



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**EXTENSIÓN DE LA AROMATICIDAD Y RESPUESTA A CAMPOS  
MAGNÉTICOS EN TRIANGULENOS MEDIANTE POLIACENOS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA  
Q. GUSTAVO DANIEL ZAMUDIO VIDAL**

**Dr. José Enrique Barquera Lozada  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

**Ciudad de México, México. Marzo del 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS**

**EXTENSIÓN DE LA AROMATICIDAD Y RESPUESTA A  
CAMPOS MAGNÉTICOS EN TRIANGULENOS  
MEDIANTE POLIACENOS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**Q. GUSTAVO DANIEL ZAMUDIO VIDAL**



Ciudad de México, 2023

*A mis padres y hermanos.  
Por su apoyo incondicional en tiempos de incertidumbre.  
Gracias por todo su amor.*

# Agradecimientos

Me es grato agradecer:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Química por la accesibilidad y calidad de la educación que recibí.
- A la DGTIC por el tiempo de cómputo otorgado en la supercomputadora Miztli mediante el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-304.
- Al CONACYT por la beca otorgada en mis estudios de maestría. CVU: 1082549.
- Al Dr. José Enrique Barquera Lozada por recibirme en su grupo, por compartirme de su paciencia y experiencia para realizar este trabajo y formarme como profesionalista, así como el contagio del interés por la fisicoquímica. Infinitas gracias y máximo respeto.
- A mis sinodales por su tiempo y experiencia empleados para nutrir este trabajo: los doctores Juan Raúl Álvarez Idaboy, Fernando Colmenares Landín, Marcelo Enrique Galván Espinosa, James S. M. Anderson y Tomás Rocha Rinza.
- A mi familia, que siempre ha apoyado cada uno de los pasos que he dado hasta ahora.
- A los colegas del grupo del Dr. Barquera por enriquecer la experiencia del posgrado y motivarme a seguir aprendiendo: Salvador Jiménez, Adrián Flores, Lydia Ledesma y Antonio Guillermo. Mención especial a Miguel Díaz y Ricardo Casiano por compartir materias, preocupaciones e ideas en todo este tiempo.
- A mis amigos de aventuras, que me permitieron conocer experiencias que tal vez de otra forma no hubiesen sucedido: Mirna González, Antonio Cienfuegos y Jimena Silva.
- A mis amigos de Las Hortalizas, que aún después de tantos años sigo divirtiéndome y alegrando de verlos crecer: Rodolfo García, Brando Delgado, David Rodríguez, Juan Gómez, Alejandro Castillo, Iván Monroy y Luis Yepez.
- A Etienne Andrade, con quien la confianza ha perdurado a lo largo de estos años y siempre es agradable compartir ideas y preocupaciones.

Este trabajo se desarrolló en el Departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química, UNAM asesorado por el Dr. José Enrique Barquera Lozada. Parte de este trabajo se presentó en:

**Simposio Interno del Instituto de Química**

Extensión de la aromaticidad y respuesta a campos magnéticos en triangulenos mediante poliacenos

Llevado a cabo el 9 de diciembre del 2021.

Gustavo Daniel Zamudio Vidal, Dr. José Enrique Barquera Lozada

## Resumen

Los zetrenos son un conjunto de polibencenoides que pueden ser vistos como dos fenalenos unidos a través de un aceno. Mientras que el fenaleno es el trianguleno más pequeño que presenta deslocalización electrónica en su región periférica siendo un monoradical, los acenos, hasta el heptaceno, son sistemas de capa cerrada cuya deslocalización electrónica ocurre en sus regiones centrales. La unión de ambos fenómenos resulta de interés desde la perspectiva tanto de la aromaticidad como del transporte electrónico. Se realizó un análisis de la aromaticidad en dos tipos de zetrenos (regulares e invertidos/forma de U) usando los índices de deslocalización (DIs) y el triple producto de la corriente magnética inducida ( $tp\mathbf{J}$ ), tomando como referencia los acenos con la misma cantidad de anillos lineales que los zetrenos. En los singuletes se encontró que los dos tipos de zetrenos presentan una mayor aromaticidad en los dos anillos externos de cada lado, siendo la región central menos aromática. A medida que los zetrenos crecen, emergen anillos centrales que compiten en aromaticidad con los anillos externos de la cadena lineal. Los estados tripletes fomentan un mayor carácter aromático de los anillos centrales, a costa de la aromaticidad de los otros anillos. Este comportamiento es completamente opuesto a los acenos, pero tampoco se recuperan los comportamientos del trianguleno que los constituye.

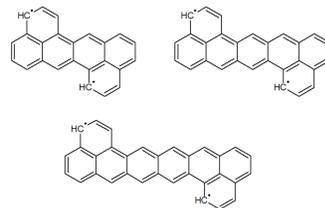
# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. PAHs: zetrenos, acenos, triangulenos y algunas generalidades . . . . .	7
1.2. Multiplicidad en los PAHs . . . . .	8
1.3. Aromaticidad y descriptores . . . . .	9
<b>2. Metodología</b>	<b>11</b>
<b>3. Resultados</b>	<b>13</b>
3.1. Acenos: tetraceno (4a), pentaceno (5a) y hexaceno (6a) . . . . .	13
3.2. Zetrenos: hexazetreno (Z4), heptazetreno (Z5) y octazetreno (Z6) . . .	15
3.3. Zetrenos invertidos: hexazetreno (ZI4), heptazetreno (ZI5) y octazetreno (ZI6) . . . . .	19
<b>4. Conclusiones</b>	<b>23</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>24</b>

# 1. Introducción

## 1.1. PAHs: zetrenos, acenos, triangulenos y algunas generalidades

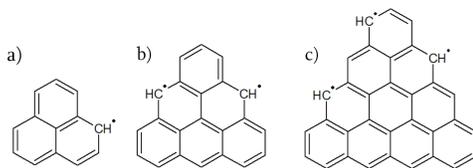
Los hidrocarburos policíclicos aromáticos, abreviados como PAHs por sus siglas en inglés, son una clase de moléculas compuestas por más de dos anillos aromáticos fusionados entre sí de manera lineal, angular o en cúmulos, compartiendo átomos de carbono entre sí. Dichas moléculas están presentes en ambientes tan variados que van desde los restos de combustiones derivadas de actividades humanas, pasando por medios naturales como las cenizas volcánicas, hasta el frío medio interestelar donde predominan las bajas temperaturas.<sup>1</sup> A pesar de que una gran cantidad de ellos son tóxicos para el ser humano, algunos ha sido utilizados como precursores para fabricar pigmentos, pesticidas, plásticos o resinas.<sup>2</sup>



**Figura 1:** Hexa, hepta y octazetrenos estudiados en este trabajo

Los zetrenos son un grupo amplio de moléculas conformadas por anillos de benceno fusionados formando un arreglo tipo “Z” como se muestran en la Figura 1. Sintéticamente fueron un desafío por su inestabilidad al momento de querer aislarlos, pues estos se descomponen en contacto con el aire, a temperatura ambiente o incluso en ambientes oscuros.<sup>3</sup> A nivel electrónico, los zetrenos representan un campo abierto aún por explorar,

pues varias de ellas tienen características de capa abierta en su estado basal a pesar de estar únicamente compuestas por átomos de carbono e hidrógeno y tener números pares de electrones. Otros PAHs que también se distinguen por esta característica son los triangulenos (ver Figura 2), cuyos electrones desapareados derivados de estructuras de capa abierta hicieron necesario emplear métodos de síntesis poco convencionales como la dehidrogenación por STM/AFM adherido a monocapas debido a su alta reactividad.<sup>4-7</sup> Por otro lado, los triangulenos no son el único tipo de policiclos que puede mantener estructuras con capas abiertas. En poliacenos se ha observado que hasta el heptaceno, el estado basal es fundamentalmente singulete. A tamaños mayores, los estados de capa abierta son los que predominan, siendo el singulete el principal hasta el nonaceno, derivando en estrategias de síntesis cada vez más complicadas.<sup>8</sup>



**Figura 2:** Triangulenos más representativos: **a)** [2]trianguleno o fenaleno, **b)** [3]trianguleno y **c)** [4]trianguleno

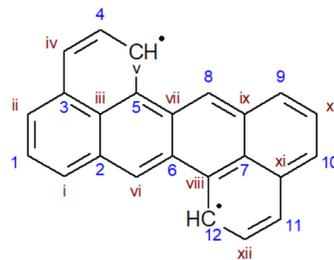
Entre los polibencenoides cuyas estructuras electrónicas han generado interés son los poliacenos, triangulenos y nanofragmentos triangulares de grafeno (TGNF por sus siglas en inglés). Tal interés yace en la relación observada entre el tamaño del sistema y su movilidad electrónica: entre mayor sea el tamaño del sistema conjugado, la movilidad electrónica aumenta, haciendo de los hidrocarburos policíclicos aromáticos buenos candidatos para transistores de efecto de campo orgánicos (OFETs por sus siglas en inglés).<sup>9-12</sup>

## 1.2. Multiplicidad en los PAHs

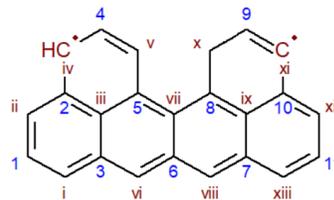
Anteriormente, Ovchinnikov<sup>13</sup> propuso que para hidrocarburos conjugados, el momento angular de espín asociado al estado basal podría ser predicho mediante la generación de dos tipos de subredes en una molécula. Este método considera etiquetar alternadamente a los átomos de carbono, de manera que al etiquetar uno como “A”, los vecinos inmediatos se etiquetarían como “A<sup>+</sup>”. De esta forma se generan las subredes A y A<sup>+</sup>. Con la siguiente expresión y considerando lo anterior, se puede calcular el espín total de la molécula:

$$S = \frac{|n_A - n_{A^+}|}{2} \quad (1)$$

en donde  $n_A$  indica el número de átomos de carbono de la subred A, mientras que  $n_{A^+}$  refiere a los carbonos de la subred A<sup>+</sup>. Con esto, la predicción de las multiplicidades de los estados basales reside en únicamente aplicar la regla de  $2S + 1$ . El sistema de subredes para el hexazetreno regular e invertido se muestran en las Figuras 3 y 4. De acuerdo a la regla de Ovchinnikov, la multiplicidad esperada en el estado basal es un singulete para el sistema de la Figura 3 y un triplete para el sistema de la figura 4. A modo de ejemplo, la regla de Ovchinnikov resulta ser buena para la predicción de estados singuletes desde el naftaleno hasta el dodecaceno. Sin embargo, su gran limitante es que no predice si las multiplicidades son singuletes de capa abierta o singuletes de capa cerrada.<sup>8,14</sup>



**Figura 3:** Etiquetado de subredes A y A<sup>+</sup> con números arábigos y romanos, respectivamente, en el hexazetreno.  $n_A = 12$  y  $n_{A^+} = 12$ .



**Figura 4:** Etiquetado de subredes A y A<sup>+</sup> con números arábigos y romanos, respectivamente, en el hexazetreno invertido.  $n_A = 11$  y  $n_{A^+} = 13$ .

### 1.3. Aromaticidad y descriptores

Aunque establecer si un compuesto es aromático o no resulta complicado, después de casi siglo y medio desde su asociación con el benceno, la aromaticidad no tiene una única forma de definirse, pues no existe un operador mecanocuántico asociado. Por ende, no es una propiedad medible. Actualmente y en términos muy generales, etiquetar a un compuesto como *aromático* implica que tiene cierta similitud con el benceno en términos de ciertas propiedades fisicoquímicas como su reactividad, longitudes de enlace o desplazamientos químicos. Los sistemas aromáticos suelen estar caracterizados por tener más de una estructura resonante y actualmente no está restringido a sistemas anulares, planos, conjugados y con  $4n + 2$  electrones  $\pi$  como lo describió Hückel hace casi un siglo atrás.<sup>15-18</sup>

Dada la ausencia de un instrumento que mida la aromaticidad, hoy en día se emplean diversos índices basados en propiedades estructurales, energéticas, magnéticas y electrónicas para evaluar el tipo de aromaticidad de las moléculas. En este trabajo se empleó el *triple producto de la densidad de corriente inducida* y el *índice de deslocalización*, denotados respectivamente como  $\text{tp}\mathbf{J}$  y  $\delta(A,B)$ , que pertenecen, en este orden, a los descriptores magnéticos y electrónicos. La densidad de corriente magnética inducida  $\mathbf{J}$ , está definida de la siguiente forma:<sup>19</sup>

$$\mathbf{J}^{\mathbf{B}} = -\frac{e^2}{2m_e}\mathbf{B} \times \mathbf{r}_0(\rho_0^{(0)})^2 - i\hbar\frac{e^2}{m_e}\sum_{j \neq 0}\Psi_j^{(1)}\nabla\Psi_0^{(0)} + \Psi_0^{(0)}\nabla\Psi_j^{(1)} \quad (2)$$

donde  $\Psi_0^{(0)}$  y  $\Psi_j^{(1)}$  son las funciones de onda del sistema sin y con perturbación por un campo magnético, respectivamente. Esta última representa la suma sobre los  $j$  estados excitados cuando hay una perturbación externa. En este caso, dicha perturbación es la generada por el campo magnético externo. Por la naturaleza de  $\mathbf{J}$ , se puede saber en qué dirección gira las corrientes inducidas pues se trata de un campo vectorial. Si el campo externo  $\mathbf{B}$  apunta en la dirección del lector, la corriente que gire en sentido antihorario se conoce como *paratrópica*, mientras que la que gira en sentido horario es *diatrópica*. La densidad de corriente  $\mathbf{J}$  ha sido usado extensivamente en la evaluación de la aromaticidad en moléculas que van desde anulenos, fullerenos, porfirinas, sistemas tipo Möbius, compuestos de boro y clústeres metálicos.<sup>20</sup>

Sin embargo, sistemas con múltiples anillos como los PAHs presentan ciertas dificultades asociadas a la definición de  $\mathbf{J}$ , pues el cálculo de  $\mathbf{J}$  requiere definir un plano por el cual se integra la corriente que fluya a través de él.<sup>21</sup> En tales sistemas, se cae en ambigüedades sobre el origen de dicha corriente por la contribución de múltiples anillos.

Por ello, el triple producto de la densidad de corriente permite generar un mapa en donde únicamente con escalares se representa la dirección e intensidad de la corriente inducida. Se define como

$$\text{tp}\mathbf{J} = \mathbf{B} \cdot \nabla \times \mathbf{J} = \epsilon_{i,j,k} B_i \nabla_j \mathbf{J}_k \quad (3)$$

y permite recuperar la descripción de aromaticidad que proporciona la densidad de corriente, simplificando el análisis del campo vectorial  $\mathbf{J}$ .<sup>22,23</sup>

Por otro lado, el índice de deslocalización (DI por sus siglas en inglés) nos indica el número de electrones que se están compartiendo entre dos átomos cualesquiera. Está definido como:

$$\delta(A, B) = 2 \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4)$$

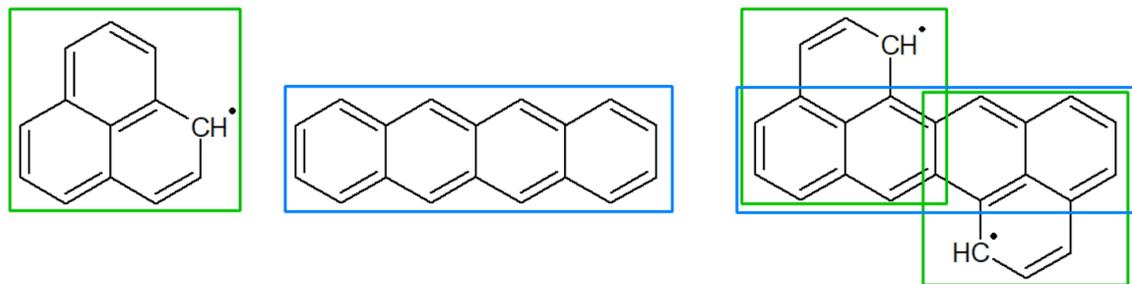
en donde  $\rho_{xc}$  es la densidad de intercambio y correlación, definida como la diferencia entre la densidad de pares y la probabilidad de hallar, al mismo tiempo, dos electrones independientes en dos posiciones diferentes  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , siendo posible que  $\mathbf{r}_1$  sea igual a  $\mathbf{r}_2$ :

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \quad (5)$$

Dado dos átomos cualesquiera A y B, se requiere conocer sus regiones espaciales asociadas  $\Omega_A$  y  $\Omega_B$  si se quiere calcular propiedades atómicas. En la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés), estas regiones están definidas por la separación generada debido a las superficies de cero flujo del gradiente de la densidad electrónica,  $\nabla\rho$ , que rodean a un atractor de  $\nabla\rho$ . Este atractor es el *núcleo atómico* y su región delimitada asociada es una *cuenca atómica*.<sup>24</sup>

En moléculas polibencenoides se ha visto que hay deslocalización medida por la ecuación 4 más importante en carbonos en posiciones *para* por encima de posiciones más cercanas como la *meta* dentro de un mismo anillo y se forman los conocidos sextetos de Clar dentro de sus estructuras mesoméricas.<sup>25</sup> Sin embargo, sistemas como los triangulenos presentan DIs más grandes entre carbonos a dos enlaces de distancia interanulares que entre carbonos intranulares a la misma distancia, favoreciendo la deslocalización entre anillos y vía periférica sin formar sextetos aromáticos. Agregado a lo anterior, sus DIs en posiciones *meta* son mayores que en *para*, rompiendo con lo esperado de otros PAHs ya conocidos.<sup>26</sup> A pesar de ya haberse estudiado los zetrenos, no se ha observado una relación de la aromaticidad entre los triangulenos y acenos, partes constituyentes de los zetrenos (ver Figura 5 con el hexazetreno). Este trabajo plantea discutir la aromaticidad bajo los términos de deslocalización electrónica y las corrientes magnéticas

inducidas como uno de sus efectos derivados de la estructura electrónica de esta clase de polibencenoides.

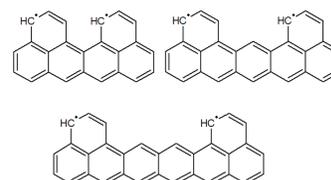


**Figura 5:** Fragmentos en un zetreno (hexazetreno): el fenaleno en verde y el tetraceno en azul

## 2. Metodología

Mediante la teoría de funcionales de la densidad (DFT)<sup>27,28</sup>, se realizaron optimizaciones de energía y su análisis de frecuencias en Gaussian 09<sup>29</sup> con el método M06-2X/def2TZVP,<sup>30-32</sup> asegurándose de trabajar con mínimos en energía y no estados de transición. Los zetrenos a optimizar se eligieron basados en que los poliacenos pueden formar circuitos de más de seis electrones  $\pi$ , por lo que más de un anillo estaría involucrado en el flujo de electrones en la molécula.<sup>33</sup> También se consideró que los triangulenos son moléculas de capas abiertas con carácter radical, predicho por la regla de Ovchinnikov.<sup>26</sup> Con estos dos hechos, se propuso la idea de observar la influencia de unir estos dos grupos de moléculas con multiplicidades distintas para formar los zetrenos correspondientes: zetreno/hexazetreno, heptazetreno y octazetreno. En la siguiente sección (Figura 11) quedan explícitamente representados los zetrenos estudiados.

Por otro lado, las variantes que de aquí en adelante se denominarán como *zetrenos invertidos* son aquellas en las que se forman regiones tipo *bahía* al invertir uno de los extremos del zetreno, tal y como se observa en la figura 6. De acuerdo con la regla de Ovchinnikov, la multiplicidad esperada para este tipo de moléculas en su estado basal es un triplete.



**Figura 6:** Hexa, hepta y octazetrenos invertidos estudiados en este trabajo

En los casos de singuletes de capa abierta (OSS), se consideró la búsqueda de funciones de onda con pérdida de simetría después de haber optimizado la molécula y confirmado como un mínimo de energía por análisis vibracional. Con esto se verifica si la función de onda encontrada en la optimización admite otro tipo de soluciones que den una menor energía. Si este fue el caso, se habla de una *inestabilidad en la función de onda* y se requiere de una reoptimización de geometría, tomando como punto de partida una función de onda de capa abierta. Los últimos dos pasos se repitieron hasta dejar de encontrar inestabilidades en la función de onda. En este contexto, conocido como *Broken-Symmetry DFT* o *BS-DFT*, se ha observado que mejora la aproximación a estados de menor energía con multiplicidades bajas y mejora la descripción de las densidades electrónicas al minimizar la contaminación de espín. Además, BS-DFT es capaz de recuperar comportamientos que no se observan con facilidad en métodos correlacionados como MPn o MCSCF al mismo tiempo que representa un mejor compromiso entre el tiempo de cómputo y eficiencia.<sup>7,34</sup>

Sin embargo, a pesar de que la regla de Ovchinnikov predice estados singuletes y tripletes para los zetrenos y sus contrapartes invertidas, respectivamente, es importante considerar que existe la posibilidad de que el otro estado posible esté presente. Si tenemos un singulete diradical como estado basal, es viable la existencia de un estado triplete cercano en energía, así como un estado basal triplete cercano en energía a un singulete. También se tomó en cuenta la diferencia de energía entre los singuletes de capa cerrada (CSS) y de capa abierta (OSS) para saber cual es el estado preferible. Con dicho singulete, se consideró el cálculo de las excitaciones adiabáticas entre singuletes y tripletes  $\Delta E_{S-T}$  para tener una idea de la separación de ambos estados. Por ello, se usó la versión UM06-2x en los casos de capa abierta. Las diferencias de energía consideraron la corrección de punto cero (ZPE).

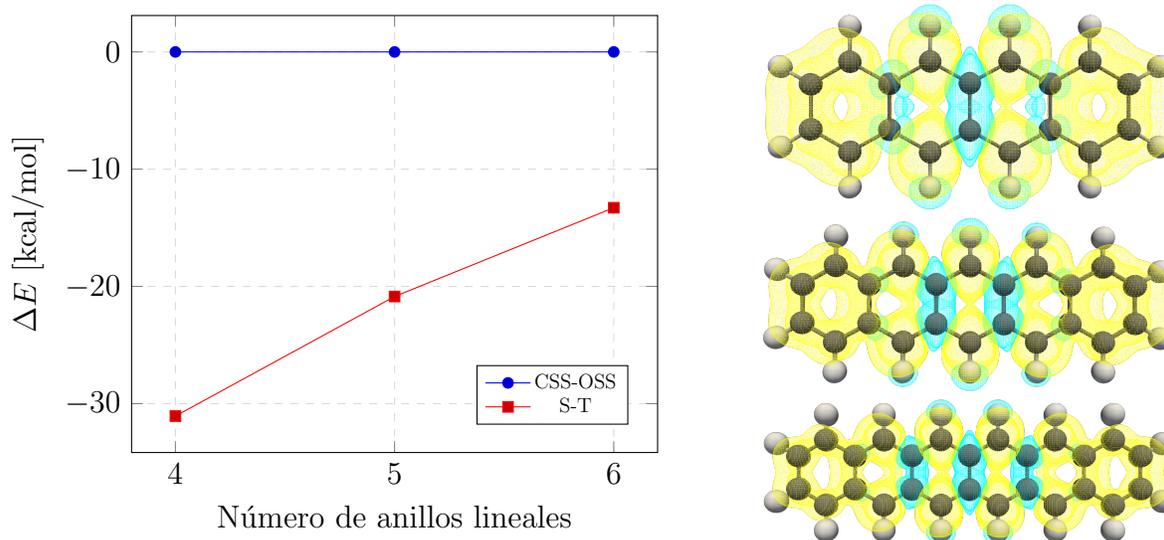
Para tener indicios sobre la posición del electrón desapareado, se generaron isosuperficies de la densidad de espín, que se calcula como  $\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha} - \rho_{\beta}$ . Esto se relaciona directamente con el exceso de electrones  $\alpha/\beta$  en la molécula de acuerdo a si  $\rho_{\alpha\beta}$  es positivo/negativo, respectivamente. Dichas isosuperficies se calcularon usando AIMAll 19.02.13<sup>35</sup>.

Se calcularon los índices de deslocalización (DIs) para ciertos átomos de carbono en los polibencenoides haciendo uso del esquema de partición de regiones atómicas dado por QTAIM. A lo largo del texto, se mostrarán los pares de átomos elegidos para esta propiedad. Complementariamente, se calcularon las corrientes magnéticas inducidas  $\mathbf{J}$  con planos a 1 bohr de distancia por encima del plano molecular y perpendicular al

campo magnético aplicado. Con ello, se tomaron como referencia para el centro de otros dos planos de iguales características, pero situados 0.05 bohr por encima y por debajo para tener un *bloque de planos de J* para calcular  $tp\mathbf{J}$ . Tanto los DIs como los bloques de  $\mathbf{J}$  se calcularon en conjunto usando AIMAll y las funciones de onda obtenidas de Gaussian bajo el método CSGT<sup>36</sup>-(R/U)M06-2x/def2TZVP para obtener la función de onda perturbada necesaria para  $\mathbf{J}$ . El cálculo de  $tp\mathbf{J}$ , usando una malla numérica cúbica de 0.05 au de espaciamiento, y el procesamiento de las imágenes de isosuperficies se realizaron en Paraview 5.4.1<sup>37</sup>.

### 3. Resultados

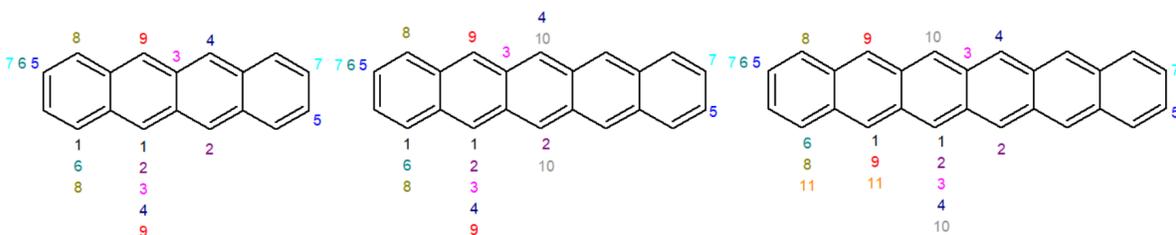
#### 3.1. Acenos: tetraceno (4a), pentaceno (5a) y hexaceno (6a)



**Figura 7: Izquierda:** Diferencias energéticas entre estados singletes de capa cerrada y capa abierta (círculos) y el singlete más estable con el triplete (cuadrados) en acenos. **Derecha:** Isosuperficies (amarillo:  $5 \times 10^{-4}$ , cian:  $-5 \times 10^{-4}$ ) de  $\rho_{\alpha\beta}$  de estados tripletes en (de arriba a abajo): tetraceno, pentaceno y hexaceno.

En los acenos estudiados se observó que las funciones de onda OSS dan resultados similares a las CSS, lo que indica que dichas funciones de onda se convierten en estados de capa cerrada. La Figura 7 muestra que no hay diferencias energéticas entre ambas, aún cuando se otorgó libertad espacial a los orbitales para acceder a soluciones de menor energía. Por ello, al referirse a los singletes, estos serán los CSS. A su vez, la diferencia entre los estados tripletes y singletes dan como resultado brechas S-T que favorecen al singlete y lo posicionan como la configuración del estado basal de cada aceno estudiado, en línea con lo ya reportado tanto teóricamente usando métodos que modelan mejor la

correlación electrónica como experimentalmente.<sup>8</sup>



**Figura 8:** Pares de átomos elegidos para los DIs de la tabla 1

Los índices de deslocalización empleados en este trabajo se definieron de la siguiente forma. Tomando como ejemplo el tetraceno mostrado en la Figura 8, se eligieron pares de átomos y se etiquetaron con un número, resultando en nueve pares con un color propio para facilitar su identificación y comparación con otras moléculas similares dentro de este trabajo. De esta forma se buscó hacer notar las diferencias entre pares de átomos a dos y tres enlaces de distancia tanto de modo interanillo como intranillo y corroborar si los zentrenos tienen comportamientos similares a los acenos o a los trianulenos. A lo largo del texto se usaron tres estilos de fuente para especificar a cuantos enlaces de distancia se encuentran los pares de carbonos, en concordancia con lo especificado en las tablas con los valores de cada DI: **negritas** para pares a **3 enlaces de distancia**, *itálicas* para pares a *2 enlaces de distancia* y con texto regular para pares de más de 3 enlaces de distancia. Así, al hablar del par **8** del tetraceno triplete, que involucra a dos carbonos en posición *para* del anillo externo y que están etiquetados con un “8” en color dorado, este tiene un valor de  $79.8 \times 10^{-3}$  au de acuerdo a la Tabla 1.

En términos de la aromaticidad, al examinar los DIs de la Tabla 1 y Figura 8 para los estados singuletes, se observa que los pares **8-10** son los de mayor contribución a la deslocalización, acorde con el hecho de que los PAHs tienen una mayor deslocalización en las posiciones *para* que en las *orto* o *meta*.<sup>25,38</sup> El reparto de electrones ocurre principalmente en los anillos centrales con los pares **8-10** y *2*, con un menor aporte de los anillos periféricos con los pares *1* y *6* a la descripción del estado basal. El crecimiento en tamaño del aceno mejora ligeramente la deslocalización local en el centro, pero en los extremos permanece sin cambios importantes. La Figura 9 muestra que también los singuletes optan por mantener la circulación de la corriente en el centro formado por dos (4a), tres (5a) y cuatro (6a) anillos de benceno. De esta forma, los anillos extremos quedan menos conectados con el resto de las estructuras, coincidiendo con la menor deslocalización en la parte periférica. Adicionalmente, los pares 5 y 7 se muestran bajos, tal y como se esperaría de pares a larga distancia.

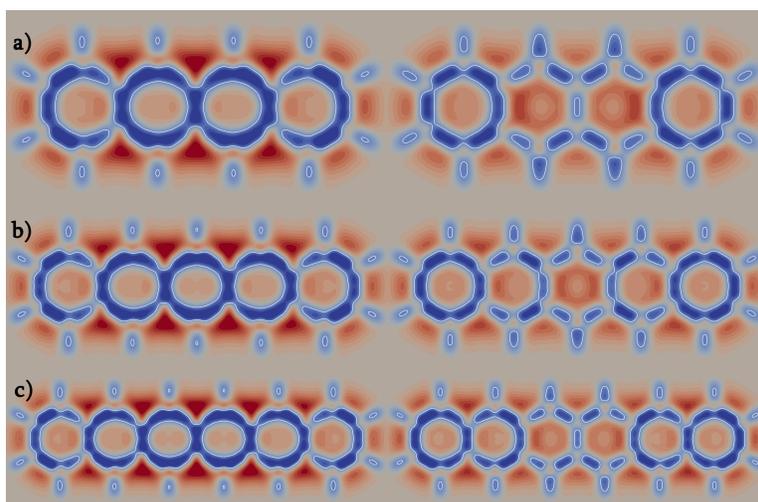
Par de átomos	Acenos		
	4a (CSS//T)	5a (CSS//T)	6a(CSS//T)
1	<i>66.4//80.7</i>	<i>67.2//68.1</i>	<i>67.7//92.0</i>
2	<i>66.2//140.3</i>	<i>67.1//117.6</i>	<i>67.6//128.1</i>
3	<i>58.0//56.9</i>	<i>55.9//62.3</i>	<i>57.4//55.3</i>
4	<b>12.7//28.9</b>	<b>13.4//18.4</b>	<b>14.6//19.4</b>
5	2.3//0.6	0.8//0.3	0.3//0.2
6	<i>72.3//77.2</i>	<i>72.0//74.8</i>	<i>71.8//73.8</i>
7	0.3//2.0	0.1//0.9	0.04//0.4
8	<b>97.4//79.8</b>	<b>96.3//90.9</b>	<b>95.6//95.3</b>
9	<b>111.0//23.5</b>	<b>110.9//47.1</b>	<b>110.6//69.5</b>
10	-	<b>115.8//19.6</b>	<b>117.4//28.6</b>
11	-	-	<i>67.8//64.8</i>

**Tabla 1:** Índices de deslocalización ( $10^{-3}$  au) en tetra, penta y hexaceno de acuerdo a los carbonos elegidos mostrados en la figura 8. Los DIs en *itálicas* están a *2 enlaces de distancia*, en **negritas** están a **3 enlaces de distancia** y en texto regular están a más de 3 enlaces de distancia.

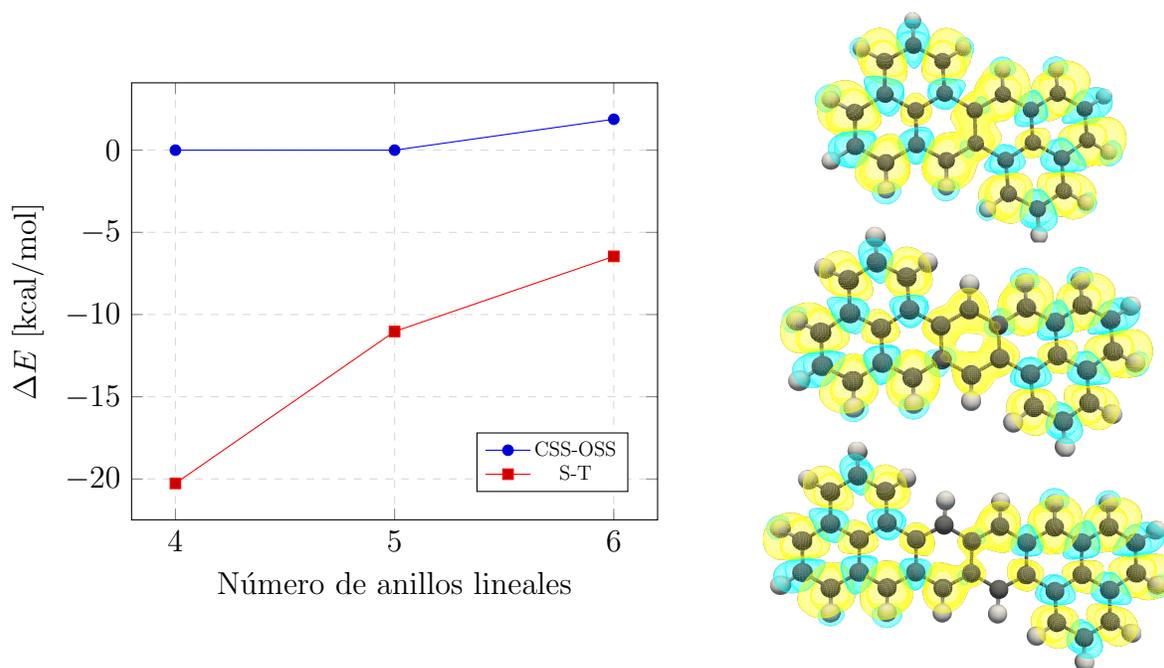
Para los tripletes, la tendencia encontrada en los singuletes está invertida. Para ello, hay que notar que los DIs de los pares **8-10** son menores que en los casos singuletes, dentro del mismo aceno disminuyen al ir hacia el centro y aumentan ligeramente al crecer el polibencenoide. Además, los anillos externos son los que presentan un menor descenso en la deslocalización en posición *para*. Caso contrario con los pares que denotan deslocalización interanillo, (pares *1*, *2*, *11* y **4**) que muestran un importante incremento que rompe con la aromaticidad local de los anillos centrales en los tripletes. Con ello, se promueve la aromaticidad de los anillos marginales sobre los centrales al tener más deslocalización intranillo (pares **8,9** y **10**) en los anillos externos en conjunto con menos deslocalización interanillo (pares *1*, *2* y *11*).  $tpJ$  en los tripletes (Figura 9, derecha) refleja la formación de circuitos de corriente diatrópica en los anillos periféricos, llegando a formar inclusive unidades de naftaleno en el hexaceno. Las regiones centrales únicamente muestran secciones de lo que en estados singuletes eran centros diatrópicos de más de un anillo. Sumado a lo anterior, las densidades de espín de la Figura 7 indican que los radicales tienen una mayor participación en las orillas de los acenos, pues es donde la densidad de espín se muestra con mayor continuidad.

### 3.2. Zetrenos: hexazetreno (Z4), heptazetreno (Z5) y octazetreno (Z6)

Energéticamente, los zetrenos forman estados singuletes de capa cerrada, con excepción del octazetreno (Figura 10), cuyo OSS posee cerca de 2 kcal/mol extras que le dan ven-



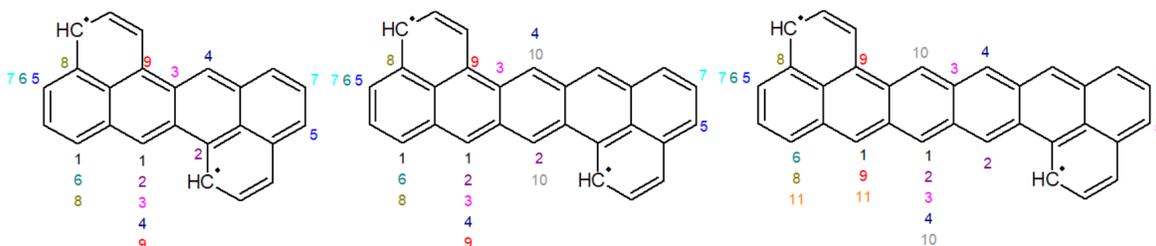
**Figura 9:** tpJ del a) tetraceno, b) pentaceno y c) hexaceno. A la izquierda se muestra el singlete y a la derecha el triplete. Intervalo de  $-10^{-3}$  au (azul/diatrópico) y  $10^{-3}$  au (rojo/paratrópico).



**Figura 10:** **Izquierda:** Diferencias energéticas entre estados singletes de capa cerrada y capa abierta (círculos) y el singlete más estable con el triplete (cuadrados) en zetrenos. **Derecha:** Isosuperficies (amarillo:  $5 \times 10^{-4}$ , cian:  $-5 \times 10^{-4}$ ) de  $\rho_{\alpha\beta}$  de estados tripletes en (de arriba a abajo): hexazetreno, heptazetreno y octazetreno.

taja sobre su contraparte CSS. Para el octazetreno, el OSS representa dicho singlete. Asimismo, los singletes son los estados basales, pues los tripletes están entre 20.27 y 6.46 kcal/mol por encima de los singletes. Hasta el momento, sólo se tiene conocimiento de la síntesis del hexazetreno sin sustituyentes debido a la alta reactividad de este

grupo de moléculas. Estos resultados no se oponen a lo reportado por otros autores, que establecen que el hexazetreno es plano y con ligero carácter diradical, pues tales hallazgos se deben al estudio de esta molécula en fase cristalina. El carácter diradical depende únicamente del ángulo entre los dos segmentos de fenalenilo: por encima de los  $9^\circ$  posee características de OSS.<sup>6</sup>



**Figura 11:** Pares de carbonos elegidos para los DIs de la Tabla 2

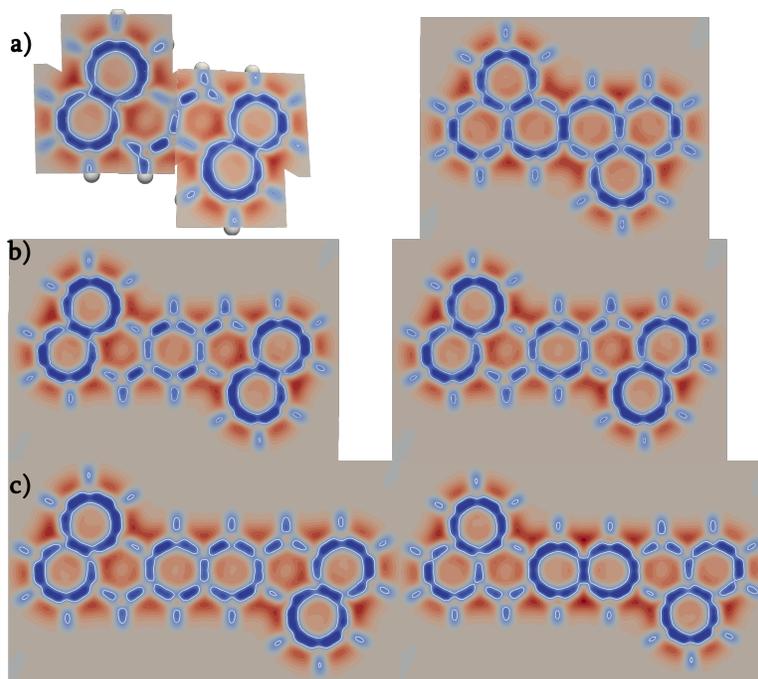
En el caso de la deslocalización electrónica, los pares de átomos fueron elegidos con base en la sección de los acenos para poder hacer una comparación adecuada entre los zetrenos y los acenos. Respecto a los singuletes, es notable la inversión del comportamiento respecto a los acenos con el mismo número de anillos lineales. Considerando los pares de átomos mostradas en la Figura 11 y los DIs de la Tabla 2 se nota una disminución de la deslocalización en *para*, siendo mayor en los anillos de la periferia y disminuyendo conforme se acerca al centro (pares **8-10**). A su vez, en el centro se mantiene sin cambios (pares *1,2,11*), con excepción de los casos en donde ya hay un anillo central, como en Z5 y Z6. Si se compara los pares **2** y **10** de Z5 con los pares **1** y **10** de Z6, se aprecia el ligero aumento de la deslocalización gracias a esos anillos. Esto indica que los zetrenos aíslan sus fragmentos de fenalenilo a cambio de desconectar el anillo más cercano a la parte acénica del zetreno. El crecimiento del mismo permite que esta separación sea menos abrupta en términos de deslocalización. Asimismo, el triple producto de las corrientes inducidas en la Figura 12 muestra que en los extremos se forman fragmentos de corriente diatrópica tipo naftaleno, mientras que en el centro de los zetrenos hay ciertas discontinuidades que sugieren cierto grado de localización en dicha región. Con esto, se muestra la reducción de la aromaticidad en el centro, contrario al caso de los acenos de centros con longitudes similares. Asimismo, al comparar los pares **4**, **5** y **7** de cada zetreno con el aceno del mismo número de anillos lineales se observa que es mayor en los primeros. Esto nos indica que aún con la localización de electrones en la parte central de los zetrenos, a largas distancias y en la cadena lineal de anillos bencénicos, la deslocalización es mayor que en el caso de los acenos.

Con el cambio de singuletes a tripletes se percibe una ligera disminución en la deslo-

Pares de átomos	Zetrenos		
	Z4 (CSS//T)	Z5 (CSS//T)	Z6 (OSS//T)
1	<i>64.6//95.5</i>	<i>64.8//104.5</i>	<i>84.9//90.3</i>
2	<i>61.3//55.9</i>	<i>71.2//76.8</i>	<i>71.6//65.1</i>
3	<i>64.5//71.3</i>	<i>60.3//62.4</i>	<i>63.2//61.2</i>
4	<b>47.9//9.5</b>	<b>37.7//8.6</b>	<b>15.5//9.9</b>
5	2.8//1.4	2.9//0.5	1.4//0.2
6	<i>73.2//106.3</i>	<i>73.2//104.1</i>	<i>80.7//99.4</i>
7	0.4//0.8	0.4//0.3	0.2//0.1
8	<b>63.1//54.2</b>	<b>56.8//48.9</b>	<b>54.7//49.4</b>
9	<b>20.7//52.4</b>	<b>20.8//40.6</b>	<b>24.5//33.4</b>
10	-	<b>35.4//94.0</b>	<b>51.0//91.4</b>
11	-	-	<i>80.1//106.3</i>

**Tabla 2:** Índices de deslocalización ( $10^{-3}$  au) en hexa, hepta y octazetreno de acuerdo a la Figura 11. Los DIs en itálicas están a *2 enlaces de distancia*, en negritas están a **3 enlaces de distancia** y en texto regular están a más de 3 enlaces de distancia.

calización intranillo en la región del fenaleno (par de carbonos **8**) con el consiguiente aumento al ir al centro (pares **9** y **10**). El aumento es más notorio al llegar a las partes donde ya hay anillos centrales (par **10**). Esto va de la mano con el aumento de la deslocalización interanillo reflejada en los pares *1*, *2* y *11*, los que provoca a que parte de los electrones que antes permanecían en los fragmentos de fenaleno ahora se deslocalicen hacia el centro del zetreno. El efecto intranillo es más pronunciado al considerar los pares **9** y **10** en comparación al par **4**. Dichos índices son a tres enlaces de distancia, pero el par **4** cruza a otro anillo en dirección opuesta a los otros dos índices y es en promedio 7 veces más bajo que los pares *9* y *10*. El aumento del tamaño en los zetrenos también favorece la deslocalización de electrones de los fragmentos naftalénicos de las orillas hacia el centro. A pesar de que el par *6* tiene valores altos, disminuye ligeramente con el aumento de la cadena acénica y la deslocalización interanillo exhibida por el par *1* (par *11* en el octazetreno) crece hasta que se invierten los valores. Cabe agregar que la posición del radical está deslocalizado de manera continua en la región central, de acuerdo con la Figura 10, pues es en donde se observa que la isosuperficie de  $\rho_\alpha$  es ininterrumpida. En tal región, el radical se deslocaliza manteniendo el mismo espín. No obstante, las regiones con  $\rho_\beta$  intercaladas con  $\rho_\alpha$  sugieren un patrón de polarización de espín, típico de materiales antiferromagnéticos y del cual es posible obtener información usando difracción de neutrones o resonancia magnética nuclear.<sup>39</sup>

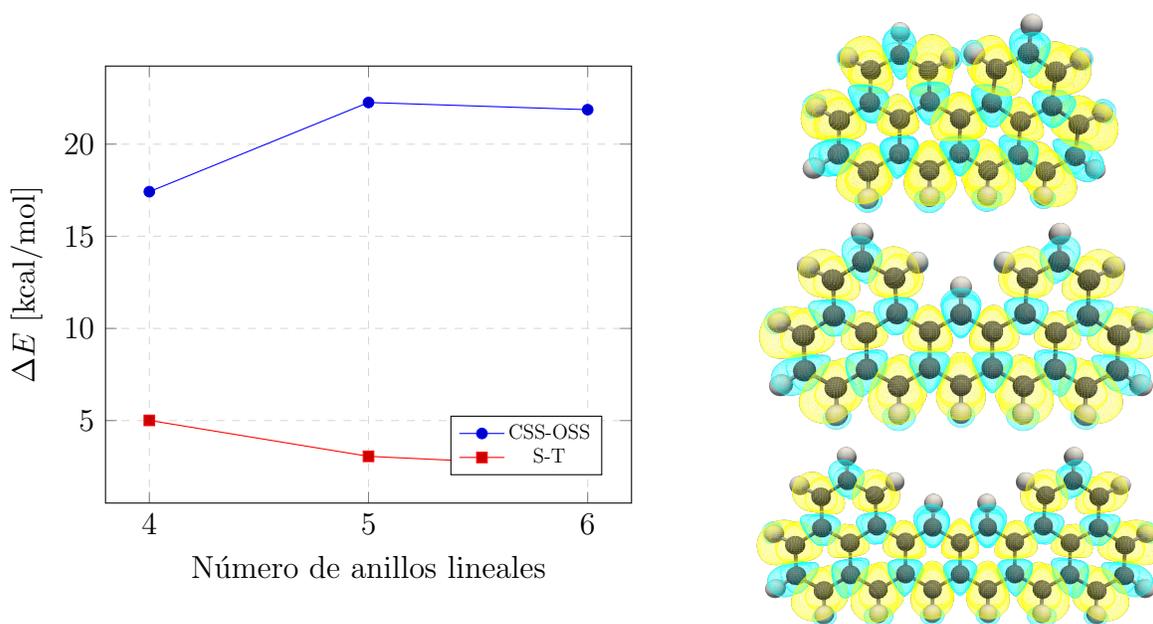


**Figura 12:** tpJ del a) hexaceno, b) heptazetreno y c) octazetreno. A la izquierda se muestra el singlete y a la derecha el triplete. Intervalo de  $-10^{-3}$  au (azul/diatrópico) y  $10^{-3}$  au (rojo/paratrópico).

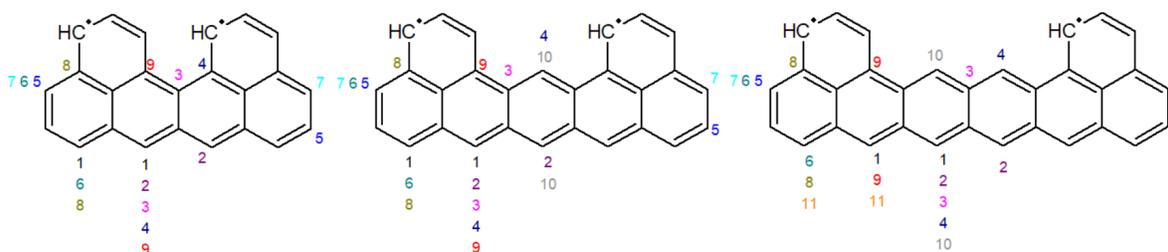
### 3.3. Zetrenos invertidos: hexazetreno (ZI4), heptazetreno (ZI5) y octazetreno (ZI6)

Los zetrenos invertidos, al ser hidrocarburos que no son del tipo Kekulé (que no pueden aparear todos sus electrones  $\pi$ ), están caracterizados por estados de capa abierta. De la figura 13 se observa que los CSS son mayores en energía respecto a los OSS en todos los casos. Aún así, los estados tripletes son los que caracterizan el estado basal, tal y como lo predice la regla de Ovchinnikov. Sin embargo, las diferencias en energía de las brechas S-T sugieren cierta accesibilidad al OSS con el aumento de temperatura, tal y como ocurre con el heptazetreno disustituido con diimidaz. <sup>3</sup> Aunque en otros casos, se ha visto que es posible estabilizar al triplete si se sustituye adecuadamente con grupos voluminosos en la región central. <sup>40</sup>

La aromaticidad en estos sistemas resulta interesante debido a la naturaleza del estado basal. A nivel interanillo se observa una tendencia similar a los isómeros de la sección anterior. En los estados tripletes, los pares de átomos *1, 2* y *11* (Figura 14) muestran que en dirección al centro hay una ligera disminución de la comunicación entre anillos vecinos. Además, la deslocalización intranillo también disminuye conforme se dirige del anillo lineal externo al centro (pares **8, 9**). Esto corresponde a una mayor participación de los electrones deslocalizados en las partes tipo fenileno para aumentar la deslocali-



**Figura 13:** **Izquierda:** Diferencias energéticas entre estados singletes de capa cerrada y abierta (círculos) y el singlete más estable con el triplete (cuadrados) en zetrenos invertidos. **Derecha:** Isosuperficies (amarillo:  $5 \times 10^{-4}$ , cian:  $-5 \times 10^{-4}$ ) de  $\rho_{\alpha\beta}$  de estados tripletes en (de arriba a abajo): hexazetreno, heptazetreno y octazetreno invertidos.



**Figura 14:** Pares de carbonos elegidos para los DIs de la tabla 3

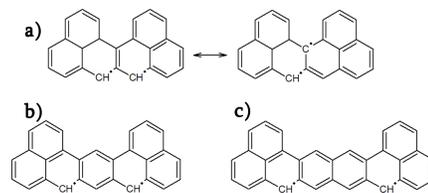
zación en el anillo central. Por ello, la deslocalización en el par **10** incrementa en lugar de seguir descendiendo y es superior a la del par **8**. Entre los pares **2** y **3** se aprecia que cuando hay anillo(s) central(es), los pares atómicos se comunican mejor por la orilla de la molécula que cruzando de un lado a otro de la región central. La Figura 16 también muestra los fragmentos tipo naftaleno/benceno dentro de cada zetreno de acuerdo a **tpJ**. En los extremos se forman bloques de corriente diatrópicas que no se comunican tanto con el centro en comparación con ellos mismos, pues la continuidad de la corriente diatrópica es mucho más notoria. Al igual que con los zetrenos regulares, se forman anillos centrales diatrópicos que van aumentando su aromaticidad al ir creciendo el zetreno. De esta forma es como se estabilizan los estados tripletes y es como los OSS poseen menor energía que los CSS. A diferencia de los acenos o zetrenos regulares, los zetrenos invertidos presentan una polarización de espín completa pues en cada átomo

Posición	Zetrenos invertidos		
	ZI4 (OSS//T)	ZI5 (OSS//T)	ZI6 (OSS//T)
1	<i>96.7//96.3</i>	<i>70.5//100.2</i>	<i>72.4//97.4</i>
2	<i>65.2//90.9</i>	<i>111.5//90.9</i>	<i>82.1//81.3</i>
3	<i>83.3//64.9</i>	<i>62.3//61.6</i>	<i>64.1//59.0</i>
4	<b>9.5//8.8</b>	<b>11.8//9.4</b>	<b>7.1//8.0</b>
5	0.13//0.09	1.9//0.01	1.4//0.02
6	<i>103.5//95.9</i>	<i>72.9//95.8</i>	<i>72.4//93.3</i>
7	0.05//0.6	15.9//0.04	11.8//0.03
8	<b>50.3//54.4</b>	<b>54.9//52.0</b>	<b>54.2//51.8</b>
9	<b>47.8//38.9</b>	<b>35.3//34.4</b>	<b>30.7//30.5</b>
10	-	<b>67.8//75.3</b>	<b>64.8//75.8</b>
11	-	-	<i>64.4//100.0</i>

**Tabla 3:** Índices de deslocalización ( $10^{-3}$  au) en hexa, hepta y octazetreno invertidos de acuerdo a los pares de átomos mostrados en la Figura 14. Los DIs en *itálicas* están a *2 enlaces de distancia*, en **negritas** están a **3 enlaces de distancia** y en texto regular están a más de 3 enlaces de distancia.

de carbono hay densidad de espín que es de signo contrario a otros carbonos vecinos. No hay regiones continuas como en los acenos o zetrenos regulares de secciones anteriores. En estos sistemas, ciertos carbonos están sujetos a soportar un único tipo de radical ( $\alpha$  o  $\beta$ ). Por ende, se esperaría una reactividad distinta a los zetrenos análogos que deslocalizan al radical en el centro.

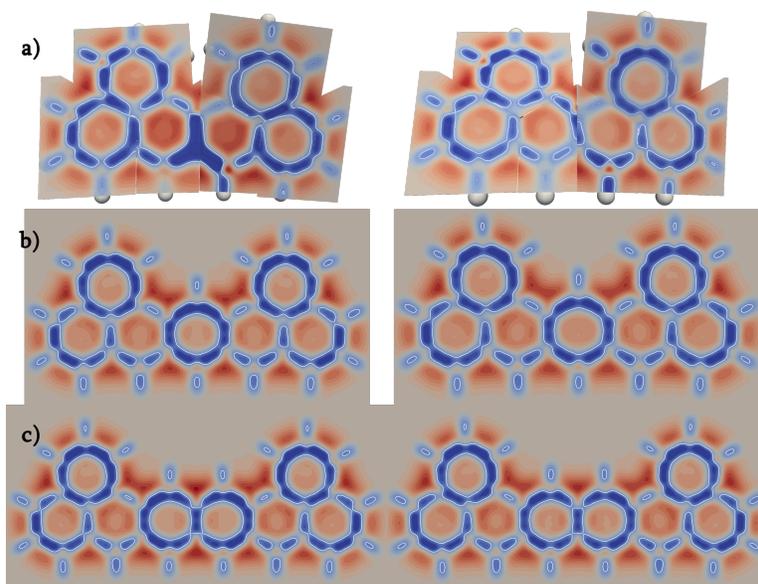
Finalmente, los estados singuletes muestran algunas similitudes respecto a los tripletes de esta misma serie. La Tabla 3 muestra la misma disminución de la deslocalización en los pares **8** y **9**, junto con el mismo aumento al llegar al par **10** del centro. Los estados singuletes difieren de los estados tripletes en que la deslocalización interanillo aumenta moderadamente cuando solo hay un anillo central, como cuando pasa de ZI4 a ZI5 (pares **2** y **4**). Cuando hay dos anillos centrales como en ZI6, no es tan pronunciado el incremento. También se observa que disminuye la deslocalización en el anillo periférico representado por el par **6** al pasar de ZI4 a ZI5, algo no observado ni en el otro conjunto de zetrenos ni en los acenos donde se mantenía sin cambios. Otra característica de este grupo está dada por los pares de carbonos **5** y **7**. Al ser DIs que relacionan carbonos de los extremos de cada zetreno, llama la atención



**Figura 15:** a) Algunas estructuras resonantes de ZI4. b) Posible estructura para OSS/T en ZI5. c) Posible estructura para OSS/T en ZI6.

sus valores inusualmente altos, evidenciando que los estados OSS tienen deslocalización importante a lo largo de la parte lineal en estas moléculas. Sin embargo, la geometría torcida de ZI4 podría ser la responsable de que los valores en dichos pares atómicos no sean cercanos al resto de la serie.

tpJ de la Figura 16 muestra que al pasar de ZI4 a ZI6, los anillos extremos de la parte lineal pierden diatropicidad a cambio de aumentarla en el anillo vecino que no es parte del segmento acénico. Es posible que esto sea causado por la generación de anillos diatrópicos centrales en el zetreno, con la consiguiente interrupción de la continuidad de las corrientes diatrópicas. Por resonancia, los anillos centrales logran estabilizar el OSS en ZI5 y ZI6. El caso particular de ZI4, que muestra un patrón tipo “Y” puede ser explicado por los híbridos de resonancia que involucran a los dos radicales cambiando de posición en esos cuatro carbonos debido a que no pueden formar un enlace. ZI5 y ZI6 tendrían estructuras similares, pero considerando que junto a los centros aromáticos se encontrarían los radicales. La Figura 15 ejemplifica algunas de estas estructuras.



**Figura 16:** tpJ del a) hexaceno, b) heptazetreno y c) octazetreno invertidos. A la izquierda se muestra el singulete y a la derecha el triplete. Intervalo de  $-10^{-3}$  au (azul/diatrónico) y  $10^{-3}$  au (rojo/paratrónico).

## 4. Conclusiones

El estudio de polibencenoides con diferentes multiplicidades de espín resulta llamativo en la medida que la regla de Ovchinnikov sigue siendo una buena herramienta para predecir las multiplicidades en estados basales. Sin embargo, el límite de esta regla está en los casos singuletes, que bien pueden ser de capa abierta o cerrada como el octazetreno y dicha regla no proporciona tales distinciones. En términos de aromaticidades, los zetrenos no se parecen ni a los acenos ni a los triangulenos. Los dos descriptores utilizados (DIs y  $tpJ$ ) indican que ambas familias de zetrenos buscan aislar cada extremo interrumpiendo la deslocalización de los fragmentos tipo fenalenilo. En los singuletes, entre más se alejan las partes fenalenílicas vía un separador acénico lineal, disminuye la aromaticidad local del anillo extremo de la parte lineal. En los zetrenos invertidos es más acentuada esta disminución, pero el aumento de la aromaticidad local en la región central es mucho mayor. Esto contrasta con los acenos con la misma multiplicidad, pues estos priorizan la aromaticidad local de la región central y dejan los anillos extremos como los menos aromáticos. A largas distancias se observa una mayor deslocalización en los zetrenos que en los acenos.

Por otra parte, los estados tripletes, de los cuales son el estado basal de los zetrenos invertidos y del octazetreno regular, tienen algunas similitudes con los acenos. Tanto en los acenos como en los zetrenos regulares e invertidos se priorizan la aromaticidad de los anillos externos. La diferencia con los acenos es que en los zetrenos se mantiene la aromaticidad del anillo que no pertenece a la parte lineal de la molécula a pesar de disminuir la aromaticidad del anillo externo que sí está en la parte lineal, mientras que los acenos aumentan la aromaticidad del anillo externo con el crecimiento del aceno. También es importante resaltar que la aromaticidad de los anillos centrales es mayor en los zetrenos, mientras que en los acenos es notoriamente menor. En los zetrenos invertidos, tales anillos son ligeramente menos aromáticos que sus contrapartes en forma de Z. Además, los patrones espaciales de los radicales en los acenos son bastante diferentes a los zetrenos. En los primeros se distribuye principalmente en los anillos externos, mientras que en los últimos se generan patrones de polarización de espín. Puntualmente, en los zetrenos regulares se deslocaliza el radical en las regiones centrales.

## Bibliografía

- [1] Kaiser, R. I.; Hansen, N. An aromatic universe-A physical chemistry perspective. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 3826–3840.
- [2] Abdel-Shafy, H. I.; Mansour, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Petrol.* **2016**, *25*, 107–123.
- [3] Hu, P.; Wu, J. Modern zethrene chemistry. *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 223–233.
- [4] Pavlicek, N.; Mistry, A.; Majzik, Z.; Moll, N.; Meyer, G.; Fox, D. J.; Gross, L. Synthesis and characterization of triangulene. *Nature Nanotech.* **2017**, *12*, 308–311.
- [5] Mishra, S.; Beyer, D.; Eimre, K.; Liu, J.; Berger, R.; Gröning, O.; Pignedoli, C. A.; Müllen, K.; Fasel, R.; Feng, X.; Ruffieux, P. Synthesis and characterization of  $\pi$ -extended triangulene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10621–10625.
- [6] Hsieh, Y.-C.; Fang, H.-Y.; Chen, Y.-T.; Yang, R.; Yang, C.-I.; Chou, P.-T.; Kuo, M.-Y.; Wu, Y.-T. Zethrene and dibenzozethrene: Masked biradical molecules? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *564*, 3069–3073.
- [7] Das, A.; Müller, T.; Plasser, F.; Lischka, H. Polyradical character of triangular non-Kekulé structures, zethrenes, p-quinodimethane-linked bisphenalenyl, and the Clar Goblet in comparison: An extended multireference study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1625–1636.
- [8] Tönnschhoff, C.; Bettinger, H. F. Pushing the limits of acene chemistry: The recent surge of large acenes. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3193–3212.
- [9] Liu, G.; Xiao, C.; Negri, F.; Li, Y.; Zhaohui, W. Dodecatwistarene imides with zigzag-twisted conformation for organic electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2008–2012.
- [10] Kumar, S.; Tao, Y.-T. Coronenes, benzocoronenes and beyond: Modern aspects of their synthesis, properties and applications. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 621–647.
- [11] Shan, L.; Liang, Z.; Xu, X.; Tang, Q.; Miao, Q. Revisiting zethrene: synthesis, reactivity and semiconductor properties. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3294–3297.
- [12] Sandoval-Salinas, M. E.; Carreras, A.; Casanova, D. Triangular graphene nano-fragments: open-shell character and doping. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9069–9076.

- [13] Ovchinnikov, A. A. Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds (do organic ferromagnetics exist?). *Theoret. Chim. Acta* **1978**, *47*, 297–304.
- [14] Eisenhut, F.; Kühne, T.; García, F.; Fernández, S.; Guitián, E.; Pérez, D.; Trinquier, G.; Cuniberti, G.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F. Dodecacene generated on surface: Reopening of the energy gap. *ACS Nano* **2020**, *14*, 1011–1017.
- [15] Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. Structural aspects of aromaticity. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385–1419.
- [16] Merino, G.; Solà, M. Celebrating the 150th anniversary of the Kekulé benzene structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11587–11588.
- [17] Solà, M. Why aromaticity is a suspicious concept? Why? *Front. Chem.* **2017**, *5*, 1–4.
- [18] Solà, M. Connecting and combining rules of aromaticity. Towards a unified theory of aromaticity. *WIREs Comp. Mol. Sci.* **2019**, *9*, 1–13.
- [19] Dimitrova, M.; Sundholm, D. *Aromaticity: Modern Computational Methods and Applications*, 1st ed.; Elsevier: Países Bajos, 2021; pp 155–194.
- [20] Sundholm, D.; Fliegl, H.; Berger, R. J. F. Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications. *WIREs Computational Molecular Science* **2016**, *6*, 639–678.
- [21] Jusélius, J.; Sundholm, D.; Gauss, J. Calculation of current densities using gauge-including atomic orbitals. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3952–3963.
- [22] Barquera-Lozada, J. E. The vorticity of the current density tensor and 3D-aromaticity. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *119*, 1–12.
- [23] Barquera-Lozada, J. E. Vorticity: Simplifying the analysis of the current density. *J. Comp. Chem.* **2019**, *40*, 2602–2610.
- [24] Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*, 1st ed.; Wiley-VCH: Alemania, 2007.
- [25] Solà, M. Forty years of Clar’s aromatic  $\pi$ -sextet rule. *Front. Chem.* **2013**, *1*, 1–8.
- [26] Rico-Sotomayor, E. M.; Barquera-Lozada, J. E. Triangulenes and their ions: reaching the limits of Clar’s rule. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 24704–24711.

- [27] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [28] Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. *Reviews in Computational Chemistry*; Wiley-VCH: Canadá, 1999; Vol. 13.
- [29] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT. 2013.
- [30] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Account* **2008**, *120*, 215–241.
- [31] Savarese, M.; Brémond, E.; Ciofini, I.; Adamo, C. Electron spin densities and density functional approximations: Open-shell polycyclic aromatic hydrocarbons as case study. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 3567–3577.
- [32] Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [33] Szczepanik, D.; Solà, M.; Krygowski, T. M.; Szatyłowicz, H.; Andrzejak, M.; Pawelek, B.; Dominikowska, J.; Kukulka, M.; Dyduch, K. Aromaticity of acenes: the model of migrating  $\pi$  circuits. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 13430–13436.
- [34] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Sun, J.; Nepal, N. K.; Kaplan, A. D. Interpretations of ground-state symmetry breaking and strong correlation in wavefunction and density functional theories. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2021**, *118*, 1–6.
- [35] Keith, T. A. AIMAll (Version 19.02.13 Professional). 2019.
- [36] Keith, T. A.; Bader, R. F. W. Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 223–231.
- [37] ParaView 5.4.1 64-bit, Kitware Inc, Clifton Park, NY, USA. 2017.
- [38] Poarter, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: Application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400–406.
- [39] Brown, S.; Grüner, G. Charge and spin density waves. *Sci. Amer.* **1994**, *270*, 50–56.

- [40] Li, Y.; Huang, K.-W.; Sun, Z.; Webster, R. D.; Zeng, Z.; Zeng, W.; Chi, C.; Furukawa, K.; Wu, J. A kinetically blocked 1,14:11,12-dibenzopentacene: a persistent triplet diradical of a non-Kekulé polycyclic benzenoid hydrocarbon. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1908–1914.