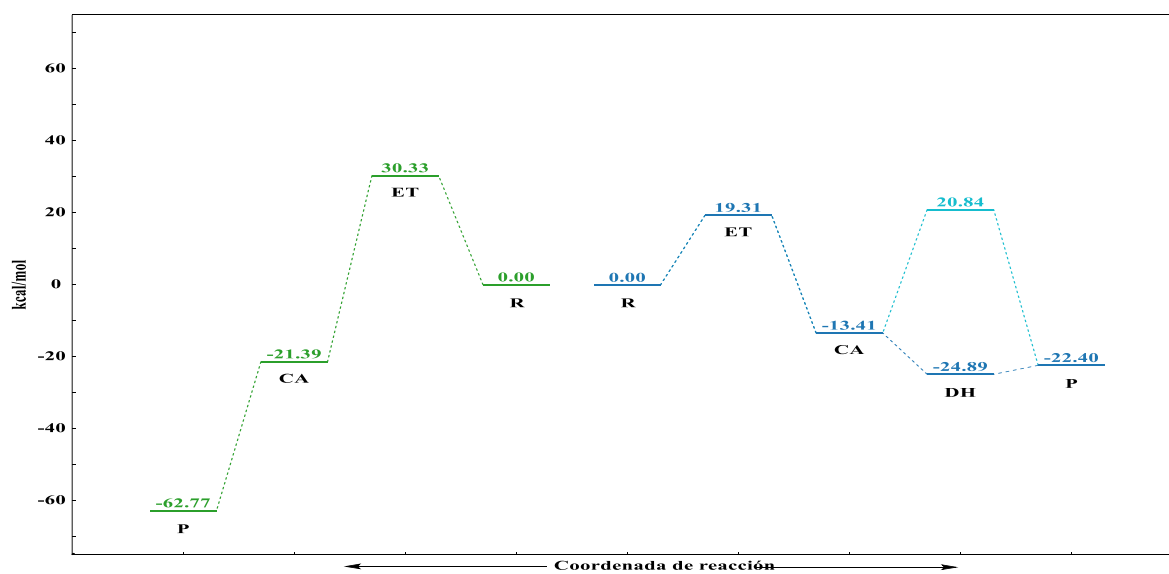
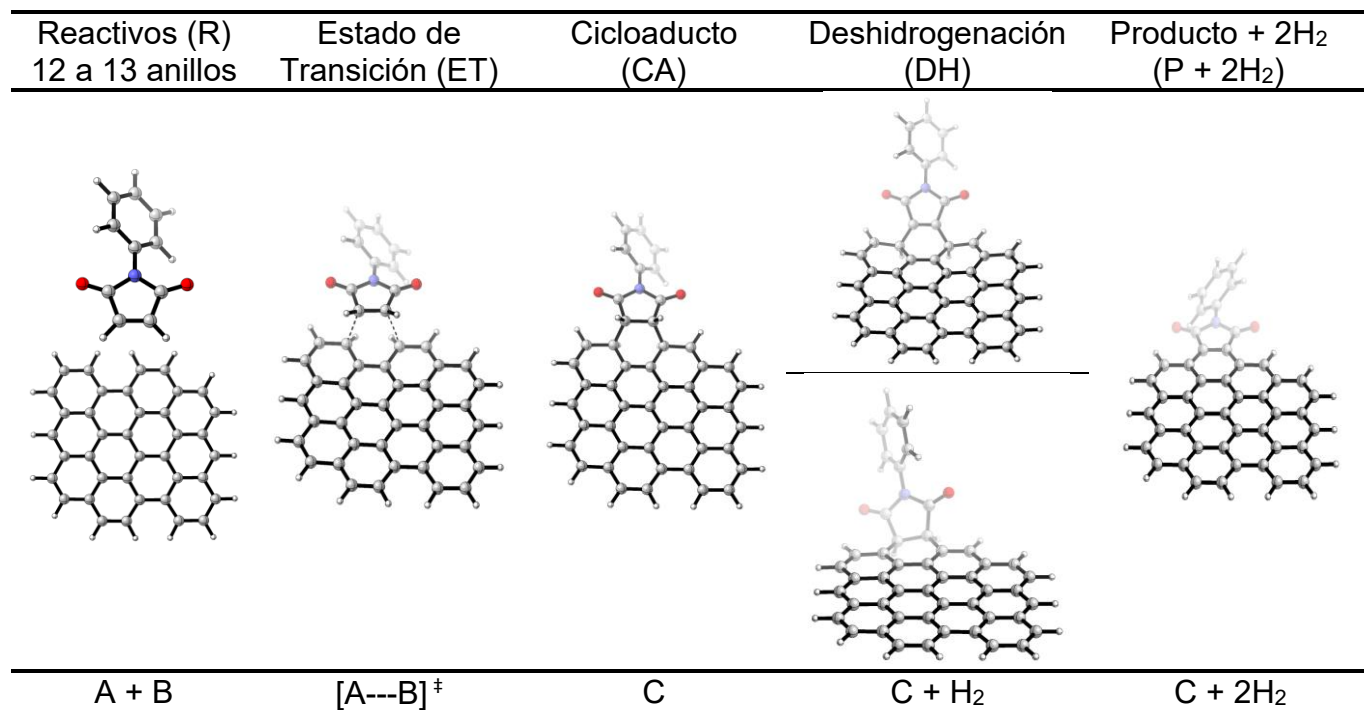
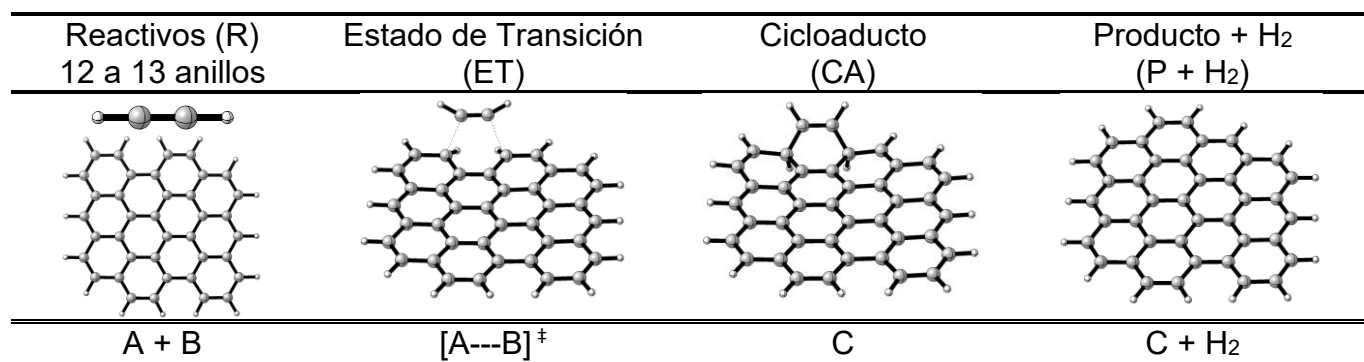


Figura 34.- Coordenada de reacción de 12 a 13 anillos

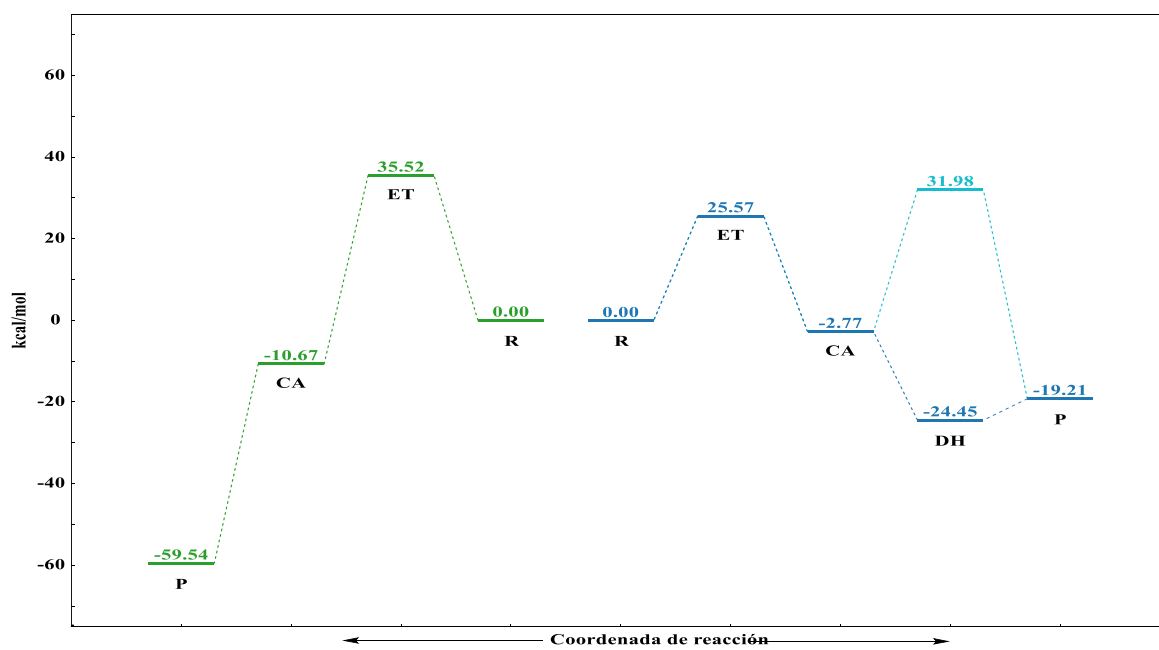
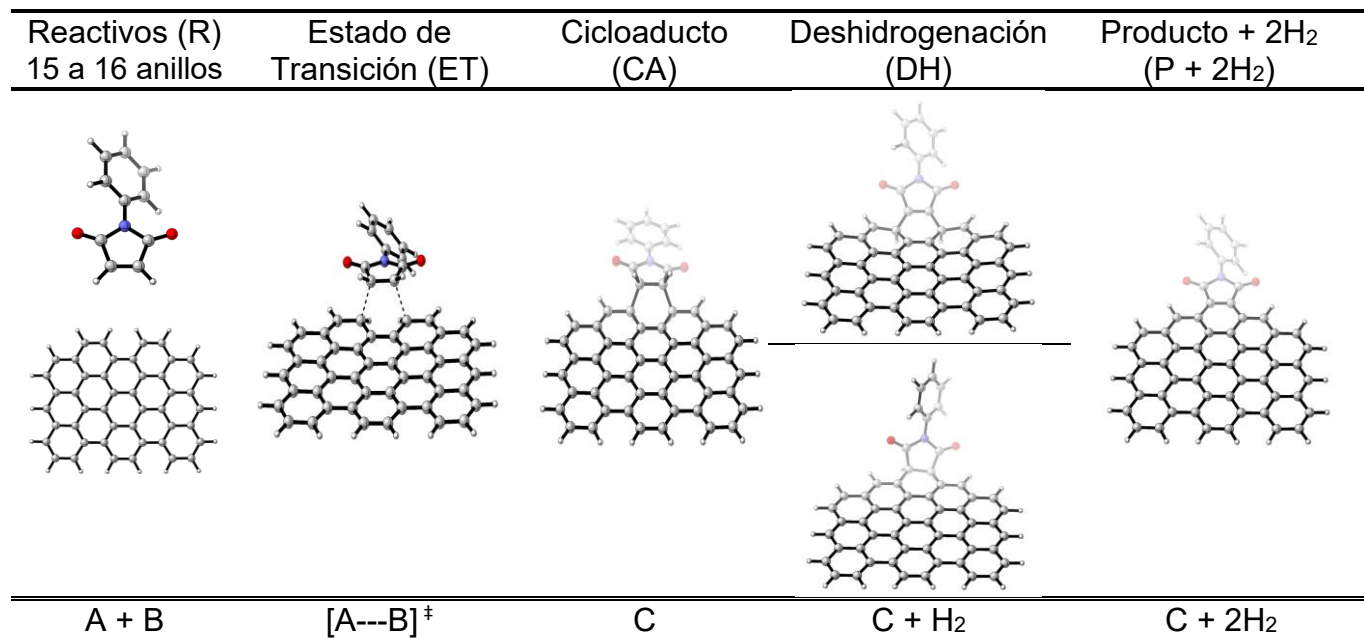
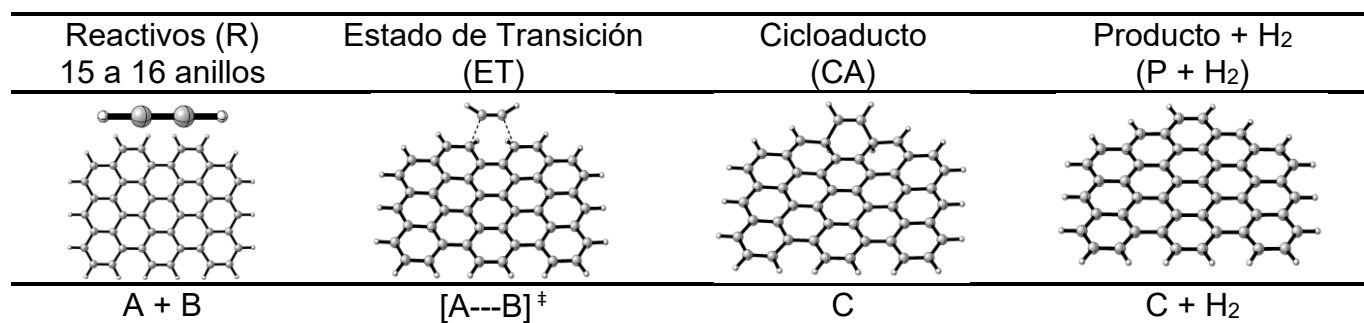


Figura 35.- Coordenada de reacción de 15 a 16 anillos

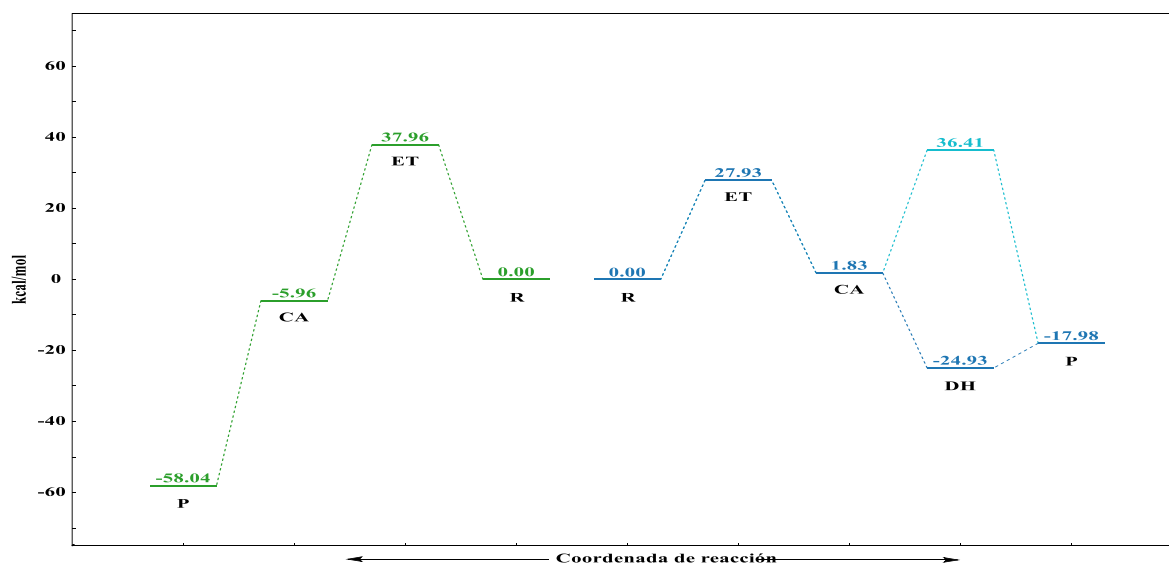
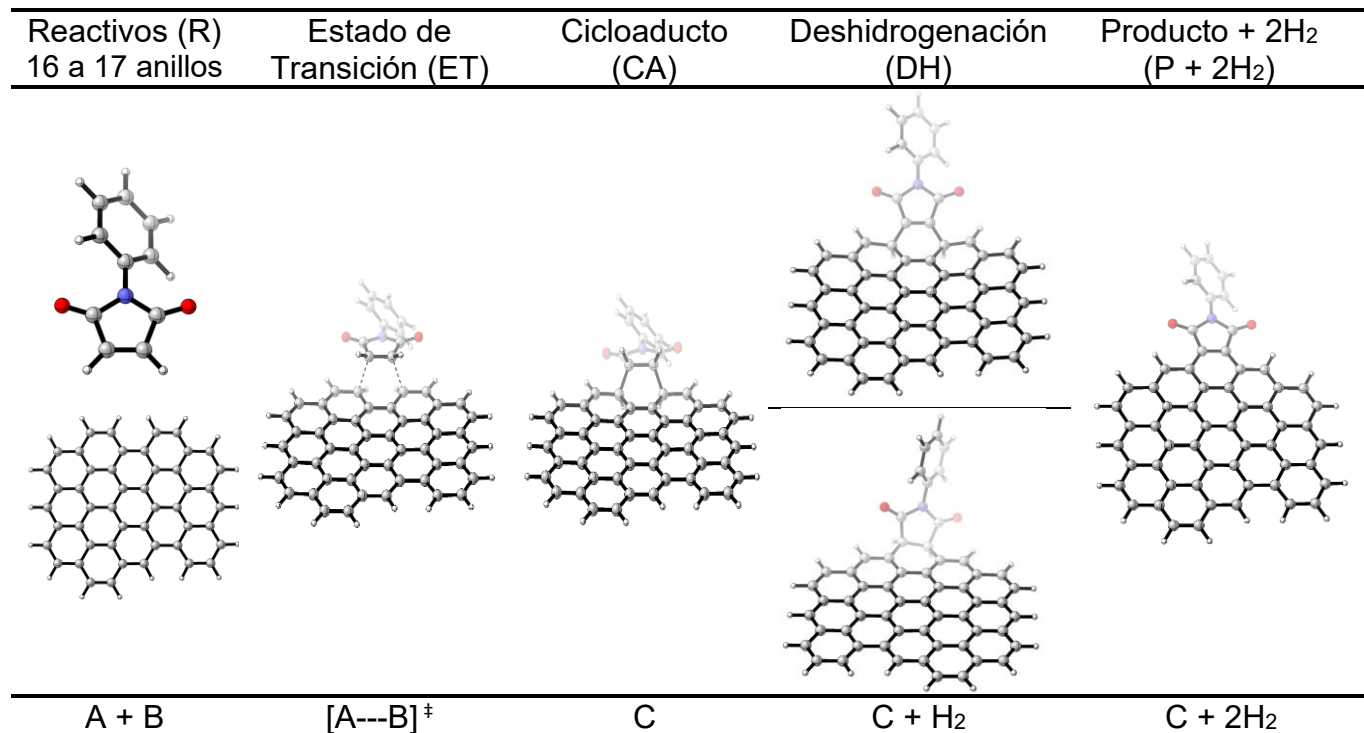
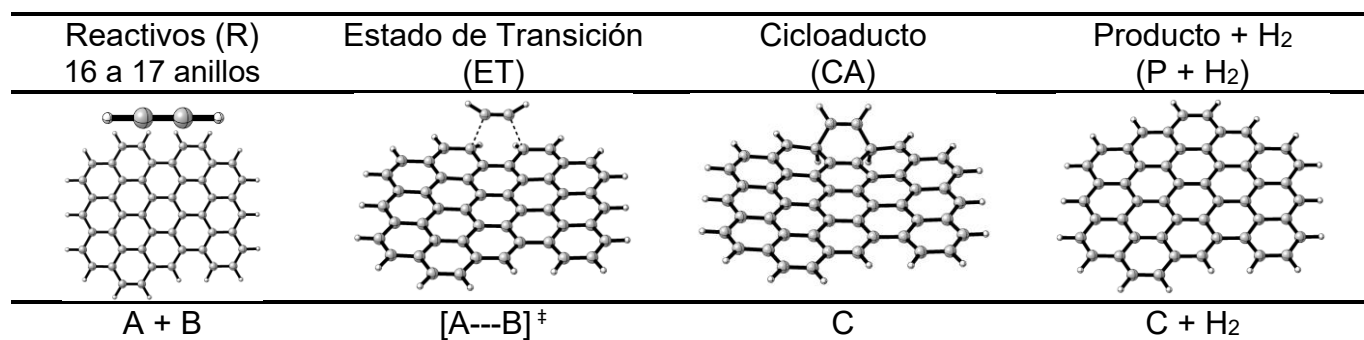


Figura 36.- Coordenada de reacción de 16 a 17 anillos

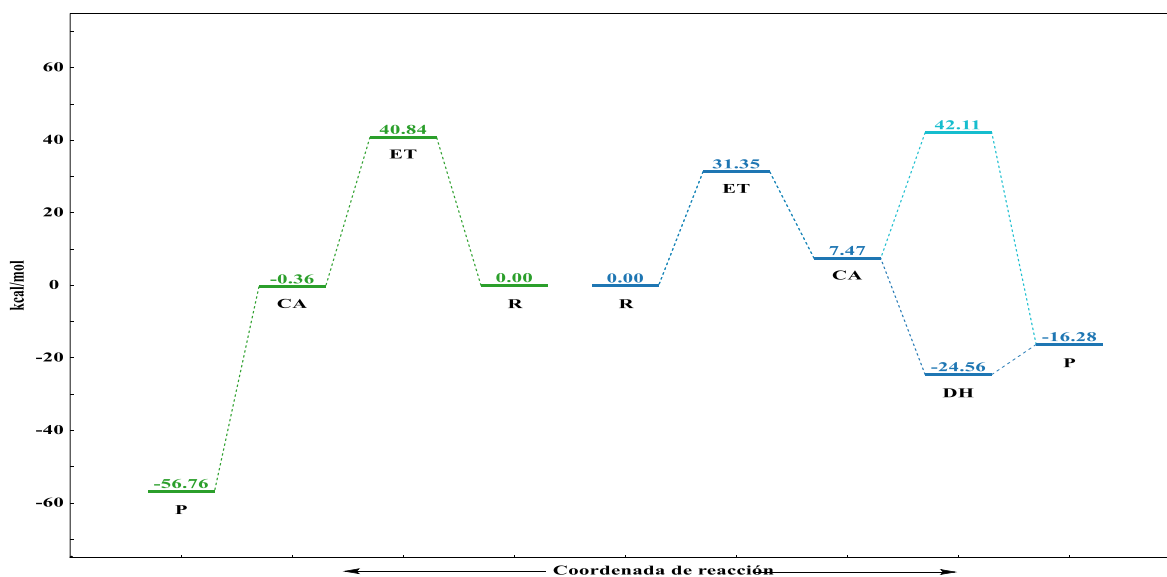
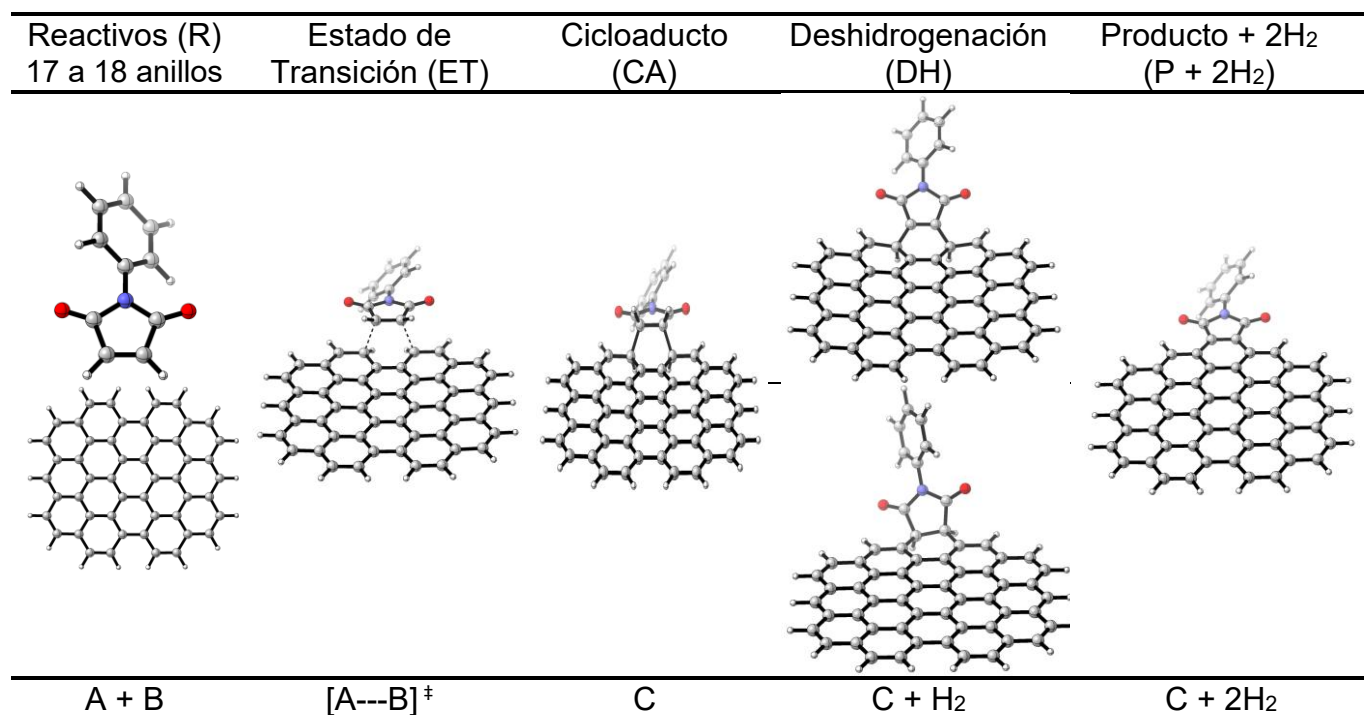
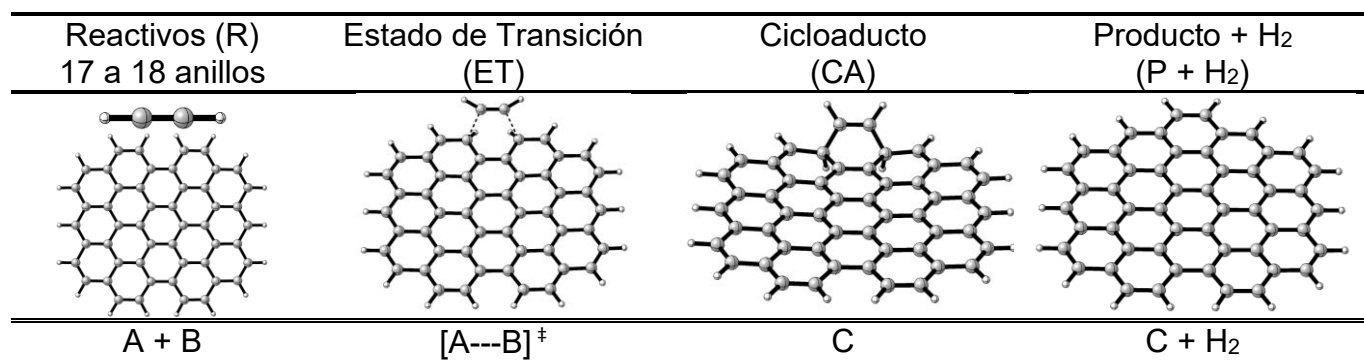


Figura 37.- Coordenada de reacción de 17 a 18 anillos

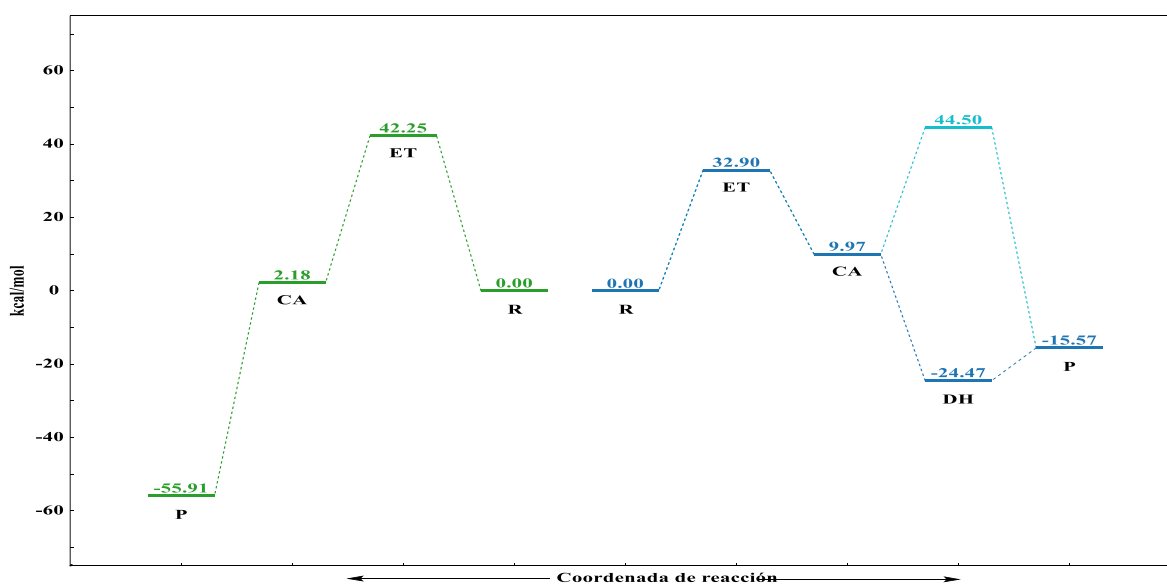
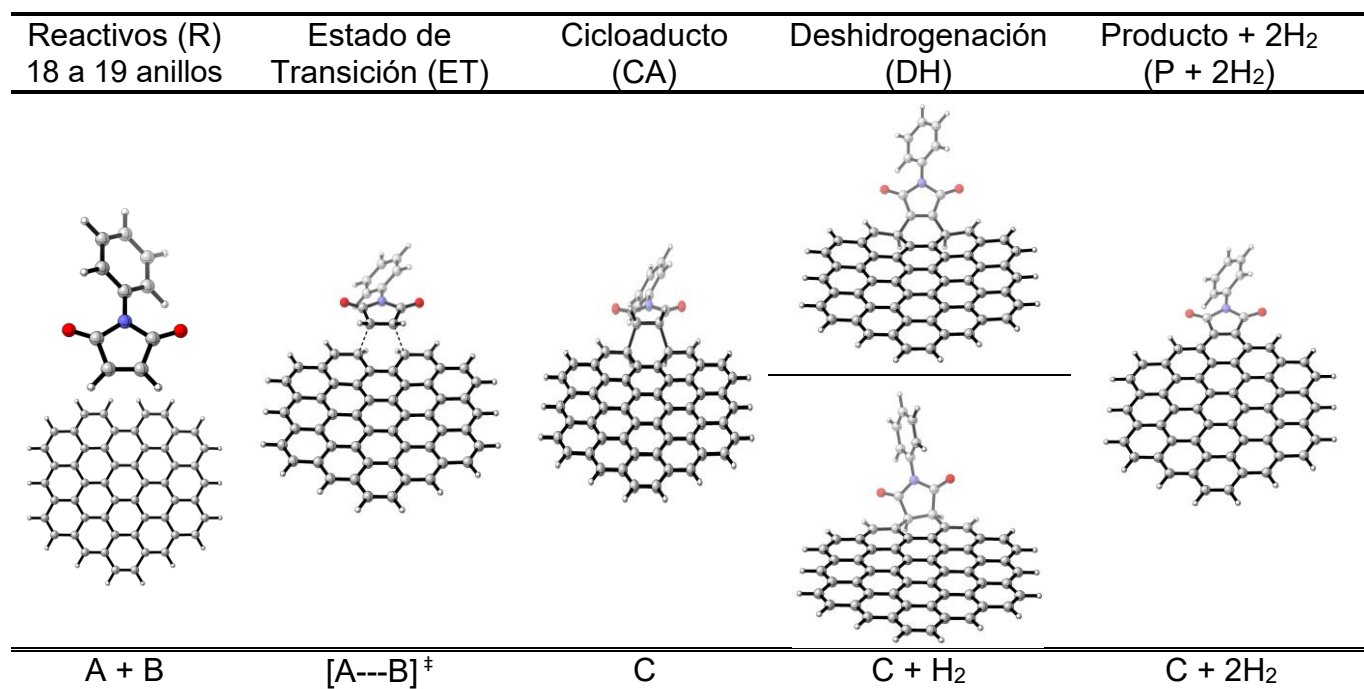
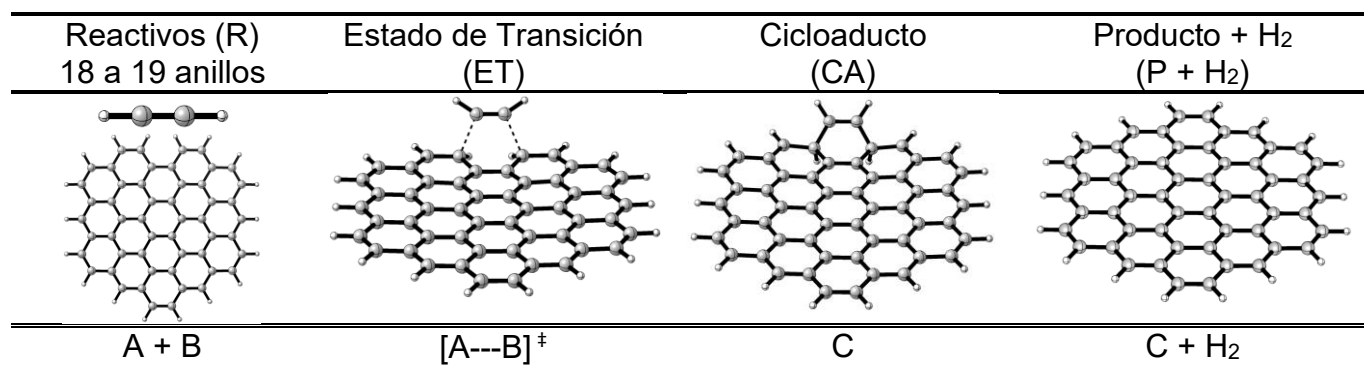


Figura 38.- Coordenada de reacción de 18 a 19 anillos

5.3.2 Propiedades cinéticas

Los resultados de las energías de activación de punto cero para acetileno (gráfico 7) y N-fenilmaleimida (gráfico 8), muestran que los tres niveles de teoría tienen la misma tendencia y que los funcionales M06-2X y ω B97XD producen valores energéticos más bajos en comparación con B3LYP. La diferencia entre los valores se puede atribuir a que el funcional B3LYP no incorpora efectos de dispersión y correlación electrónica de mediano y largo alcance⁷⁴.

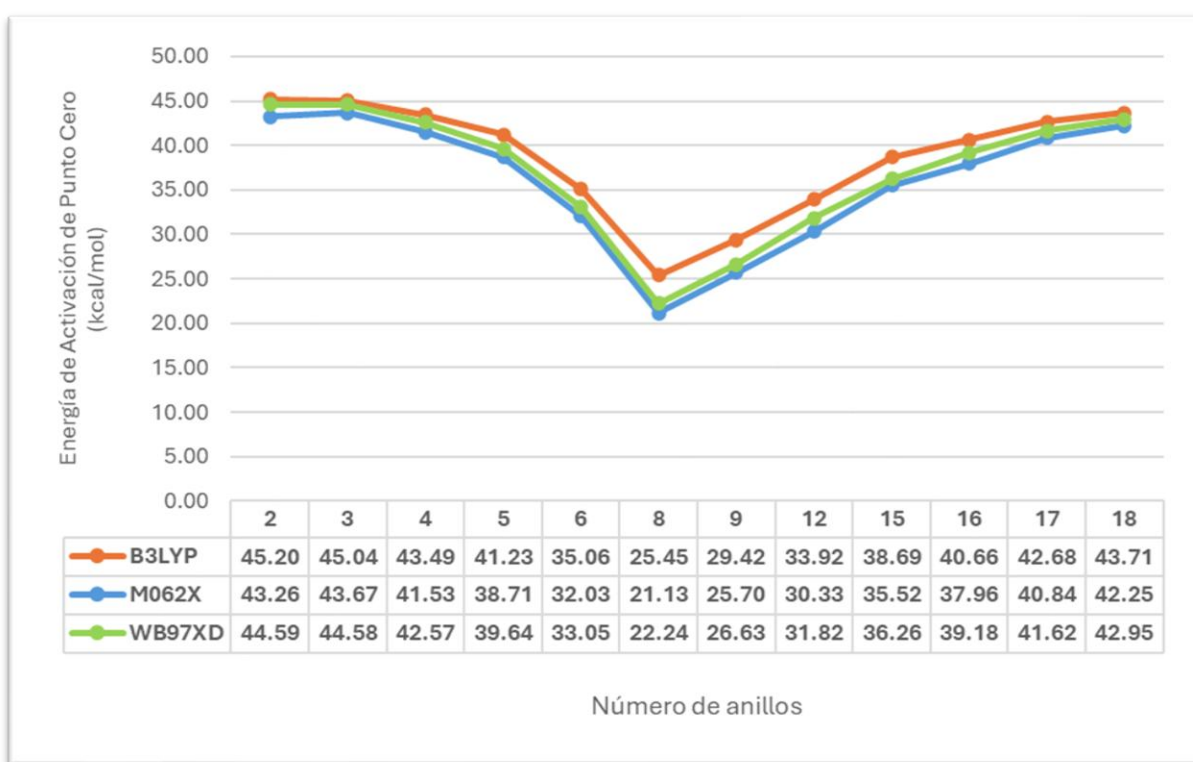


Gráfico 7.- Energías de activación vibracionales de punto cero para reacciones con acetileno en kcal/mol.

⁷⁴ Cao et al., "Diels–Alder Reactions of Graphene: Computational Predictions of Products and Sites of Reaction".

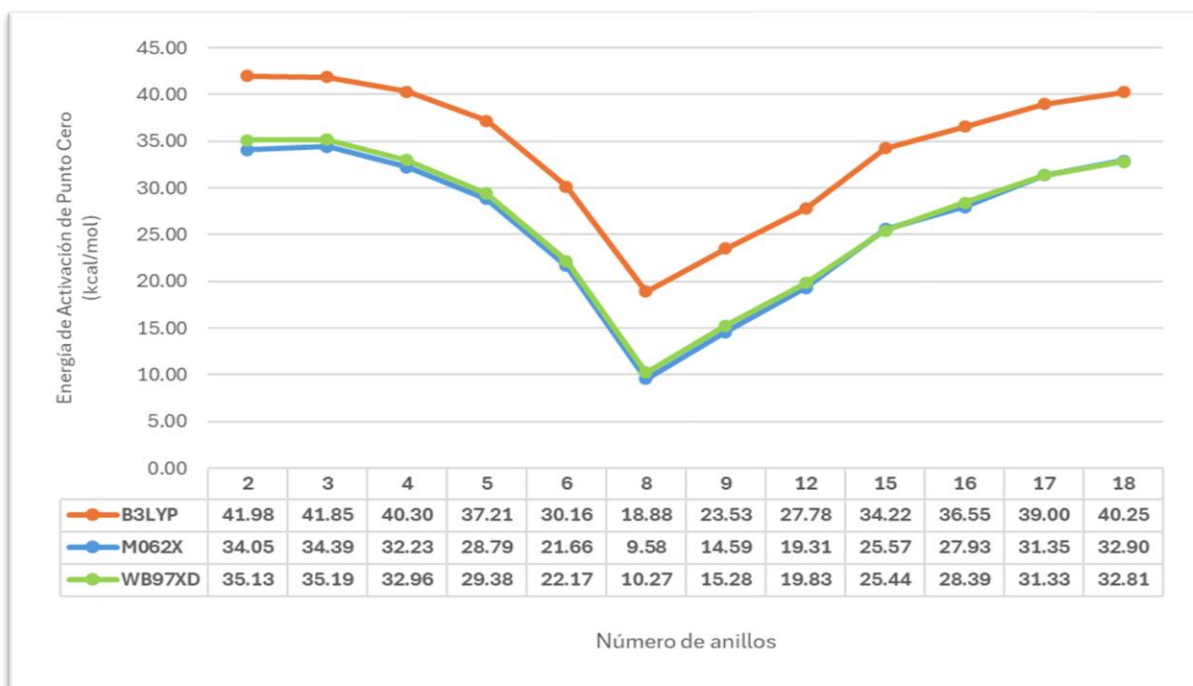


Gráfico 8.- Energías de activación vibracionales de punto cero para reacciones con N-fenilmaleimida en kcal/mol.

En este sentido, en la literatura se encuentran las energías de activación para las reacciones con acetileno de 3 a 4 y 8 a 9 anillos⁷⁵, mismas que fueron calculadas dentro del conjunto de reacciones presentadas en este trabajo. Al comparar los valores se observa una gran similitud lo que refuerza la viabilidad de la metodología empleada.

Reacción / Nivel de teoría	B3LYP / 6-31G(d)	ωB97XD / 6-31G(d)	M062X / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G* (Fort y Scott ⁷⁶)
3 a 4 anillos	45.04	44.58	43.67	43.90
8 a 9 anillos	25.45	22.24	21.13	24.20

Tabla 5.- Comparación de valores teóricos propios comparados con los reportados en la literatura (Unidades en kcal/mol)

⁷⁵ Fort, Donovan, y Scott, "Diels-Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes".

⁷⁶ Fort, Donovan, y Scott.

Por su parte, para confirmar la presencia del estado de transición, se identificó una única frecuencia vibracional negativa. Esta frecuencia confirma su naturaleza como un punto silla de orden uno de máxima energía en la coordenada de reacción.

En este sentido, el análisis de propiedades cinéticas muestra que las reacciones con N-fenilmaleimida presentan menores barreras energéticas en comparación con las reacciones con acetileno, destacando la influencia reactiva de los grupos electroattractores. Además, las tendencias en las energías de activación muestran un descenso inicial entre 2 a 8 anillos, seguidos de un incremento desde 8 a 18 (Gráfico 9).

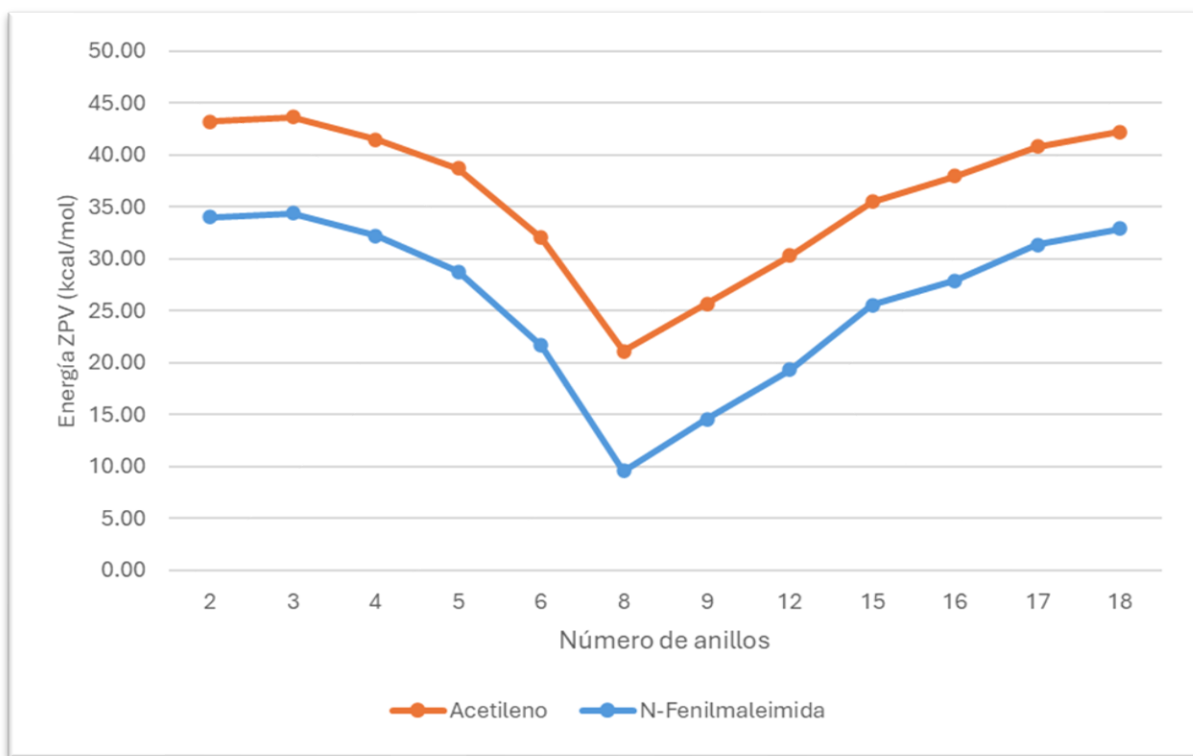


Gráfico 9.- Comparación de energías de activación vibracionales de punto cero para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

En el análisis de la cinética de las reacciones ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $T\Delta S^\ddagger$), se observan los siguientes resultados:

$\Delta G^\ddagger$: Las reacciones con acetileno requieren mayor energía de activación en comparación con las reacciones con N-fenilmaleimida, reflejando la influencia de

los grupos electroattractores en la estabilización del estado de transición (Gráfico 10).

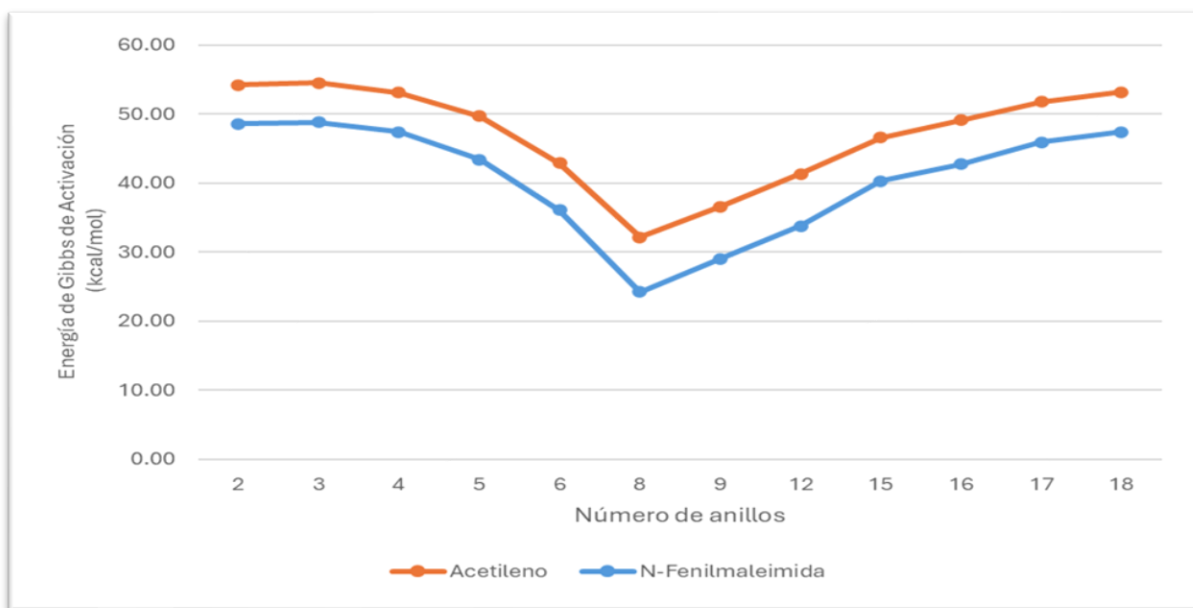


Gráfico 10.- Energías de Gibbs de activación para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

$\Delta H^\ddagger$: Se observan valores que disminuyen entre 2 y 8 anillos y aumentan posteriormente. Las reacciones con N-fenilmaleimida presentan menores valores de entalpía de activación, consistentes con un proceso más favorable energéticamente (Gráfico 11).

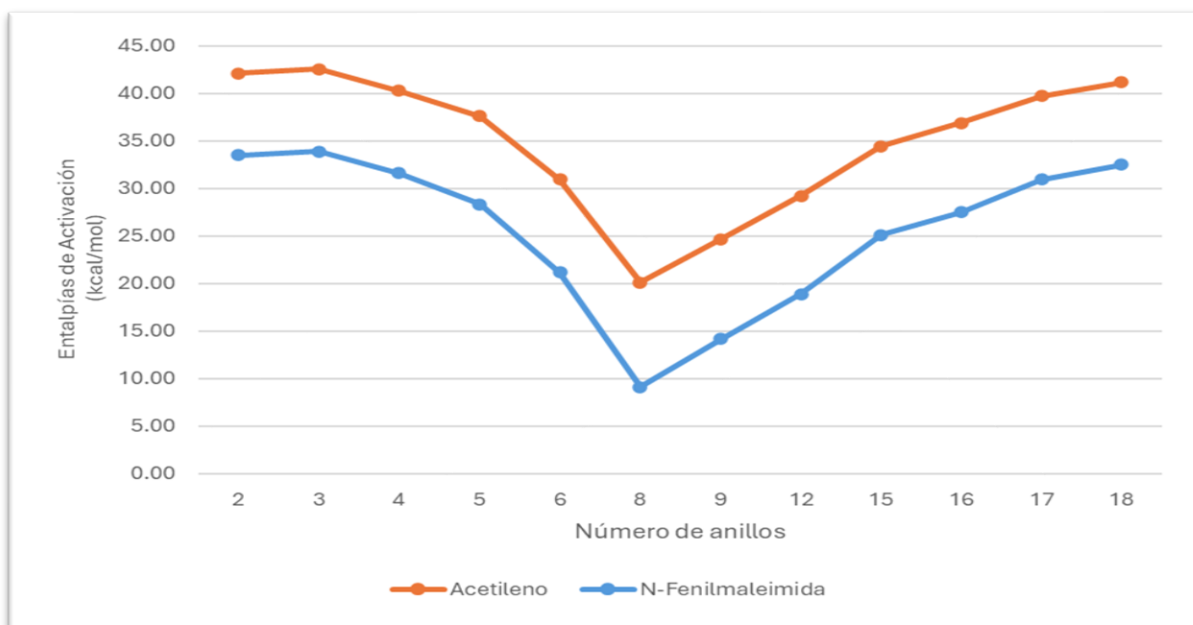


Gráfico 11.- Entalpías de activación para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

$T\Delta S^\ddagger$: Se observan valores negativos que indican que los estados de transición son más ordenados que los reactivos. La evolución conforme aumenta el número de anillos indican que esta propiedad no se ve afectada fuertemente por la estructura del PAH (Gráfico 12).

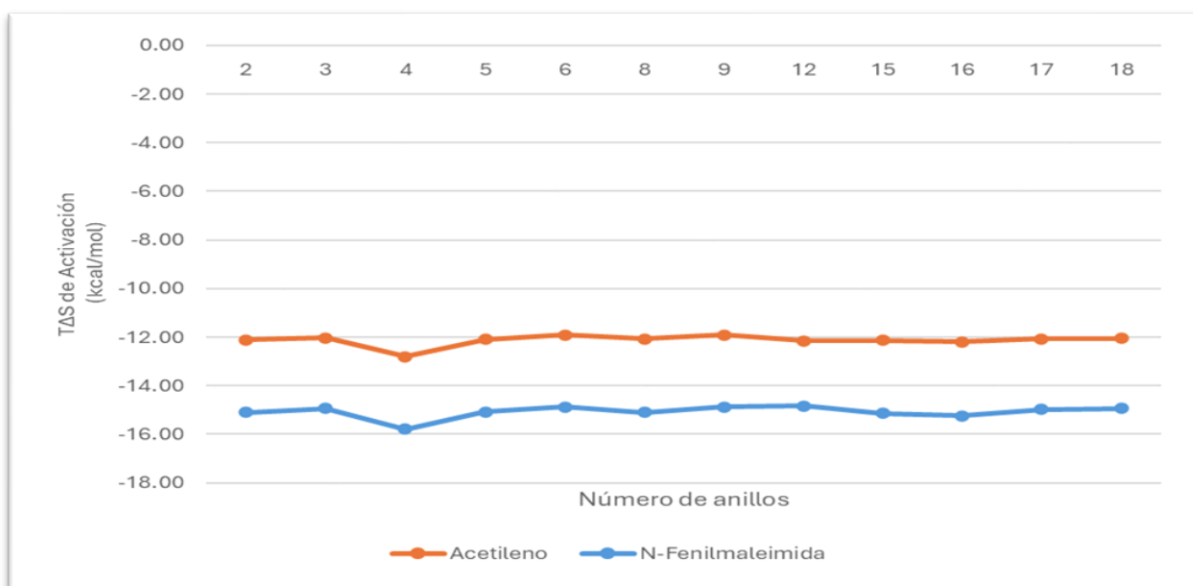


Gráfico 12.- $T\Delta S$ de activación para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

Los cálculos de la Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) confirmaron que los estados de transición conectan los cicloaductos y reactivos en la dirección progresiva e inverso, respectivamente. En el gráfico 13 se muestran los IRC para las reacciones de los PAHs con acetileno y en el gráfico 14, con N-fenilmaleimida. En estos se analizan 20 puntos a lo largo de la coordenada de reacción y se toma como referencia al estado de transición. Cabe señalar que con N-fenilmaleimida no se logró determinar IRC de la reacción de 2 anillos con el funcional M06-2X/6-31G(d), pero sí con los otros funcionales.

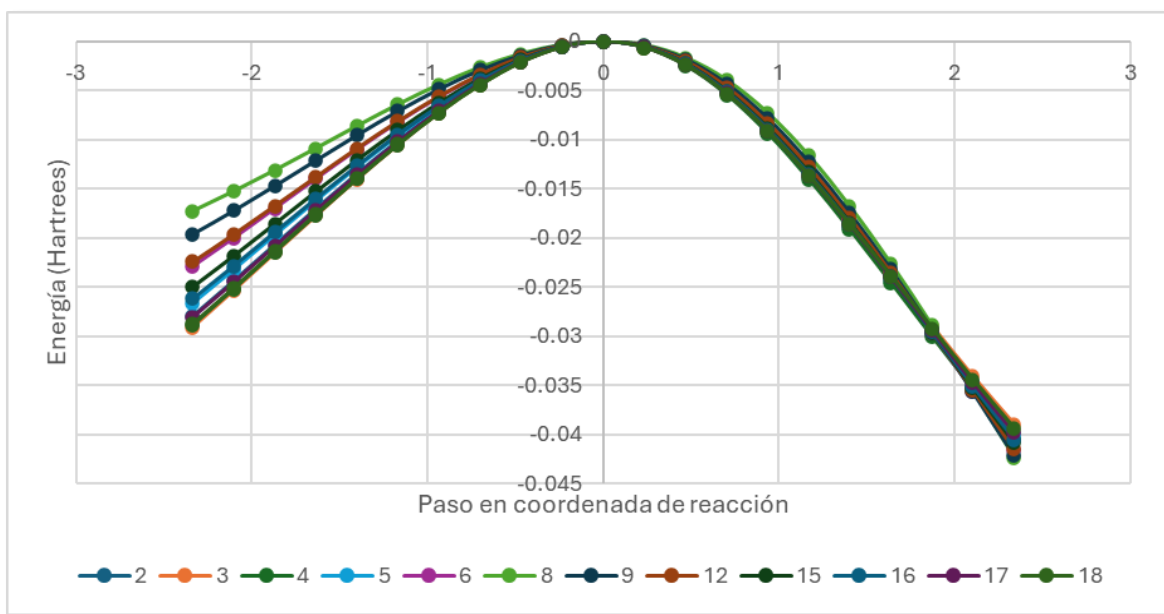


Gráfico 13.- IRC de reacciones de PAHs con acetileno en Hartrees

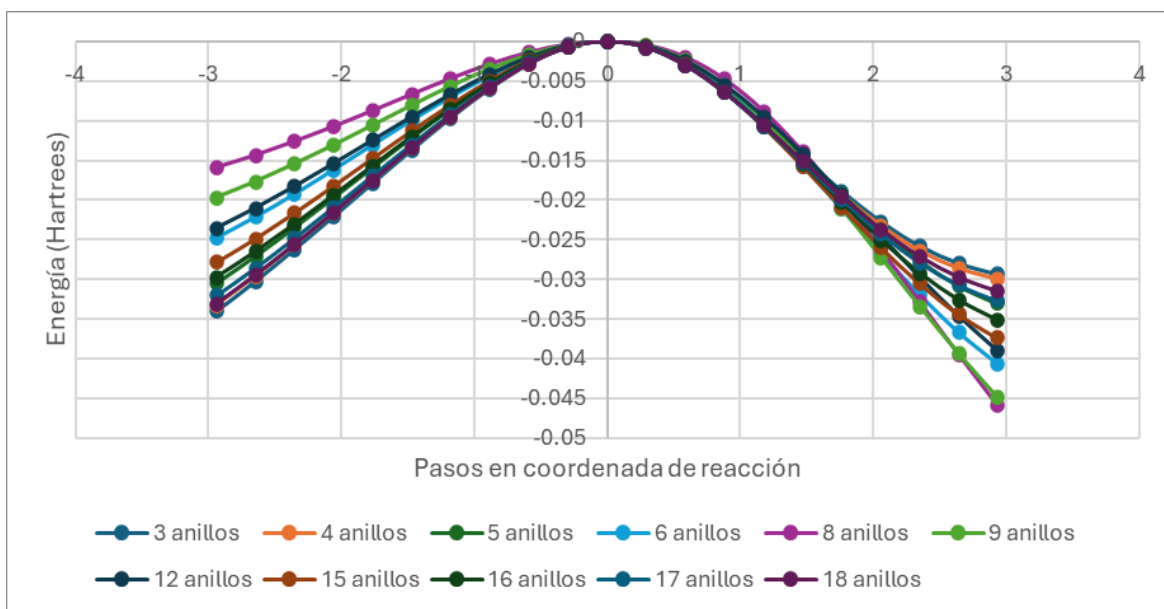


Gráfico 14.- IRC de reacciones de PAHs con N-fenilmaleimida en Hartrees.

Cabe destacar que no se identificaron otros complejos activados, ni intermediarios a lo largo de la coordenada de reacción. Asimismo, no se lograron encontrar complejos supramoleculares.

5.3.3 Propiedades termodinámicas

Por su parte, las propiedades termodinámicas del cicloaducto (ΔG_{CA}^0 , ΔH_{CA}^0 , $T\Delta S_{CA}^0$) muestran los siguientes resultados:

ΔG_{CA}^0 : Las reacciones de cicloadición con acetileno muestran que los cicloaductos más estables se producen en estructuras con 6, 8, 9 y 12 anillos. En contraste, para el dienófilo N-fenilmaleimida, únicamente los cicloaductos con 8 y 9 anillos presentan valores de energía negativa, lo que indica estabilidad termodinámica en esas estructuras específicas. Esto sugiere que el acetileno es un dienófilo más favorable en términos de estabilidad para una mayor diversidad de tamaños de anillos en comparación con la N-fenilmaleimida. Además, aquellas con ΔG_{CA}^0 negativo son espontáneas (Gráfico 15).

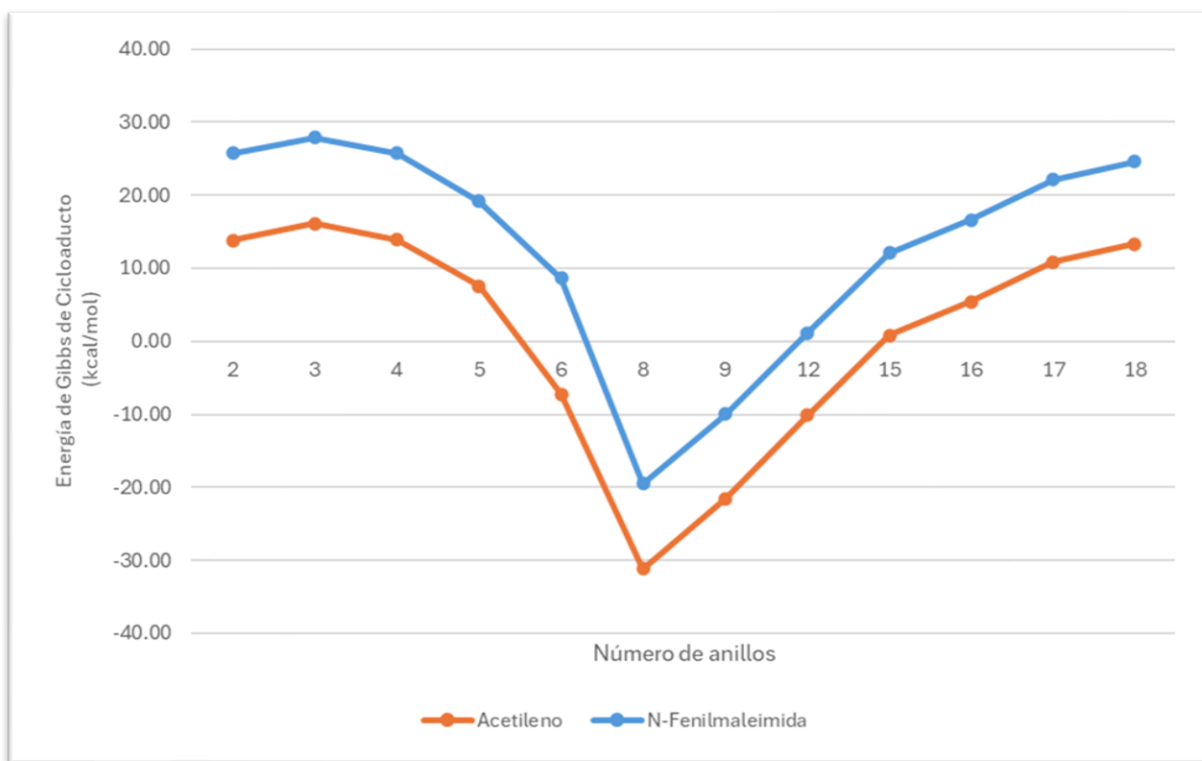


Gráfico 15.- ΔG_{CA}^0 para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

ΔH_{CA}^0 : Para el caso de las reacciones con acetileno, las reacciones de 2, 3, 4 y 18 anillos tienen valores positivos, lo que indica que son reacciones endotérmicas, mientras que el resto son exotérmicas. Para el caso de las reacciones con N-fenilmaleimida, son endotérmicas las estructuras de 2, 3, 4, 5, 16, 17 y 18 anillos, mientras que el resto, son exotérmicas. Para ambos casos, es el mismo comportamiento energético en el que la estructura de 8 anillos es la más exotérmica (Gráfico 16).

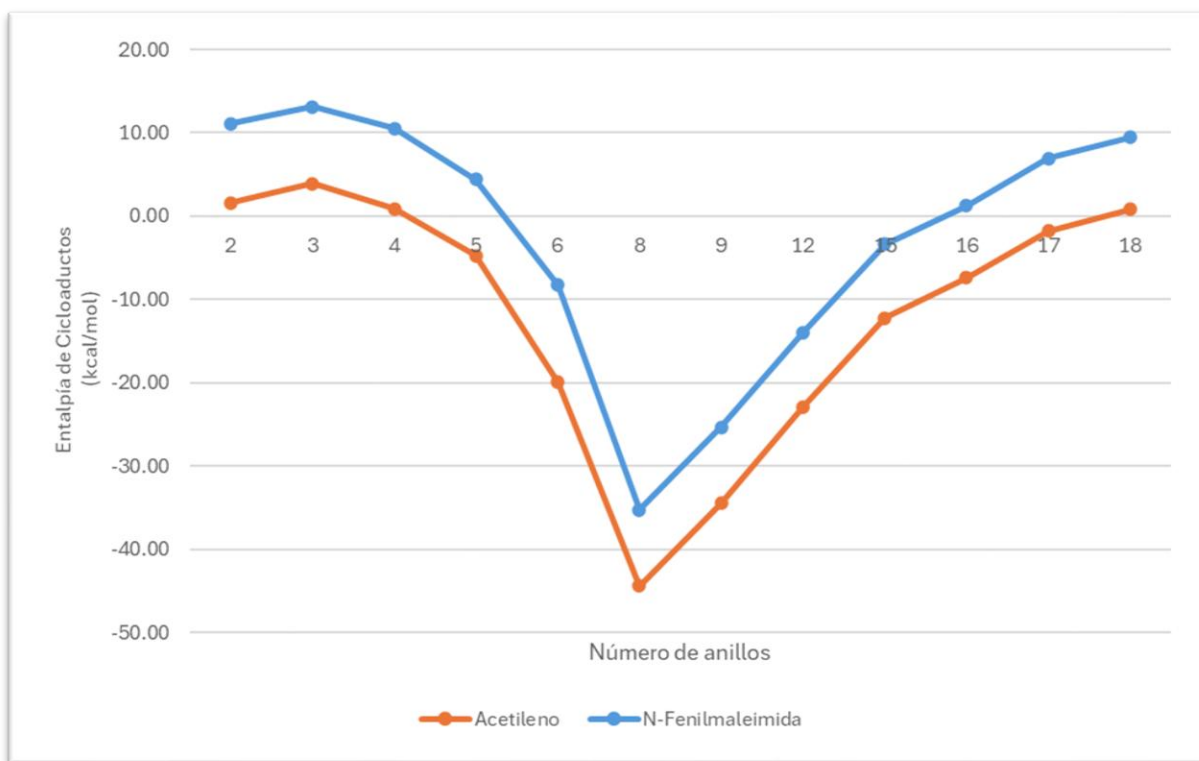


Gráfico 16.- ΔH_{CA}^0 para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

$T\Delta S_{CA}^0$: Para este caso, se observa un componente entrópico negativo para todas las reacciones, sin embargo, es más negativo para reacciones con N-fenilmaleimida que con acetileno. Esto indica que, al formarse los cicloaductos, los sistemas finales son más ordenados en relación con el estado inicial cuando se usa N-fenilmaleimida como dienófilo. En términos de interpretación, valores más negativos, reflejan una mayor pérdida de entropía, lo cual es consistente con un sistema más restringido en términos de grados de libertad en el producto. Por lo tanto, las reacciones con N-fenilmaleimida implican una mayor reducción del desorden molecular que las reacciones con acetileno (Gráfico 17).

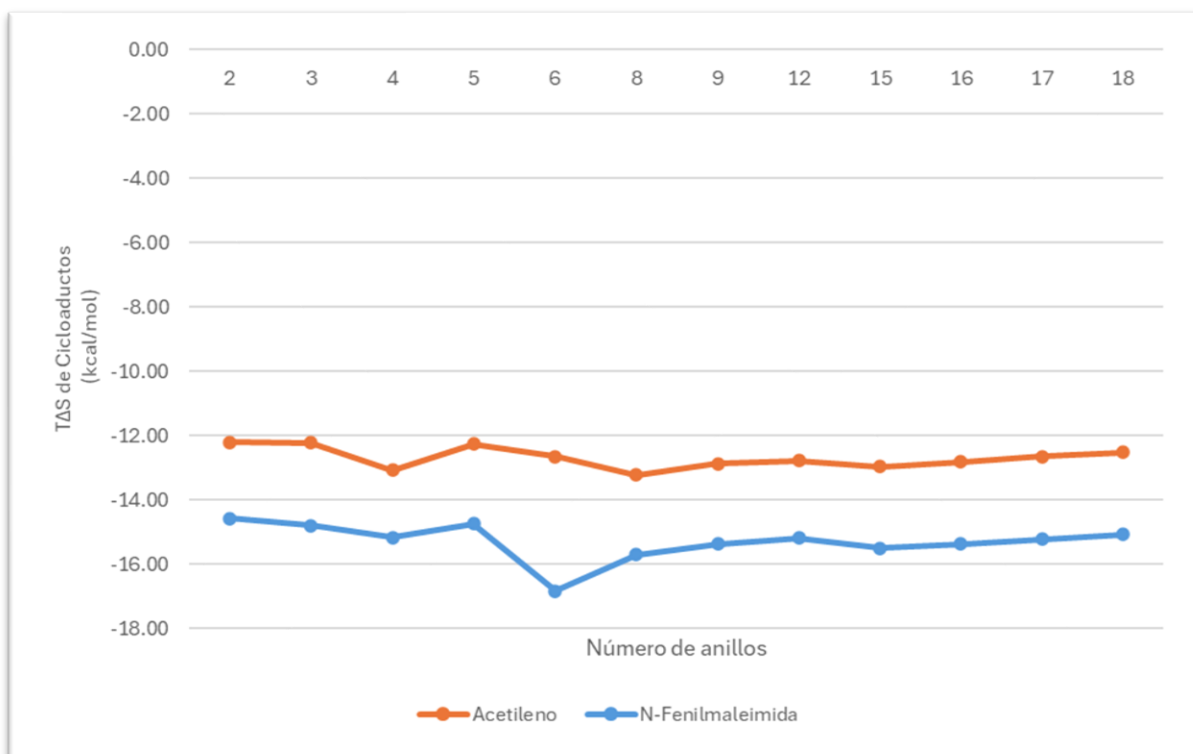


Gráfico 17.- $T\Delta S_{CA}^0$ para reacciones con Acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

En este contexto, al analizar estos parámetros en la etapa del cicloaducto se observa que las reacciones con acetileno de 6, 8, 9 y 12 anillos tienen un control entálpico, lo que indica que estas reacciones dependen de los cambios en las energías de enlace. Por su parte, las reacciones de 2, 3, 4, 5, 15, 16 y 17, 18 son controladas por entropía, lo que indica que están impulsadas por el desorden o la dispersión de energía (Gráfico 18).

Por su parte, las reacciones con N-fenilmaleimida de 8 y 9 anillos tienen control entálpico, mientras que el resto, control entrópico (Gráfico 19).

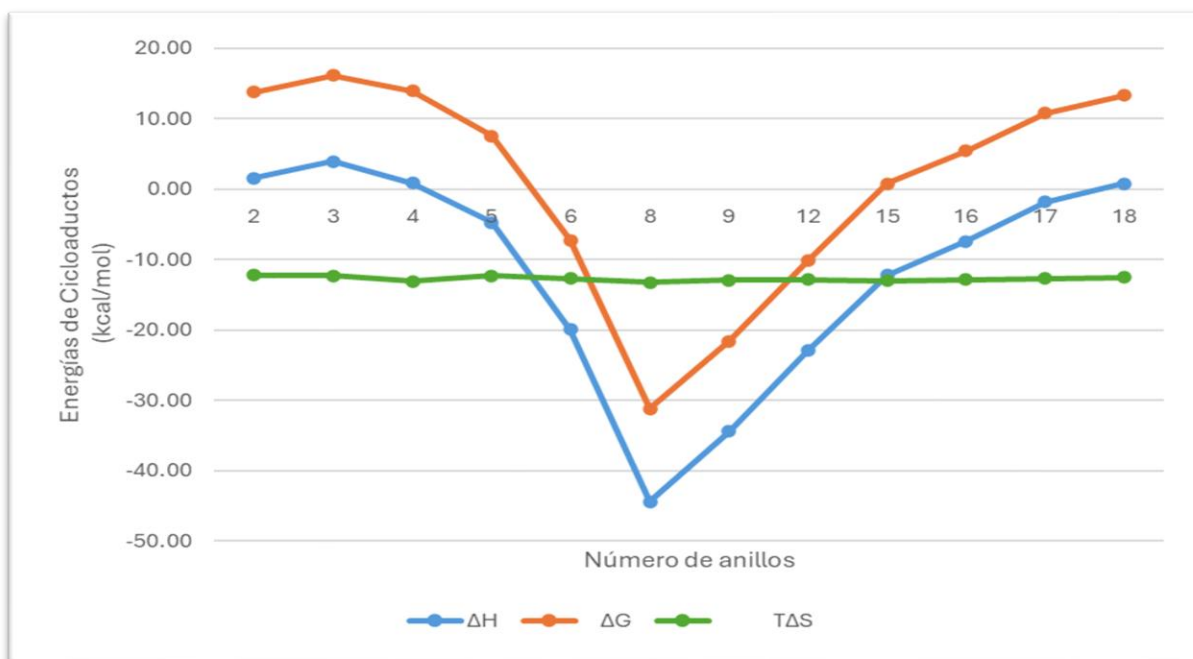


Gráfico 18.- Contribución de entalpía y entropía en etapa de cicloaducto en reacción con acetileno en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

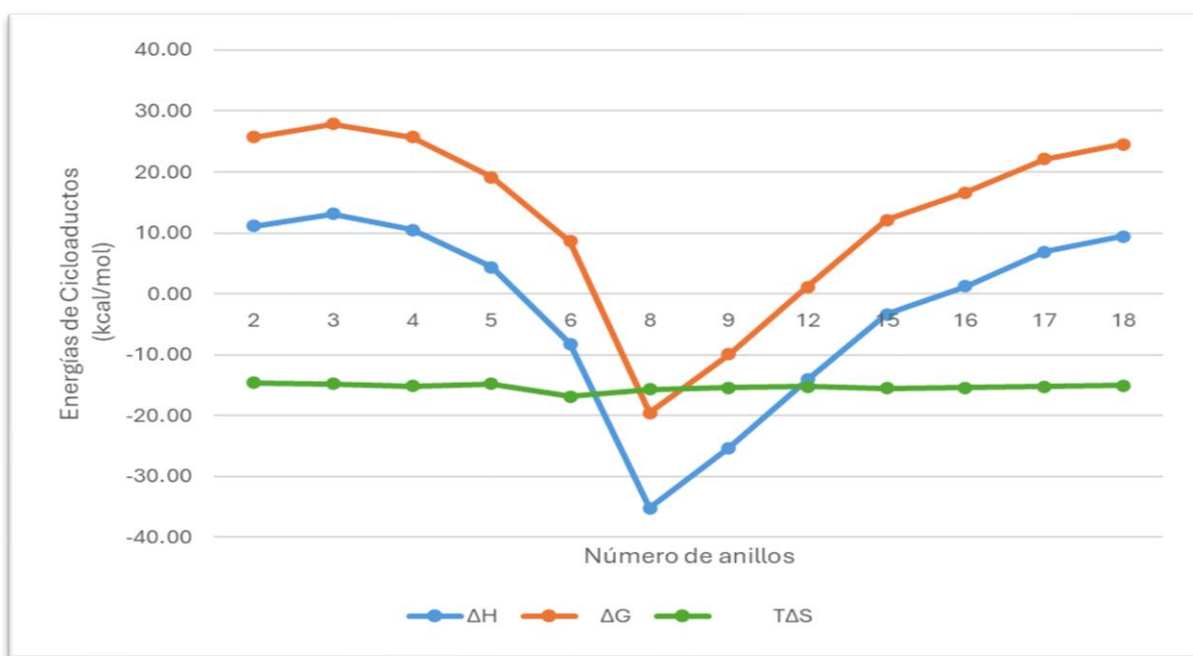


Gráfico 19.- Contribución de entalpía y entropía en etapa de cicloaducto en reacción con N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

Para las propiedades termodinámicas de los productos finales (PF) de la deshidrogenación/extensión π -anulativa ($\Delta G_{PF}^0, \Delta H_{PF}^0, T\Delta S_{PF}^0$) se observan los siguientes resultados.

ΔG_{PF}^0 : Se observa que las reacciones con acetileno tienen una estabilidad considerablemente mayor que aquellas con N-fenilmaleimida (Gráfico 20).

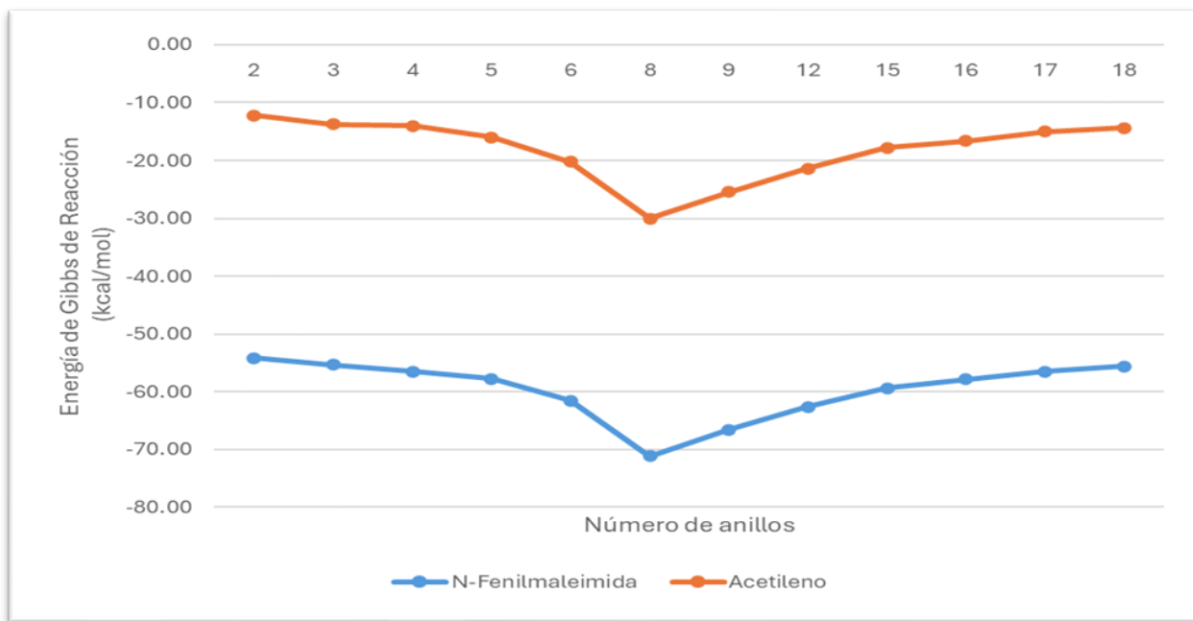


Gráfico 20.- ΔG_{PF}^0 de reacciones con acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

ΔH_{PF}^0 : En este caso, los valores indican una alta exotermicidad para las reacciones con acetileno, mientras que para las reacciones con N-fenilmaleimida también son exotérmicas, pero en menor proporción (Gráfico 21).

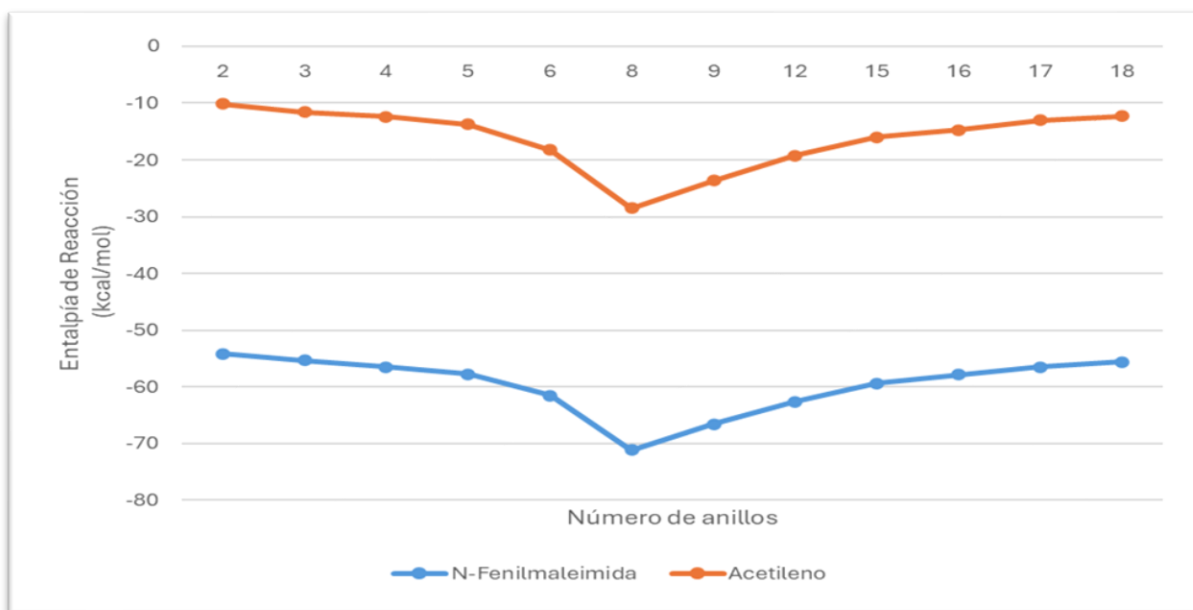


Gráfico 21.- ΔH_{PF}^0 de reacciones con acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

$T\Delta S_{PF}^0$: Las reacciones con acetileno están asociadas a una disminución de entropía, mientras que las reacciones con N-fenilmaleimida conlleva un incremento de entropía. Estas características se mantienen prácticamente constantes independientemente del número de anillos del PAH, indicando que la naturaleza entrópica de las reacciones depende más del tipo de dienófilo que de la estructura del sistema aromático (Gráfico 22).

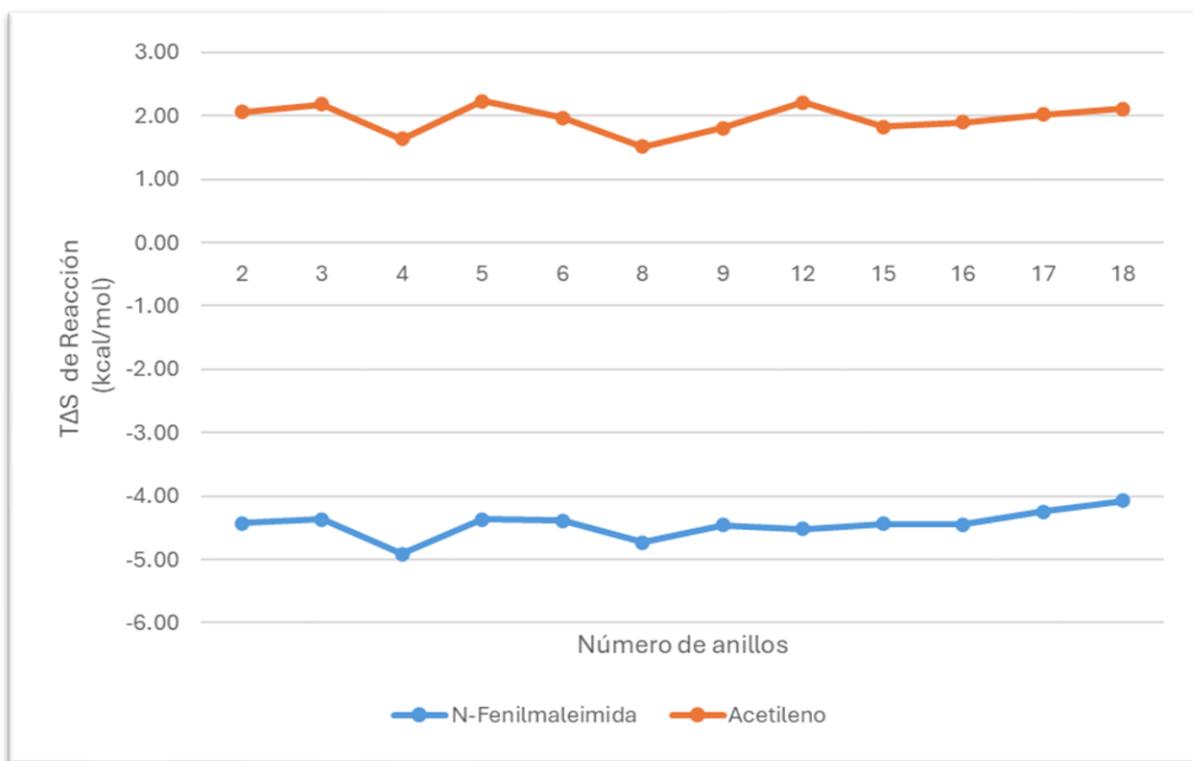


Gráfico 22.- $T\Delta S_{pF}^0$ de reacciones con acetileno y N-fenilmaleimida en kcal/mol con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

5.3.4 Relación de propiedades

Al hacer el análisis de regresión lineal para los distintos parámetros estudiados, se obtuvieron coeficientes de determinación (R^2) de las tablas 6 y 7 para reacciones con acetileno y 8 y 9 para reacciones con N-fenilmaleimida⁷⁷ con los datos obtenidos con el nivel de teoría M06-2X/6-31G(d).

Los parámetros globales, I , A , S , η , ω mostraron R^2 entre 0.3 y 0.37 con las propiedades energéticas de las etapas de reacción.

⁷⁷ TS se refiere al estado de transición; CA a cicloaducto; P a producto. ZPV se refiere a energías vibracionales en punto cero, ΔG a la energía libre de Gibbs y ΔH a la entalpía. Todos los valores se reportan en kcal/mol.

En el caso de NICS(1)zz, los valores de R^2 fueron bajos en las correlaciones con las energías de las etapas de reacción, lo que sugiere que no es efectivo para la determinación de la reactividad en la coordenada de reacción.

Por el contrario, HOMA mostró R^2 más altos, principalmente en las correlaciones con las energías de los productos y en menor medida con las del estado de transición. Esto podría indicar que la geometría inicial y el grado de deslocalización electrónica de la región bahía tienen un impacto directo en la estabilización de los productos.

Además, HOMA también tiene valores moderados de R^2 con algunos parámetros globales I , A , S , η , ω lo que establece una conexión indirecta entre las propiedades globales y las etapas de reacción. Esto sugiere que los parámetros globales, aunque generalizados, contienen información sobre la estabilidad electrónica general del sistema, que se transmite a través de la influencia de la aromaticidad localizada en la región bahía. Aunque estos parámetros no están diseñados para describir directamente las características específicas de las regiones reactivas, su conexión con otros descriptores como HOMA sugiere que también influyen de manera indirecta en las propiedades energéticas.

Etapa/Propiedad	I	A	X	S	η	ω	NICS(1)zz	HOMA
TS (ZPV)	0.35	0.31	0.09	0.31	0.33	0.28	0.16	0.57
$\Delta G^\ddagger$	0.35	0.31	0.09	0.31	0.33	0.28	0.16	0.56
$\Delta H^\ddagger$	0.35	0.31	0.08	0.31	0.32	0.27	0.17	0.56
Cicloaducto								
(ZPV)	0.37	0.33	0.11	0.34	0.35	0.34	0.18	0.61
ΔG_{CA}^0	0.36	0.33	0.10	0.33	0.34	0.30	0.19	0.60
ΔH_{CA}^0	0.37	0.33	0.10	0.33	0.35	0.30	0.18	0.60
Producto								
(ZPV)	0.37	0.32	0.09	0.33	0.34	0.29	0.18	0.68
ΔG_P^0	0.35	0.31	0.09	0.31	0.33	0.28	0.18	0.67
ΔH_P^0	0.35	0.31	0.08	0.31	0.33	0.27	0.19	0.67

Tabla 6.- Coeficientes de determinación de reacciones con Acetileno de propiedades termodinámicas y cinéticas (kcal/mol) con parámetros de reactividad global (eV) y aromaticidad

Aromaticidad/ Índice	I	A	X	S	η	ω
NICS(1)zz	.09	.12	.27	.06	.11	.09
HOMA	.61	.57	.29	.56	.59	.53

Tabla 7.- Coeficientes de determinación de reacciones con Acetileno entre parámetros de aromaticidad y de reactividad global (ev)

Etapa/Propiedad	I	A	X	S	η	ω	NICS(1)zz	HOMA
TS (ZPV)	0.35	0.31	0.09	0.31	0.33	0.28	0.16	0.57
$\Delta G^\ddagger$	0.35	0.31	0.09	0.31	0.33	0.28	0.16	0.56
$\Delta H^\ddagger$	0.35	0.31	0.08	0.31	0.32	0.27	0.17	0.56
Cicloaducto								
(ZPV)	0.37	0.33	0.11	0.34	0.35	0.34	0.18	0.61
ΔG_{CA}^0	0.36	0.33	0.10	0.33	0.34	0.30	0.19	0.60
ΔH_{CA}^0	0.37	0.33	0.10	0.33	0.35	0.30	0.18	0.60
Producto								
(ZPV)	0.37	0.32	0.09	0.33	0.34	0.29	0.18	0.68
ΔG_P^0	0.35	0.31	0.09	0.31	0.33	0.28	0.18	0.67
ΔH_P^0	0.35	0.31	0.08	0.31	0.33	0.27	0.19	0.67

Tabla 8.- Correlaciones de reacciones con N-fenilmaleimida de propiedades termodinámicas y cinéticas (kcal/mol) con parámetros de reactividad global (eV) y aromaticidad

Propiedad	I	A	X	S	η	ω
NICS(1)zz	.09	.12	.27	.06	.11	.09
HOMA	.61	.57	.29	.56	.59	.53

Tabla 9.- Correlación de reacciones con N-fenilmaleimida entre parámetros de aromaticidad y de reactividad global (eV)

Capítulo 6 – Conclusiones y perspectivas

6.1 Conclusiones

1. La hipótesis inicial fue validada, confirmando que la reactividad de los PAHs está influenciada por el número de anillos aromáticos en su estructura. Además, el coeficiente de determinación, R^2 , de los HOMA de la región bifenílica con las demás propiedades, aunado a la forma estructural de los PAHs, sugieren que la geometría también desempeña un papel relevante en la reactividad.
2. Los distintos niveles de teoría utilizados en los cálculos presentan similitud en las tendencias de los resultados. Sin embargo, para determinar el nivel de teoría más adecuado, se debe complementar el análisis teórico con datos experimentales.
3. Las reacciones estudiadas ocurren de manera suprafacial, sincrónica y concertada.
4. Se cumple el principio de HSAB, ya que los resultados de propiedades globales indican que la N-fenilmaleimida tendría mayor afinidad con los PAHs. Esto se observa con el análisis energético en el mecanismo de reacción, lo cual destaca la influencia de los grupos electroattractores.
5. La tendencia de la reactividad en la etapa del estado de transición y en función del número de anillos muestra un comportamiento oscilatorio: numéricamente disminuye de 2 a 8 anillos y aumenta de 8 a 18 anillos. Los resultados refuerzan la importancia de la geometría de la estructura en relación con su reactividad.
6. El análisis energético de las coordenadas de reacción mediante la CTST mostró que la estructura del dieno influye directamente con la reactividad. De acuerdo con el postulado de Hammond, se observa que, para las reacciones con acetileno de 2 a 3; 3 a 4; 4 a 5; y 18 a 19 anillos se asemejan al cicloaducto, mientras que el resto se asemejan a reactivos (5 a 6; 6 a 7; 8 a 9; 9 a 10; 12 a 13; 15 a 16; y 17 a 18 anillos). Para el caso de las reacciones con N-fenilmaleimida, las reacciones de 2 a 3; 3

a 4; 4 a 5; 5 a 6; 16 a 17; 17 a 18; y 18 a 19 anillos, se asemejan al cicloaducto, mientras que el resto, a reactivos (6 a 7; 8 a 9; 9 a 10; 12 a 13; 15 a 16).

7. El análisis del perfil energético indica que las reacciones con acetileno llevan a la extensión π -anulativa. Por su parte, en las reacciones con N-fenilmaleimida, la reacción de 8 a 9 anillos es más estable como cicloaducto; la reacción de 9 a 10 anillos lleva a la extensión π -anulativa; y el resto, es más estable luego de la deshidrogenación que ocurre de lado del reactivo aromático, es decir, requiere de energía para la extensión π -anulativa.
8. Las propiedades globales tienen coeficientes de determinación (R^2) débiles con las energías de las diferentes etapas en el mecanismo de reacción tanto con acetileno, como con N-fenilmaleimida, lo que indica que, con las estructuras que se estudiaron, estos parámetros no proporcionan información contundente para el análisis de reactividad.
9. Los índices NICS calculados para los anillos de la región bahía tienen valores bajos de R^2 tanto con los parámetros de reactividad global, como con los cinéticos y termodinámicos. En cambio, los índices HOMA demostraron tener valores moderados por lo que este parámetro sería una herramienta más útil para describir la influencia de la aromaticidad local en la reactividad.

6.2 Perspectivas

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se proponen las siguientes líneas de investigación futuras:

1. Ampliación del Conjunto de PAHs: Incorporar estructuras con variaciones geométricas para explorar con mayor detalle cómo la geometría afecta la reactividad y las propiedades electrónicas.
2. Análisis de Propiedades Locales y Globales: Profundizar en el estudio de índices de reactividad locales y globales y su relación con las diferentes etapas de la coordenada de reacción, con el objetivo de identificar patrones que expliquen mejor el comportamiento observado.
3. Exploración de otros dienófilos: Investigar la influencia de diferentes dienófilos, especialmente aquellos con grupos funcionales electroattractores o electrodonadores, para determinar su impacto en la estabilidad del estado de transición y la cinética de la reacción.
4. Efectos de disolvente: Realizar cálculos en presencia de disolventes de distintas polaridades para evaluar cómo el entorno afecta el mecanismo de reacción y la selectividad.

Bibliografía

- Abdel-Shafy, Hussein I., y Mona S. M. Mansour. "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation". *Egyptian Journal of Petroleum* 25, núm. 1 (2016): 107–23. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
- Alvarez-Ramírez, Fernando, y Yosadara Ruiz-Morales. "Database of Nuclear Independent Chemical Shifts (NICS) versus NICSZZ of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)". *Journal of Chemical Information and Modeling* 60, núm. 2 (el 24 de febrero de 2020): 611–20. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00909>.
- Anslyn, Eric, y Dennis Dougherty. *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books, 2006.
- Arnaut, Luis. *Chemical Kinetics*. Elsevier, 2021.
- Brown, W.H., B.L. Iverson, E.V. Anslyn, y C.S. Foote. *Organic Chemistry*. Cengage, 2022. <https://books.google.com.mx/books?id=dS4wzgEACAAJ>.
- Cao, Yang, Sílvia Osuna, Yong Liang, Robert C. Haddon, y K. N. Houk. "Diels–Alder Reactions of Graphene: Computational Predictions of Products and Sites of Reaction". *Journal of the American Chemical Society* 135, núm. 46 (el 20 de noviembre de 2013): 17643–49. <https://doi.org/10.1021/ja410225u>.
- Chattaraj, Pratim K., Hsing Lee, y Robert G. Parr. "HSAB principle". *Journal of the American Chemical Society* 113, núm. 5 (el 1 de febrero de 1991): 1855–56. <https://doi.org/10.1021/ja00005a073>.
- Cheng, Mei-Fun, y Wai-Kee Li. "A computational study of the Diels–Alder reactions involving acenes: reactivity and aromaticity". *Chemical Physics Letters* 368, núm. 5 (2003): 630–38. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01955-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01955-3).
- Chermette, H. "Chemical reactivity indexes in density functional theory". *Journal of Computational Chemistry* 20, núm. 1 (1999): 129–54. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<129::AID-JCC13>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<129::AID-JCC13>3.0.CO;2-A).
- Ciesielski, Arkadiusz, Tadeusz M. Krygowski, Michał K. Cyrański, Michał A. Dobrowolski, y Alexandru T. Balaban. "Are Thermodynamic and Kinetic Stabilities Correlated? A Topological Index of Reactivity toward Electrophiles Used as a Criterion of Aromaticity of Polycyclic Benzenoid Hydrocarbons". *Journal of Chemical Information and Modeling* 49, núm. 2 (el 23 de febrero de 2009): 369–76. <https://doi.org/10.1021/ci800400b>.
- Clar, E., y M. Zander. "927. Syntheses of coronene and 1 : 2-7 : 8-dibenzocoronene". *J. Chem. Soc.*, núm. 0 (1957): 4616–19. <https://doi.org/10.1039/JR9570004616>.
- Costa, José C. S., Ricardo M. Campos, Luís M. S. S. Lima, M. A. V. Ribeiro da Silva, y Luís M. N. B. F. Santos. "On the Aromatic Stabilization of Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *The Journal of Physical Chemistry A* 125, núm. 17 (el 6 de mayo de 2021): 3696–3709. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c01978>.
- Diels, Otto, y Kurt Alder. "Synthesen in der hydroaromatischen Reihe". *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 460, núm. 1 (1928): 98–122. <https://doi.org/10.1002/jlac.19284600106>.
- Dyan, Ok Ton, Gennady I. Borodkin, y Pavel A. Zaikin. "The Diels–Alder Reaction for the Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds". *European Journal of Organic Chemistry* 2019, núm. 44 (2019): 7271–7306. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901254>.

- Eldos, Haneen I., Nabil Zouari, Suhur Saeed, y Mohammad A. Al-Ghouti. "Recent advances in the treatment of PAHs in the environment: Application of nanomaterial-based technologies". *Arabian Journal of Chemistry* 15, núm. 7 (2022): 103918. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103918>.
- Evans, M. G., y M. Polanyi. "Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution". *Trans. Faraday Soc.* 31, núm. 0 (1935): 875–94. <https://doi.org/10.1039/TF9353100875>.
- Eyring, Henry. "The Activated Complex in Chemical Reactions". *The Journal of Chemical Physics* 3, núm. 2 (el 1 de febrero de 1935): 107–15. <https://doi.org/10.1063/1.1749604>.
- Fort, Eric H., Patrick M. Donovan, y Lawrence T. Scott. "Diels–Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* 131, núm. 44 (el 11 de noviembre de 2009): 16006–7. <https://doi.org/10.1021/ja907802g>.
- Fringuelli, Francesco, y Aldo Taticchi. *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
- Gara, Rayene, Mohamed Oussama Zouaghi, Laila Mohammed Humaid ALshandoudi, y Youssef Arfaoui. "DFT investigation of solvent, substituent, and catalysis effects on the intramolecular Diels-Alder reaction". *Journal of Molecular Modeling* 27, núm. 5 (el 7 de abril de 2021): 125. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04729-w>.
- García-Rodeja, Yago, Miquel Solà, F. Matthias Bickelhaupt, y Israel Fernández. "Reactivity and Selectivity of Bowl-Shaped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Relationship to C60". *Chemistry – A European Journal* 22, núm. 4 (2016): 1368–78. <https://doi.org/10.1002/chem.201502248>.
- Gazquez, José. "Chemical reactivity concepts in density functional theory." En *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*, 2a ed., 7–21, 2009.
- Geerlings, Paul, Eduardo Chamorro, Pratim Kumar Chattaraj, Frank De Proft, José L. Gázquez, Shubin Liu, Christophe Morell, Alejandro Toro-Labbé, Alberto Vela, y Paul Ayers. "Conceptual density functional theory: status, prospects, issues". *Theoretical Chemistry Accounts* 139, núm. 2 (el 31 de enero de 2020): 36. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-2546-7>.
- Gordon, M. Harris. *Cinética Química*. 2a ed. Reverté, 1973.
- Grein, Friedrich. "Twist Angles and Rotational Energy Barriers of Biphenyl and Substituted Biphenyls". *The Journal of Physical Chemistry A* 106, núm. 15 (el 1 de abril de 2002): 3823–27. <https://doi.org/10.1021/jp0122124>.
- Hamisu, Aliyu M., Azhar Ariffin, y Arief C. Wibowo. "Cation exchange in metal-organic frameworks (MOFs): The hard-soft acid-base (HSAB) principle appraisal". *Inorganica Chimica Acta* 511 (2020): 119801. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119801>.
- Heidar-Zadeh, Farnaz, Michael Richer, Stijn Fias, Ramón Alain Miranda-Quintana, Matthew Chan, Marco Franco-Pérez, Cristina E. González-Espinoza, et al. "An explicit approach to conceptual density functional theory descriptors of arbitrary order". *Chemical Physics Letters* 660 (2016): 307–12. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.039>.
- Hohenberg, P., y W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev.* 136, núm. 3B (noviembre de 1964): B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Huynh, Vinh Ngoc, Michael Leitner, Aditya Bhattacharyya, Lisa Uhlstein, Peter Kreitmeier, Patrick Sakrausky, Julia Rehbein, y Oliver Reiser. "Diels–Alder reactions and electrophilic substitutions with atypical regioselectivity enable functionalization of

- terminal rings of anthracene”. *Communications Chemistry* 3, núm. 1 (el 6 de noviembre de 2020): 158. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00407-9>.
- Ito, Hideto, Kyohei Ozaki, y Kenichiro Itami. “Annulative π -Extension (APEX): Rapid Access to Fused Arenes, Heteroarenes, and Nanographenes”. *Angewandte Chemie International Edition* 56, núm. 37 (2017): 11144–64. <https://doi.org/10.1002/anie.201701058>.
- Ito, Hideto, Yasutomo Segawa, Kei Murakami, y Kenichiro Itami. “Polycyclic Arene Synthesis by Annulative π -Extension”. *Journal of the American Chemical Society* 141, núm. 1 (el 9 de enero de 2019): 3–10. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09232>.
- Kekulé, Auguste. “Sur la constitution des substances aromatiques”. *Bulletin mensuel de la Société Chimique de Paris* 3 (1865): 98.
- Kohn, W., y L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. *Phys. Rev.* 140, núm. 4A (noviembre de 1965): A1133–38. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Kruszewski, J., y T. M. Krygowski. “Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model”. *Tetrahedron Letters* 13, núm. 36 (1972): 3839–42. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94175-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94175-9).
- Kurpanik, Aneta, Marek Matussek, Piotr Lodowski, Grażyna Szafraniec-Gorol, Michał Krompiec, y Stanisław Krompiec. “Diels–Alder Cycloaddition to the Bay Region of Perylene and Its Derivatives as an Attractive Strategy for PAH Core Expansion: Theoretical and Practical Aspects”. *Molecules* 25, núm. 22 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25225373>.
- Kurpanik, Aneta, Marek Matussek, Grażyna Szafraniec-Gorol, Michał Filapek, Piotr Lodowski, Beata Marcol-Szumilas, Witold Ignasiak, et al. “APEX Strategy Represented by Diels–Alder Cycloadditions—New Opportunities for the Syntheses of Functionalised PAHs”. *Chemistry – A European Journal* 26, núm. 53 (2020): 12150–57. <https://doi.org/10.1002/chem.202001327>.
- Laidler, Keith. *Chemical Kinetics*. 2a ed. Pearson, 1987.
- Levine, Ira N. *Química Cuántica*. 5ta ed. Prentice Hall, 2001.
- Li, Qingbin, Yihan Zhang, Ziyi Xie, Yonggang Zhen, Wenping Hu, y Huanli Dong. “Polycyclic aromatic hydrocarbon-based organic semiconductors: ring-closing synthesis and optoelectronic properties”. *J. Mater. Chem. C* 10, núm. 7 (2022): 2411–30. <https://doi.org/10.1039/D1TC04866J>.
- Loco, Daniele, Isabelle Chataigner, Jean-Philip Piquemal, y Riccardo Spezia. “Efficient and Accurate Description of Diels–Alder Reactions Using Density Functional Theory”. *ChemPhysChem* 23, núm. 18 (2022): e202200349. <https://doi.org/10.1002/cphc.202200349>.
- López, Carlos Silva, y Olalla Nieto Faza. “2 - Overview of the computational methods to assess aromaticity”. En *Aromaticity*, editado por Israel Fernandez, 41–71. Elsevier, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822723-7.00002-9>.
- Matsuoka, Wataru, Hideto Ito, y Kenichiro Itami. “Rapid Access to Nanographenes and Fused Heteroaromatics by Palladium-Catalyzed Annulative π -Extension Reaction of Unfunctionalized Aromatics with Diiodobiaryls”. *Angewandte Chemie International Edition* 56, núm. 40 (2017): 12224–28. <https://doi.org/10.1002/anie.201707486>.
- Méndez, Francisco, y José I. Gázquez. “The Fukui function of an atom in a molecule: A criterion to characterize the reactive sites of chemical species”. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* 106, núm. 2 (el 1 de abril de 1994): 183–93. <https://doi.org/10.1007/BF02840742>.

- Meneses, Henrique E., y Guilherme C. Bandeira. *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Occurrence and Health Issues*. Chemistry Research and Applications. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2013.
- Mojica, Martha, Francisco Méndez, y Julio A. Alonso. "Growth of Fullerene Fragments Using the Diels-Alder Cycloaddition Reaction: First Step towards a C60 Synthesis by Dimerization". *Molecules* 18, núm. 2 (2013): 2243–54. <https://doi.org/10.3390/molecules18022243>.
- Parr, Robert G., Robert A. Donnelly, Mel Levy, y William E. Palke. "Electronegativity: The density functional viewpoint". *The Journal of Chemical Physics* 68, núm. 8 (el 15 de abril de 1978): 3801–7. <https://doi.org/10.1063/1.436185>.
- Parr, Robert G., y Ralph G. Pearson. "Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity". *Journal of the American Chemical Society* 105, núm. 26 (el 1 de diciembre de 1983): 7512–16. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>.
- Patel, Avani Bharatkumar, Shabnam Shaikh, Kunal R. Jain, Chirayu Desai, y Datta Madamwar. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches". *Frontiers in Microbiology* 11 (2020). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>.
- Paternò, Giuseppe Maria, Goudappagouda, Qiang Chen, Guglielmo Lanzani, Francesco Scotognella, y Akimitsu Narita. "Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Graphene Quantum Dots: from Synthesis to Spectroscopy and Photonics". *Advanced Optical Materials* 9, núm. 23 (2021): 2100508. <https://doi.org/10.1002/adom.202100508>.
- Pearson, Ralph. "Hard and soft acids and bases". *Journal of the American Chemical Society* 85, núm. 22 (1963): 3533--3539.
- Pross, Addy. *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*. Vol. 35. 16, 1996.
- Raouafi, Sondes, y Faouzi Aloui. "New functional benzo[ghi]perylene derivatives: Synthesis and photophysical properties". *Journal of Molecular Structure* 1196 (2019): 685–90. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.022>.
- Roy, Debesh R., y Pratim K. Chattaraj. "9 - Conceptual density functional theory and aromaticity". En *Aromaticity*, editado por Israel Fernandez, 285–319. Elsevier, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822723-7.00009-1>.
- Sahoo, Briswa, Kumar Ravi, Bimal Banik, y Preetismita Borah. "Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs): Structures, Synthesis and their Biological Profile". *Current Organic Synthesis* 17, núm. 8 (2020): 625–40. <https://doi.org/10.2174/1570179417666200713182441>.
- Schleyer, Paul, Christoph Maerker, Alk Dransfeld, Haijun Jiao, y J.R. Nicolaas. "Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe." *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996): 6317--6318. <https://doi.org/10.1021/ja960582d>.
- Skupińska, Katarzyna, Irena Misiewicz, y Teresa Kasprzycka-Guttman. "Polycyclic aromatic hydrocarbons: physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms". *Acta poloniae pharmaceutica* 61, núm. 3 (2004): 233—240.
- Szatyłowicz, Halina, Paweł A. Wieczorkiewicz, y Tadeusz M. Krygowski. "3 - Molecular geometry as a source of electronic structure of π -electron systems and their physicochemical properties". En *Aromaticity*, editado por Israel Fernandez, 71–99. Elsevier, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822723-7.00003-0>.
- Tielens, A.G.G.M. "Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*". *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. Annual Reviews, 2008. <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211>.

- Tormena, Claudio, Jr Lacerda, y Kleber Oliveira. "Revisiting the stability of endo/exo Diels-Alder adducts between cyclopentadiene and 1,4-benzoquinone". *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010): 112–18. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000100017>.
- Wang, Zhe. "py.Aroma". Python, s/f.
- Zhang, Dongdong, y Lian Duan. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives toward Ideal Electron-Transporting Materials for Organic Light-Emitting Diodes". *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10, núm. 10 (el 16 de mayo de 2019): 2528–37. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b00526>.
- Zhang, Yunlong, Jordan N. Metz, Adam S. Gross, y Michael Siskin. "Unexpected Structural Effects on the Onset of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons". *Energy & Fuels* 37, núm. 8 (el 20 de abril de 2023): 5792–5804. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c04192>.

Anexos

FUNCIONAL/ ANILLOS	ΔG			ΔH			$T\Delta S$		
	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)
2	56.124	54.259	55.531	44.085	42.150	43.483	-12.038	-12.108	-12.048
3	55.868	54.579	55.464	43.922	42.558	43.466	-11.946	-12.020	-11.998
4	54.687	53.122	54.318	42.329	40.315	41.333	-12.359	-12.807	-12.984
5	52.159	49.704	50.713	40.144	37.621	38.523	-12.015	-12.082	-12.190
6	45.837	42.890	43.879	34.021	30.979	32.014	-11.817	-11.911	-11.864
8	36.286	32.171	33.407	24.456	20.097	21.172	-11.831	-12.073	-12.235
9	40.174	36.584	37.526	28.413	24.666	25.605	-11.761	-11.917	-11.921
12	44.777	41.384	42.846	32.897	29.238	30.734	-11.880	-12.145	-12.112
15	49.607	46.591	47.234	37.663	34.459	35.245	-11.945	-12.132	-11.988
16	51.754	49.117	50.258	39.583	36.916	38.156	-12.171	-12.201	-12.100
17	53.513	51.835	52.543	41.645	39.760	40.580	-11.869	-12.076	-11.963
18	54.496	53.216	53.858	42.682	41.175	41.912	-11.815	-12.041	-11.947

Tabla A 1.- Valores en kcal/mol de energías de activación en reacciones con acetileno

	ΔG			ΔH			$T\Delta S$		
FUNCIONAL/ ANILLOS	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)
2	55.976	48.622	49.532	41.640	33.525	34.642	-14.336	-15.097	-14.891
3	55.671	48.826	49.453	41.537	33.881	34.731	-14.134	-14.945	-14.722
4	54.598	47.423	48.126	39.940	31.624	32.391	-14.659	-15.798	-15.736
5	51.365	43.412	43.894	36.863	28.325	28.950	-14.502	-15.088	-14.945
6	44.030	36.084	36.322	29.903	21.203	21.814	-14.128	-14.882	-14.508
8	32.947	24.209	24.972	18.614	9.110	9.799	-14.334	-15.099	-15.173
9	37.464	29.039	29.698	23.287	14.156	14.857	-14.177	-14.883	-14.841
12	41.854	33.762	34.150	27.530	18.920	19.528	-14.323	-14.842	-14.622
15	47.651	40.283	39.979	34.071	25.145	25.098	-13.581	-15.138	-14.881
16	50.693	42.765	42.807	36.291	27.533	28.077	-14.403	-15.233	-14.730
17	52.725	45.943	45.614	38.815	30.960	31.027	-13.911	-14.984	-14.587
18	54.163	47.452	46.822	40.057	32.520	32.545	-14.106	-14.932	-14.277

Tabla A 2.- Valores en kcal/mol de energías de activación de reacciones con N-fenilmaleimida

FUNCIONAL/ ANILLOS	ΔG			ΔH			$T\Delta S$		
	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)
2	19.082	13.787	11.150	6.665	1.582	-1.168	-12.418	-12.205	-12.318
3	20.472	16.159	13.466	8.080	3.939	1.066	-12.393	-12.220	-12.399
4	18.473	13.936	10.759	5.966	0.859	-2.546	-12.507	-13.077	-13.305
5	13.408	7.579	4.270	0.941	-4.689	-8.378	-12.467	-12.267	-12.648
6	-0.095	-7.251	-10.996	-12.824	-19.904	-23.793	-12.729	-12.652	-12.797
8	-20.398	-31.162	-35.317	-33.540	-44.394	-48.710	-13.143	-13.232	-13.393
9	-12.303	-21.543	-25.718	-25.196	-34.413	-38.678	-12.893	-12.868	-12.959
12	-1.598	-10.117	-13.961	-14.498	-22.903	-26.870	-12.899	-12.786	-12.909
15	8.297	0.788	-3.439	-4.638	-12.177	-16.399	-12.937	-12.965	-12.961
16	12.245	5.427	2.213	-0.784	-7.395	-10.722	-13.030	-12.823	-12.935
17	16.248	10.853	7.286	3.520	-1.792	-5.349	-12.729	-12.644	-12.634
18	18.163	13.307	9.861	5.527	0.791	-2.686	-12.636	-12.516	-12.548

Tabla A 3.- Valores en kcal/mol de las energías de cicloaductos de reacciones con acetileno

FUNCIONAL/ ANILLOS	ΔG			ΔH			ΔS		
	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)
2	38.714	25.703	23.804	24.154	11.120	9.275	-14.561	-14.582	-14.530
3	39.777	27.917	25.509	25.287	13.113	11.205	-14.491	-14.803	-14.305
4	38.234	25.717	24.310	23.515	10.551	8.613	-14.720	-15.166	-15.697
5	32.924	19.128	16.790	18.329	4.391	1.901	-14.594	-14.738	-14.889
6	19.107	8.615	1.175	4.383	-8.222	-13.866	-14.725	-16.837	-15.041
8	-1.037	-19.507	-22.933	-16.163	-35.211	-38.669	-15.127	-15.704	-15.737
9	6.968	-9.935	-13.556	-7.912	-25.301	-28.772	-14.880	-15.366	-15.215
12	17.460	1.151	-2.323	2.676	-14.036	-17.128	-14.784	-15.187	-14.806
15	31.106	12.116	8.481	14.605	-3.384	-6.846	-16.502	-15.501	-15.328
16	31.320	16.638	13.633	16.169	1.271	-1.514	-15.152	-15.367	-15.147
17	35.155	22.149	18.976	20.425	6.934	3.999	-14.731	-15.215	-14.978
18	37.019	24.557	21.610	22.389	9.478	6.705	-14.631	-15.080	-14.906

Tabla A 4.- Valores en kcal/mol de las energías de cicloaductos de reacciones con N-fenilmaleimida

FUNCIONAL/ ANILLOS	ΔG			ΔH			$T\Delta S$		
	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)
2	-49.458	-49.687	-51.065	-54.015	-54.112	-55.539	-4.558	-4.425	-4.474
3	-50.722	-50.964	-52.557	-55.187	-55.327	-57.000	-4.466	-4.362	-4.443
4	-51.443	-51.563	-52.970	-56.168	-56.481	-58.110	-4.725	-4.917	-5.140
5	-52.473	-53.364	-54.919	-57.027	-57.727	-59.416	-4.554	-4.363	-4.497
6	-56.304	-57.135	-59.022	-60.792	-61.521	-63.544	-4.487	-4.386	-4.522
8	-64.051	-66.436	-68.114	-68.772	-71.166	-73.026	-4.721	-4.730	-4.912
9	-60.527	-62.134	-63.864	-65.086	-66.592	-68.461	-4.558	-4.457	-4.597
12	-56.668	-58.124	-59.806	-61.278	-62.642	-64.348	-4.609	-4.517	-4.542
15	-53.789	-54.900	-56.742	-58.315	-59.335	-61.250	-4.526	-4.434	-4.507
16	-52.547	-53.363	-57.207	-57.162	-57.807	-59.434	-4.616	-4.443	-4.479
17	-51.720	-52.271	-53.877	-56.110	-56.518	-58.252	-4.391	-4.246	-4.375
18	-51.198	-51.553	-53.497	-55.519	-55.623	-57.773	-4.320	-4.070	-4.276

Tabla A 5.- Valores en kcal/mol de las energías de productos de reacciones con acetileno

FUNCIONAL/ ANILLOS	ΔG			ΔH			TAS		
	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	M06-2X / 6-31G(d)	ω B97XD / 6-31G(d)
2	-11.136	-12.209	-10.818	-8.925	-10.149	-8.672	2.210	2.060	2.146
3	-12.647	-13.782	-12.632	-10.328	-11.599	-10.443	2.318	2.183	2.189
4	-13.069	-14.021	-12.924	-10.961	-12.389	-11.334	2.107	1.633	1.590
5	-14.479	-15.991	-15.118	-12.190	-13.752	-12.950	2.289	2.238	2.168
6	-18.830	-20.226	-19.347	-16.588	-18.256	-17.310	2.241	1.970	2.037
8	-27.402	-30.045	-29.176	-25.457	-28.527	-27.611	1.945	1.518	1.565
9	-23.565	-25.462	-24.666	-21.414	-23.655	-22.770	2.151	1.808	1.897
12	-19.670	-21.402	-20.193	-17.395	-19.193	-18.130	2.275	2.210	2.063
15	-16.390	-17.809	-17.203	-14.188	-15.981	-15.226	2.200	1.829	1.978
16	-15.027	-16.607	-15.536	-12.957	-14.705	-13.450	2.069	1.902	2.087
17	-14.095	-15.027	-14.153	-11.740	-13.004	-12.049	2.354	2.023	2.105
18	-13.542	-14.382	-13.415	-11.119	-12.275	-11.286	2.423	2.108	2.129

Tabla A 6.- Valores en kcal/mol de las energías de los productos en reacciones con N-fenilmaleimida

REGIÓN/ ANILLO	ΔG		ΔH		$T\Delta S$	
	D	R	D	R	D	R
2	-5.280	57.891	-11.552	52.736	-6.272	-5.155
3	-7.105	59.355	-13.288	53.821	-6.184	-5.534
4	-7.056	57.407	-13.346	51.187	-6.291	-6.220
5	-7.266	52.617	-13.514	46.877	-6.249	-5.740
6	-7.644	39.055	-13.736	33.313	-6.093	-5.743
8	-8.090	18.871	-14.335	12.861	-6.245	-6.011
9	-7.864	26.912	-14.018	21.110	-6.155	-5.801
12	-7.627	37.787	-13.733	31.982	-6.106	-5.805
15	-7.414	47.644	-13.575	42.041	-6.162	-5.604
16	-6.964	51.668	-13.388	45.805	-6.425	-5.864
17	-5.784	55.622	-12.409	50.144	-6.626	-5.478
18	-7.091	57.552	-13.183	52.111	-6.092	-5.440

Tabla A 7.- Valores en kcal/mol de las energías de deshidrogenación de la región del anillo (D) y del dienófilo (R) en reacciones con N-fenilmaleimida (B3LYP/6-31G(d))

	ΔG		ΔH		$T\Delta S$	
REGIÓN/ ANILLO	D	R	D	R	D	R
2	-15.263	51.304	-21.260	45.769	-5.996	-5.535
3	-16.779	54.014	-23.145	48.348	-6.366	-5.665
4	-16.875	50.630	-23.382	43.967	-6.507	-6.663
5	-17.069	45.484	-23.388	39.578	-6.318	-5.907
6	-17.519	31.475	-23.734	25.252	-6.215	-6.223
8	-17.414	7.472	-24.242	0.989	-6.827	-6.483
9	-17.283	17.040	-23.904	10.838	-6.621	-6.201
12	-17.559	28.440	-23.676	22.308	-6.116	-6.131
15	-16.545	39.578	-23.322	33.475	-6.777	-6.103
16	-17.141	43.953	-23.709	37.949	-6.569	-6.003
17	-17.150	49.431	-23.354	43.693	-6.205	-5.738
18	-16.957	51.742	-23.256	46.133	-6.300	-5.610

Tabla A 8.- Valores en kcal/mol de las energías de deshidrogenación de la región del anillo (D) y del dienófilo (R) en reacciones con N-fenilmaleimida (M062-X/6-31G(d))

REGIÓN/ ANILLO	ΔG		ΔH		$T\Delta S$	
	D	R	D	R	D	R
2	-15.810	50.863	-22.065	45.423	-6.254	-5.439
3	-18.304	53.580	-24.299	47.950	-5.996	-5.631
4	-17.480	50.364	-24.427	43.235	-6.946	-7.130
5	-17.980	44.276	-24.642	38.186	-6.662	-6.090
6	-18.762	29.508	-25.097	23.449	-6.335	-6.059
8	-18.971	5.378	-25.740	-1.209	-6.769	-6.588
9	-19.387	14.900	-25.562	8.714	-6.174	-6.186
12	-18.393	26.553	-25.170	20.536	-6.777	-6.017
15	-18.801	37.425	-25.382	31.212	-6.581	-6.213
16	-18.046	42.903	-24.820	36.699	-6.774	-6.204
17	-18.388	47.745	-25.041	42.133	-6.654	-138.264
18	-18.304	50.569	-24.931	44.810	-6.628	-5.760

Tabla A 9.- Valores en kcal/mol de las energías de deshidrogenación de la región del anillo (D) y del dienófilo (R) en reacciones con N-fenilmaleimida (ω B97XD/6-31G(d))

Anillos / Funcional	2	3	4	5	6	8
Potencial de Ionización						
B3LYP / 6-31G(d)	7.79	7.41	7.41	6.89	6.64	5.68
M062X / 6-31G(d)	8.23	7.85	7.87	7.36	7.09	6.05
WB97XD / 6-31G(d)	8.07	7.65	7.69	7.17	6.91	5.85
Afinidad electrónica						
B3LYP / 6-31G(d)	-1.02	-0.66	-0.58	-0.07	0.24	1.26
M062X / 6-31G(d)	-1.09	-0.70	-0.64	-0.11	0.22	1.33
WB97XD / 6-31G(d)	-1.23	-0.78	-0.75	-0.22	0.10	1.22
Potencial Químico						
B3LYP / 6-31G(d)	-3.38	-3.38	-3.42	-3.41	-3.44	-3.47
M062X / 6-31G(d)	-3.57	-3.58	-3.62	-3.63	-3.66	-3.69
WB97XD / 6-31G(d)	-3.42	-3.43	-3.47	-3.48	-3.50	-3.54
Electronegatividad						
B3LYP / 6-31G(d)	3.38	3.38	3.42	3.41	3.44	3.47
M062X / 6-31G(d)	3.57	3.58	3.62	3.63	3.66	3.69
WB97XD / 6-31G(d)	3.42	3.43	3.47	3.48	3.50	3.54
Dureza						
B3LYP / 6-31G(d)	4.41	4.04	3.99	3.48	3.20	2.21
M062X / 6-31G(d)	4.66	4.28	4.25	3.74	3.44	2.36
WB97XD / 6-31G(d)	4.65	4.22	4.22	3.69	3.41	2.32

Blandura						
B3LYP / 6-31G(d)	0.23	0.25	0.25	0.29	0.31	0.45
M062X / 6-31G(d)	0.21	0.23	0.24	0.27	0.29	0.42
WB97XD / 6-31G(d)	0.22	0.24	0.24	0.27	0.29	0.43
Electrofilicidad						
B3LYP / 6-31G(d)	1.30	1.41	1.46	1.67	1.85	2.72
M062X / 6-31G(d)	1.37	1.50	1.54	1.76	1.95	2.89
WB97XD / 6-31G(d)	1.26	1.40	1.42	1.64	1.80	2.70

Tabla A 10.- Valores de índices de reactividad global verticales de especies de 2 a 8 anillos en eV

Especies / Funcional	9	12	15	16	17	18	C₂H₂	N-Ph
Potencial de Ionización								
B3LYP / 6-31G(d)	5.94	5.69	5.68	5.63	5.79	5.87	11.10	8.37
M062X / 6-31G(d)	6.36	6.12	5.92	6.42	6.27	6.36	11.17	8.71
WB97XD / 6-31G(d)	6.17	5.93	5.75	6.25	6.12	6.21	11.10	8.62
Afinidad electrónica								
B3LYP / 6-31G(d)	1.00	1.27	1.27	1.35	1.21	1.15	-4.43	0.61
M062X / 6-31G(d)	1.04	1.32	1.54	1.06	1.21	1.15	-4.55	0.60
WB97XD / 6-31G(d)	0.91	1.18	1.39	0.91	1.03	0.96	-4.45	0.55
Potencial Químico								
B3LYP / 6-31G(d)	-3.47	-3.48	-3.47	-3.49	-3.50	-3.51	-3.34	-4.49
M062X / 6-31G(d)	-3.70	-3.72	-3.73	-3.74	-3.74	-3.76	-3.31	-4.66
WB97XD / 6-31G(d)	-3.54	-3.56	-3.57	-3.58	-3.58	-3.59	-3.33	-4.59
Electronegatividad								
B3LYP / 6-31G(d)	3.47	3.48	3.47	3.49	3.50	3.51	3.34	4.49
M062X / 6-31G(d)	3.70	3.72	3.73	3.74	3.74	3.76	3.31	4.66
WB97XD / 6-31G(d)	3.54	3.56	3.57	3.58	3.58	3.59	3.33	4.59
Dureza								
B3LYP / 6-31G(d)	2.47	2.21	2.21	2.14	2.29	2.36	7.76	3.88
M062X / 6-31G(d)	2.66	2.40	2.19	2.68	2.53	2.60	7.86	4.06
WB97XD / 6-31G(d)	2.63	2.38	2.18	2.67	2.54	2.62	7.77	4.03

Blandura								
B3LYP / 6-31G(d)	0.40	0.45	0.45	0.47	0.44	0.42	0.13	0.26
M062X / 6-31G(d)	0.38	0.42	0.46	0.37	0.40	0.38	0.13	0.25
WB97XD / 6-31G(d)	0.38	0.42	0.46	0.37	0.39	0.38	0.13	0.25
Electrofilicidad								
B3LYP / 6-31G(d)	2.44	2.74	2.74	2.84	2.67	2.61	0.72	2.60
M062X / 6-31G(d)	2.57	2.88	3.18	2.62	2.77	2.71	0.70	2.68
WB97XD / 6-31G(d)	2.38	2.66	2.92	2.40	2.51	2.45	0.71	2.61

Tabla A 11.- Valores de índices de reactividad global verticales de dienos de 9 a 18 anillos y de dienófilos en eV

Anillos / Funcional	2	3	4	5	6	8
Potencial de Ionización						
B3LYP / 6-31G(d)	7.60	7.30	7.29	6.82	6.57	5.63
M062X / 6-31G(d)	8.00	7.70	7.74	7.26	6.99	5.97
WB97XD / 6-31G(d)	7.82	7.50	7.56	7.06	6.80	5.76
Afinidad electrónica						
B3LYP / 6-31G(d)	-0.72	-0.50	-0.45	0.03	0.33	1.32
M062X / 6-31G(d)	-0.74	-0.50	-0.67	0.02	0.34	1.42
WB97XD / 6-31G(d)	-0.84	-0.58	-0.57	-0.08	0.00	1.32
Potencial Químico						
B3LYP / 6-31G(d)	-3.44	-3.40	-3.42	-3.43	-3.45	-3.47
M062X / 6-31G(d)	-3.63	-3.60	-3.54	-3.64	-3.67	-3.69
WB97XD / 6-31G(d)	-3.49	-3.46	-3.49	-3.49	-3.40	-3.54
Electronegatividad						
B3LYP / 6-31G(d)	3.44	3.40	3.42	3.43	3.45	3.47
M062X / 6-31G(d)	3.63	3.60	3.54	3.64	3.67	3.69
WB97XD / 6-31G(d)	3.49	3.46	3.49	3.49	3.40	3.54
Dureza						
B3LYP / 6-31G(d)	4.16	3.90	3.87	3.39	3.12	2.16
M062X / 6-31G(d)	4.37	4.10	4.21	3.62	3.33	2.27
WB97XD / 6-31G(d)	4.33	4.04	4.07	3.57	3.40	2.22
Blandura						
B3LYP / 6-31G(d)	0.24	0.26	0.26	0.29	0.32	0.46
M062X / 6-31G(d)	0.23	0.24	0.24	0.28	0.30	0.44
WB97XD / 6-31G(d)	0.23	0.25	0.25	0.28	0.29	0.45

Electrofilicidad						
B3LYP / 6-31G(d)	1.42	1.48	1.51	1.73	1.91	2.79
M062X / 6-31G(d)	1.51	1.58	1.48	1.83	2.02	3.01
WB97XD / 6-31G(d)	1.41	1.48	1.50	1.71	1.70	2.83

Tabla A 12.- Valores de índices de reactividad global adiabáticos de especies de 2 a 8 anillos en eV

Especies / Funcional	9	12	15	16	17	18	C2H2	N-Ph
Potencial de Ionización								
B3LYP / 6-31G(d)	5.89	5.65	5.45	5.57	5.75	5.83	10.98	7.99
M062X / 6-31G(d)	6.28	6.04	5.84	6.35	6.20	6.29	11.05	8.30
WB97XD / 6-31G(d)	6.08	5.84	5.65	6.16	6.04	6.13	10.98	8.16
Afinidad electrónica								
B3LYP / 6-31G(d)	1.07	1.33	1.54	1.44	1.26	1.20	-4.11	1.07
M062X / 6-31G(d)	1.13	1.40	1.63	1.15	1.29	1.23	-4.23	1.09
WB97XD / 6-31G(d)	1.02	1.28	1.50	1.01	1.13	1.06	-4.12	1.05
Potencial Químico								
B3LYP / 6-31G(d)	-3.48	-3.49	-3.50	-3.51	-3.50	-3.52	-3.44	-4.53
M062X / 6-31G(d)	-3.71	-3.72	-3.73	-3.75	-3.75	-3.76	-3.41	-4.69
WB97XD / 6-31G(d)	-3.55	-3.56	-3.57	-3.58	-3.58	-3.59	-3.43	-4.60
Electronegatividad								
B3LYP / 6-31G(d)	3.48	3.49	3.50	3.51	3.50	3.52	3.44	4.53
M062X / 6-31G(d)	3.71	3.72	3.73	3.75	3.75	3.76	3.41	4.69
WB97XD / 6-31G(d)	3.55	3.56	3.57	3.58	3.58	3.59	3.43	4.60
Dureza								
B3LYP / 6-31G(d)	2.41	2.16	1.96	2.06	2.25	2.32	7.55	3.46
M062X / 6-31G(d)	2.57	2.32	2.11	2.60	2.45	2.53	7.64	3.60
WB97XD / 6-31G(d)	2.53	2.28	2.08	2.58	2.45	2.54	7.55	3.55

Blandura								
B3LYP / 6-31G(d)	0.41	0.46	0.51	0.48	0.44	0.43	0.13	0.29
M062X / 6-31G(d)	0.39	0.43	0.47	0.38	0.41	0.40	0.13	0.28
WB97XD / 6-31G(d)	0.40	0.44	0.48	0.39	0.41	0.39	0.13	0.28
Electrofilicidad								
B3LYP / 6-31G(d)	2.51	2.81	3.12	2.98	2.73	2.67	0.78	2.97
M062X / 6-31G(d)	2.67	2.99	3.31	2.70	2.86	2.79	0.76	3.06
WB97XD / 6-31G(d)	2.49	2.78	3.07	2.49	2.61	2.55	0.78	2.98

Tabla A 13.- Valores de índices de reactividad global adiabáticos de dienos de 9 a 18 anillos y de dienófilos en eV

Criterio	2	3	4	5	6	8	9	12	15	16	17	18
B3LYP/6-31G(d)												
NICS(1)zz Izquierdo	23.70	29.27	26.37	25.70	31.21	18.13	28.94	26.97	29.64	33.22	35.07	35.50
NICS(1)zz Derecho	23.34	29.26	26.37	32.53	31.21	18.12	28.89	31.42	29.62	33.14	35.07	35.53
NICS Promedio	23.52	29.27	26.37	29.12	31.21	18.12	28.91	29.20	29.63	33.18	35.07	35.52
HOMA Izquierdo	0.97	0.85	0.89	0.84	0.83	0.68	0.76	0.77	0.79	0.79	0.77	0.75
HOMA Derecho	0.97	0.85	0.89	0.89	0.83	0.68	0.76	0.79	0.79	0.78	0.77	0.75
HOMA Promedio	0.97	0.85	0.89	0.87	0.83	0.68	0.76	0.78	0.79	0.78	0.77	0.75
M062X/6-31G(d)												
NICS(1)zz Izquierdo	-24.80	-30.19	-27.63	-26.86	-32.46	-20.26	-30.12	-29.40	-32.93	-35.02	-36.34	-36.33
NICS(1)zz Derecho	-24.80	-30.20	-27.66	-33.60	-32.45	-20.25	-30.12	-33.44	-32.92	-35.17	-36.34	-36.29
NICS Promedio	-24.80	-30.20	-27.65	-30.23	-32.45	-20.26	-30.12	-31.42	-32.92	-35.09	-36.34	-36.31
HOMA Izquierdo	0.99	0.89	0.93	0.93	0.89	0.69	0.81	0.82	0.87	0.86	0.84	0.82
HOMA Derecho	0.99	0.89	0.93	0.90	0.89	0.69	0.81	0.87	0.87	0.86	0.84	0.82
HOMA Promedio	0.99	0.89	0.93	0.91	0.89	0.69	0.81	0.84	0.87	0.86	0.84	0.82
ωB97XD/6-31G(d)												
NICS(1)zz Izquierdo	24.31	29.72	27.09	26.20	31.48	19.95	28.92	28.63	31.99	33.92	34.46	34.22
NICS(1)zz Derecho	24.19	29.73	27.10	32.76	31.47	19.93	28.92	32.59	31.98	33.95	34.46	34.22
NICS Promedio	24.25	29.73	27.10	29.48	31.47	19.94	28.92	30.61	31.98	33.93	34.46	34.22
HOMA Izquierdo	0.99	0.90	0.93	0.93	0.89	0.69	0.81	0.83	0.88	0.87	0.85	0.83
HOMA Derecho	0.99	0.90	0.93	0.90	0.89	0.69	0.81	0.88	0.88	0.88	0.85	0.83
HOMA Promedio	0.99	0.90	0.93	0.92	0.89	0.69	0.81	0.85	0.88	0.87	0.85	0.83

Tabla A 14.- Valores de aromaticidad para PAHs



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00130

Matrícula: 2223803363

Reactividad química de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en cicloadiciones Diels-Alder con extensión π anulativa (APEX) en regiones bahía.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 20 del mes de junio del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JUVENCIO ROBLES GARCIA
DR. JOAQUIN TAMARIZ MASCARUA
DR. ROBIN PREENJA SAGAR

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: CARLOS ENRIQUE CASILLAS ROMERO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Carlos Casillas

CARLOS ENRIQUE CASILLAS ROMERO
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Román Linares Romero

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

J. Robles

DR. JUVENCIO ROBLES GARCIA

VOCAL

J. Tamariz

DR. JOAQUIN TAMARIZ MASCARUA

SECRETARIO

R. Preenja

DR. ROBIN PREENJA SAGAR