



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ingeniería Química
Colegio de Ingeniería en Materiales

“Análisis in silico de la adsorción de la molécula de superóxido (O_2^-) por el fullereno C_{20} usando la Teoría del Funcional de la Densidad”

Tesis

Para obtener el título de:

Licenciado en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Mora Gonzalez Alejandro Brem Daan

Matrícula:

201834334

Director de Tesis: **Dr. Ernesto Chigo Anota**, Cuerpo académico - Ingeniería en Materiales, Facultad de Ingeniería Química-BUAP

Co-Asesor: **Dr. Fernando Arcenio Zubieta López**, Departamento de Petrolera, Energía y Ciencias Básicas, Universidad Autónoma de Guadalajara - Campus Tabasco

Marzo 2025



Oficio No. FIQ/AC/196/2024
Asunto: Registro de Tema de Tesis.

C. ALEJANDRO BREM DAAN MORA GONZÁLEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA EN MATERIALES
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

“Análisis in silico de la adsorción de la molécula de superóxido (O_2^-) por el fullereno C_{20} usando la Teoría del Funcional de la Densidad”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Ernesto Chigo Anota.

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO.**

Atentamente,
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Zaragoza, a 18 de Septiembre de 2024

Dra. Valeria Jordana González Coronel
Secretaria Académica

C.c.p. Director de Tesis: Dr. Ernesto Chigo Anota.
C.c.p. Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

Esta investigación fue apoyada por el sistema de cómputo de alto rendimiento del PIDi-UTEM en Chile (SCC-PIDi-UTEM CONICYT - FONDEQUIP - EQM18o18o).

y por la infraestructura del Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México alojado en la BUAP (Proyecto: 202204078C).

Índice

Índice	5
Introducción	7
Marco teórico	8
Adsorción	8
Importancia de la adsorción en nanomateriales	9
Mecanismos de adsorción	9
Molécula de superóxido (O ₂ ⁻)	10
Estructura y propiedades	11
Reactividad y estabilidad	12
Importancia en el estrés oxidativo	12
Fullereno de carbono C ₂₀	14
Estructura y propiedades del fullereno C ₂₀	14
Teoría del funcional de la densidad (DFT)	15
Fundamentos de la DFT	16
Principios y ecuaciones	17
Teoremas de Hohenberg-Kohn (1964)	17
Ecuaciones de Kohn-Sham (1965)	18
Software de simulación molecular	19
Espectrometría (IR, Raman, UV-vis)	19
Descriptores derivados de la DFT	20
Energía de Frontera: HOMO y LUMO	20
Potencial Químico (μ)	21
Dureza Molecular (η)	21
Electrofilicidad (ω)	21
Justificación	22
Hipótesis	22
Objetivos	23
Objetivo general	23
Objetivos particulares	23
Marco metodológico	23
Construcción de las estructuras moleculares	23

Elección del funcional y función de base	24
Optimización geométrica	25
Búsqueda de los sitios de interacción	25
Cálculos computacionales	26
Espectrometría computacional	26
Resultados	27
Comparación de funcionales y funciones de base	27
Caracterización Individual de las Moléculas	32
Configuración más estable del fullereno C ₂₀ neutro	32
Configuración más estable del radical superóxido O ₂ ⁻	35
Descriptores del C ₂₀ y del O ₂ ⁻	35
Espectrometría de las moléculas aisladas	37
Fullereno C ₂₀	37
Radical superóxido O ₂ ⁻	39
Adsorción del O ₂ ⁻ sobre el C ₂₀	42
Exploración de las posiciones de adsorción	42
Estabilidad energética del complejo C ₂₀ -O ₂ ⁻	46
Potenciales termodinámicos	47
Distancias intermoleculares y transferencia de carga entre el fullereno C ₂₀ y el radical superóxido O ₂ ⁻	49
Espectros IR y Raman del complejo más estable	50
Descriptores cuánticos de los complejos	55
Efecto del medio acuoso	57
Discusión	58
Conclusiones	58
Referencias	60
Apéndice A	65
Tabla A1: Espectros IR de los 25 sistemas de menor energía	65
Tabla A2: Energías totales de las 53 posiciones de mínima energía	65
Tabla A3: Valores energéticos de los 25 sistemas de menor energía.	66

Introducción

La investigación en nanomateriales ha aumentado significativamente en las últimas décadas debido a sus propiedades únicas y potencial en diversas aplicaciones tecnológicas y científicas. Entre estos materiales, los fullerenos, específicamente la estructura de carbono C_{20} , ha emergido como un área de estudio prometedora. El fullereno C_{20} , una de las formas más simples y pequeñas de fullerenos, ha demostrado características electrónicas y estructurales que lo hacen idóneo para estudios de adsorción.

Estos nanomateriales impactan diversas áreas tecnológicas y científicas, como la catálisis, remediación ambiental y almacenamiento de energía (Valenzuela Calahorro, 2005).

El análisis de la adsorción del superóxido (O_2^-) en la estructura del fullereno C_{20} puede proporcionar información sobre sus interacciones y su potencial hacia las potenciales aplicaciones en tecnologías emergentes. Por ejemplo la mitigación de efectos adversos de especies reactivas de oxígeno (ERO) en sistemas biológicos.

Por otro lado, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se ha consolidado como una herramienta fundamental para el estudio teórico y computacional de sistemas químicos, así como para el análisis de las propiedades de los nanomateriales (Makkar & Ghosh, 2021).

La DFT permite la evaluación de propiedades electrónicas y energéticas de los sistemas moleculares, proporcionando una comprensión detallada de los procesos de adsorción a nivel atómico. En este trabajo, se usa la DFT para analizar la interacción de la molécula de superóxido (O_2^-) sobre el

fullereno C_{20} con la finalidad de evaluar si durante la interacción, el superóxido es adsorbido y/o disociado. La adsorción o disociación del superóxido podría mejorar la estabilidad de sistemas biológicos al prevenir interacciones indeseables por ejemplo, el peroxinitrito ($ONOO^-$) que se forma cuando el superóxido reacciona con el óxido nítrico.

Capítulo I

Marco teórico

Adsorción

Uno de los primeros materiales adsorbentes utilizados por la humanidad fue el carbón vegetal. Los egipcios y sumerios lo emplearon como reductor de minerales metálicos aproximadamente en el 3750 A.C.

En la actualidad, el desarrollo de nuevos y mejores adsorbentes se apoya en simulaciones computacionales avanzadas. Estas simulaciones permiten visualizar los enlaces químicos y seguir los cambios en cada etapa del proceso teórico. Al analizar espectroscopías teóricas, es posible observar paralelamente qué enlaces se forman. Esta información teórica permite la interpretación de los resultados experimentales, correlacionando los cambios observados en las espectroscopías físicas con los enlaces predichos.

De esta manera, se obtienen conclusiones a partir de las predicciones teóricas realizadas antes de la síntesis física, lo que evita la realización de múltiples síntesis experimentales innecesarias y permite enfocar los esfuerzos en las que se basan en resultados esperados.

Importancia de la adsorción en nanomateriales

La adsorción en superficies nanométricas se refiere al proceso mediante el cual átomos, moléculas o iones se adhieren a la superficie de un material que tiene dimensiones en la escala de nanómetros (es decir, en el rango de 1 a 100 nanómetros). En estas superficies, debido a su alta relación superficie-volumen y a las propiedades únicas de los materiales nanométricos, la adsorción puede ser significativamente diferente en comparación con superficies de mayor escala.

Dentro del estudio de la adsorción, esta se clasifica en adsorción monomolecular, adsorción polimolecular y condensación capilar. (Valenzuela Calahorro, 2005).

Mecanismos de adsorción

Los mecanismos de adsorción se pueden clasificar en dos categorías principales: **fisisorción**, que ocurre principalmente debido a las fuerzas de Van der Waals entre el adsorbente y las moléculas adsorbidas, es típicamente reversible y puede ser desadsorbida con un cambio en temperatura o presión y **quimisorción** que involucra la formación de enlaces químicos covalentes o iónicos entre el adsorbente y las moléculas adsorbidas.

Los mecanismos de adsorción pueden variar según la energía involucrada, ocurriendo en monocapas y multicapas; con energía de adsorción baja (5 - 40 kJ/mol o 0.052 eV - 0.414 eV), lo que significa que los enlaces químicos son débiles y pueden formarse múltiples capas, especialmente a bajas temperaturas, mientras que con energía de adsorción alta (40-400 kJ/mol

o 0.414 - 4.14 eV), generalmente se forma una sola capa debido a la saturación de los sitios activos.

Un mecanismo de fisisorción puede ocurrir si la energía de adsorción está por debajo de los 20 kJ / mol o 0.207 eV mientras que un mecanismo de quimisorción puede tener lugar por encima de los 40 kJ / mol o 0.415 eV de acuerdo con Anton Kokalj (2022). En este trabajo el criterio de quimisorción se considerará para energías de adsorción por encima 0.4 eV, de acuerdo también con Saleh, T. A. (2021).

La adsorción iónica implica la atracción de iones a través de interacciones electrostáticas en superficies cargadas, común en procesos de intercambio iónico, donde los iones en la superficie del adsorbente son reemplazados por iones de la solución. En contraste, la adsorción específica involucra interacciones más detalladas, como enlaces de hidrógeno o coordinaciones metal-ligando, ofreciendo alta selectividad debido a la especificidad de estas interacciones.

Todos los mecanismos de adsorción pueden actuar de manera individual o conjunta, dependiendo de las condiciones y de la naturaleza de los materiales involucrados.

Molécula de superóxido (O_2^-)

La molécula de superóxido, representada como (O_2^-) está compuesta por dos átomos de oxígeno (O). La notación O_2 indica que hay dos átomos de oxígeno, y el superíndice $-$ indica que la molécula tiene una carga negativa total de -1 , esta carga negativa proviene de un electrón adicional que ha sido añadido a la molécula, resultando en una carga neta negativa de -1 . No

se trata de la molécula con carga 2-, ya que en ese caso se trata del ion peróxido (O_2^{2-}), diferente del superóxido (O_2^-). (Maan Hayyan, et al. 2016)

Estructura y propiedades

La estructura de este radical libre es a simple vista igual a cualquier molécula de oxígeno O_2 , la diferencia sustancial y que lo convierte en un superóxido y radical libre es la carga negativa producto de tener un electrón desapareado, la configuración electrónica del oxígeno molecular en estado fundamental tiene dos electrones desapareados, uno en cada orbital π^* mientras que en el anión superóxido, hay un electrón adicional que se coloca en uno de los orbitales π^* , resultando en un solo electrón desapareado.

Un compuesto puede convertirse en un radical libre al ganar un electrón como en la Figura 1, donde se muestra la reducción del oxígeno molecular al anión radical superóxido, o por la pérdida de un electrón.

Tabla 1. Esquema que muestra la configuración electrónica de algunas moléculas de oxígeno diatómico en el orbital $2\pi^*$.
Fuente: (Rodríguez y Pedraza, 2006).

Especie de oxígeno	Configuración electrónica en el orbital $2\pi^*$
Dioxígeno (O_2)	$-\uparrow- \quad -\uparrow-$
Oxígeno singulete (1O_2)	
Forma $^1\Sigma$	$-\uparrow- \quad -\downarrow-$
Forma $^1\Delta$	$-\uparrow\downarrow- \quad -$
Superóxido(O_2^-)	$-\uparrow\downarrow- \quad -\uparrow-$

Reactividad y estabilidad

La formación de especies reactivas del oxígeno como el superóxido (O_2^-) ocurre en etapas, el oxígeno en un estado natural, entra en contacto con una molécula y comienza a ganar electrones, de uno en uno, partiendo desde el estado fundamental, tras la primer adición de un electrón se forma el anión superóxido (O_2^-) considerado un radical libre ya que posee un electrón desapareado. Al añadir un segundo electrón se forma el anión peróxido, el cual ya no posee electrones desapareados. (Corrales & Muñoz, 2012).

Los electrones desapareados hacen a los radicales libres altamente reactivos, en contraste con las especies de peróxido más estables, el (O_2^-) es estable sólo hasta 348 K, según lo confirmado. (Hayyan, Hashim, & Al Nashef, 2016).

Existen métodos biológicos, químicos, electroquímicos, fotoquímicos y fotocatalíticos para la generación del superóxido (O_2^-). Además, el superóxido puede formarse a través de la descomposición del radical peróxido y del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), durante la oxidación de compuestos orgánicos, en superficies de óxido, y mediante la reducción de un electrón del oxígeno singlete. (Hayyan, Hashim, & AlNashef, 2016).

Importancia en el estrés oxidativo

El superóxido es el radical más abundante y común a nivel celular generado gracias a la oxidación de sustancias como la hemoglobina, mioglobina y catecolaminas en reacciones de autooxidación y enzimáticas en las mitocondrias, los retículos endoplasmáticos y dentro del citosol. También es producto de la fagocitosis al activar la enzima NADPH oxidasa que está

dentro de la membrana celular, para ser usado como defensa bactericida. Se forma principalmente en la cadena de transporte de electrones (Corrales & Muñoz, 2012).

En su estado natural, el oxígeno tiene dos electrones desapareados en los orbitales p antiligantes, gracias a esta característica sólo puede reaccionar con moléculas biradicales por restricción del espín, razón por la que diversos blancos celulares importantes quedan protegidos. (Corrales & Muñoz, 2012).

Por otro lado, las especies reactivas de oxígeno como la molécula de superóxido (O_2^-) pueden dañar las macromoléculas biológicas y los orgánulos de las células. El estrés oxidativo y la agregación de proteínas produce toxicidad en las células, se encontró que varias proteínas resultado de la acumulación de hierro y el estrés oxidativo podrían conducir a las enfermedades de Alzheimer y Parkinson. (Samrot et al., 2022).

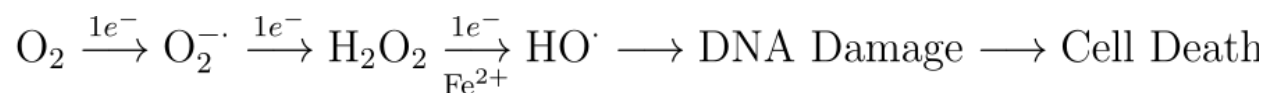


Figura 1. *Especies reactivas de oxígeno (ROS) y sus posibles efectos celulares. Fuente: (Corrales & Muñoz, 2012).*

La búsqueda de antioxidantes no tóxicos ha aumentado en los últimos años, recientemente se ha comenzado el estudio con nanomateriales, debido a sus importantes beneficios de aplicaciones biomédicas como imágenes médicas, administración de medicamentos, diagnóstico de enfermedades, tratamiento del cáncer, tratamiento de enfermedades infecciosas, tratamiento de trastorno neurodegenerativo, etc. (Akintola et al., 2020).

Fullereno de carbono C₂₀

El primer fullereno, llamado buckminsterfullereno (C₆₀), fue descubierto en 1985 por Harold Kroto y su equipo, usando evaporación láser creando cúmulos de carbono, fue el primer fullereno descubierto y estudiado a profundidad, su descubrimiento abrió la puerta a una nueva clase de compuestos químicos. Al inicio se producía en cantidades pequeñas, hasta 1990, cuando Wolfgang Krätschmer, Lowell Lamb, Konstantinos Fostiropoulos y Donald Huffman descubrieron cómo producir el fullereno C₆₀ puro en mayor cantidad (Kharissova & Ortiz Méndez, 2002).

Estructura y propiedades del fullereno C₂₀

El fullereno C₂₀ se destaca por ser el más simple y pequeño de los fullerenos hasta ahora, con 30 aristas, sin anillos hexagonales y doce pentágonos iguales conectados, es un dodecaedro de 20 átomos de carbono, con una longitud de enlace asociada de 1,450 Å y un diámetro estructural de 3,89 Å (Kulkarni et al., 2024).

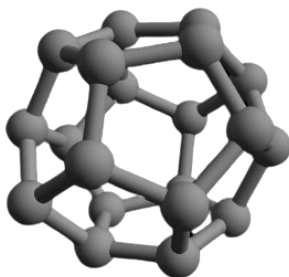


Figura 2. Modelo en ArgusLab del C₂₀.

Además de su estructura tridimensional existen estructuras isoméricas de “bowl” y de anillo, como se muestra en la figura 3.

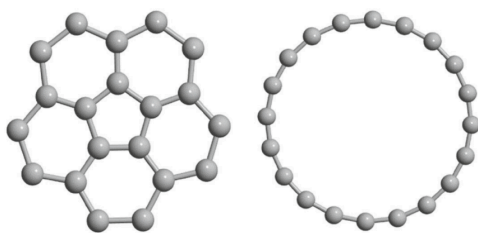


Figura 3. Estructuras moleculares de los isómeros del C_{20} : a) cuenco, b) anillo. Fuente: Ajeel, F. N., Mohammed, M. H., & Khudhair, A. M. (2017).

Tiene una estructura geométrica con simetría I_h , que es la más alta simetría icosaédrica, gracias a la que exhibe propiedades únicas que le hacen objeto de interés en campos como la catálisis, la nanotecnología y la medicina. Tiene hibridación predominante sp^2 y tiene la forma de una esfera hueca con un átomo de carbono en cada uno de sus vértices, al igual que este. (Dominguez Trujillo, 2022).

Domingues Trujillo et al. Estudiaron la adsorción de CO_2 en el fullereno C_{20} prístino y dopado con aluminio, usando los funcionales B3LYP, PBE y ω B97X-D y el conjunto de bases 6-31G(d, p).

El C_{20} tiene diferentes propiedades como la capacidad de unión con proteínas (Kulkarni et al., 2024)

En lo que resta del trabajo cuando se haga mención de la molécula C_{20} será referenciando al fullereno C_{20} a no ser que se indique lo contrario.

Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad o DFT (del inglés Density Functional Theory) es una de las teorías más usadas recientemente para estudiar la interacción intermolecular

Fundamentos de la DFT

La DFT es una herramienta fundamental en la química computacional que ha evolucionado a partir de modelos anteriores como los métodos de Hartree y Hartree-Fock. Estos modelos proporcionaron las bases para la comprensión y el desarrollo de la DFT. La DFT se centra en la densidad electrónica en lugar de las funciones de onda individuales de los electrones, lo que simplifica considerablemente los cálculos y mejora los resultados en las propiedades electrónicas.

La idea de utilizar la densidad electrónica como variable fundamental fue sugerida por Thomas y Fermi en la década de 1920, aunque su modelo fue muy aproximado y carecía de precisión. Posteriormente, los teoremas de Hohenberg y Kohn en 1964 formalizaron la teoría, estableciendo que la densidad electrónica del estado fundamental determina de manera única el potencial externo y que existe un funcional universal de la densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

Para superar las limitaciones de los métodos anteriores, Walter Kohn y Lu Jeu Sham desarrollaron en 1965 las ecuaciones de Kohn-Sham, que introducen electrones no interactuantes que replican la densidad del sistema real. Dado que el término exacto de intercambio y correlación no es conocido, se han desarrollado varias aproximaciones, como la Aproximación de la Densidad Local (LDA), la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) y los Funcionales Híbridos.

Los métodos de Hartree y Hartree-Fock son predecesores importantes de la DFT. El método de Hartree, desarrollado en la década de 1920, trataba a los electrones como partículas independientes en un potencial efectivo, pero no

consideraba la correlación y el intercambio entre ellos. El método de Hartree-Fock, desarrollado en la década de 1930, introdujo el intercambio de electrones mediante un determinante de Slater, mejorando la descripción de los sistemas electrónicos aunque aún con limitaciones en la consideración de las interacciones de correlación electrón-electrón.

Principios y ecuaciones

La teoría del funcional de la densidad (DFT) se basa en el principio de que la energía total de un sistema de muchos electrones puede ser descrita como un funcional de la densidad electrónica, en lugar de las funciones de onda individuales de los electrones.

Teoremas de Hohenberg-Kohn (1964)

Pierre Hohenberg y Walter Kohn establecieron los fundamentos de la DFT con dos teoremas clave:

Primer Teorema de Hohenberg-Kohn: Dada una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ que corresponde a un sistema de electrones en un potencial externo $V(r)$, el potencial externo $V(r)$ es único para esa densidad $\rho(\mathbf{r})$, salvo un posible cambio en una constante aditiva. Es decir, la densidad electrónica del estado fundamental determina de manera única el potencial externo, y por ende, todas las propiedades del sistema.

El teorema de Hohenberg y Kohn establece que la energía total del sistema puede ser escrita en términos de la densidad electrónica. El funcional de energía total $E[\rho]$ es:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho]$$

Donde:

$T_s[\rho]$ es la energía cinética de los electrones no interactivos en el sistema

$E_H[\rho]$ es la energía de Hartree (energía electrostática clásica)

$E_{XC}[\rho]$ es la energía de intercambio-correlación

$E_{\text{ext}}[\rho]$ es la energía debida al potencial externo

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn: Afirma que existe un funcional universal de la densidad, tal que la energía del estado fundamental se minimiza con la densidad electrónica exacta.

Ecuaciones de Kohn-Sham (1965)

Para obtener la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, se usa la aproximación de Kohn-Sham, que introduce un conjunto de funciones de onda no interactivas para hacer la DFT computacionalmente manejable, Walter Kohn y Lu Jeu Sham propusieron un sistema de electrones no interactuantes que tienen la misma densidad que el sistema real de electrones interactuantes. Esto llevó a las ecuaciones de Kohn-Sham, donde el potencial efectivo incluye el potencial externo, la interacción de Coulomb y un término de intercambio-corrección:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Donde $V_{\text{eff}}(r)$ es el potencial efectivo, dado por: $V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)$

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$: Potencial externo.

$V_H(\mathbf{r})$: Potencial de Hartree (debido a la interacción electrostática entre electrones)

$V_{XC}(\mathbf{r})$ Potencial de intercambio-correlación.

Software de simulación molecular

Gaussian es un software de química computacional que se utiliza para realizar cálculos teóricos en química cuántica. Fue desarrollado originalmente por John Pople y sus colegas. Gaussian emplea métodos y teorías de la mecánica cuántica para calcular las propiedades de las moléculas

Espectrometría (IR, Raman, UV-vis)

Computacionalmente, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es ampliamente utilizada para predecir propiedades espectroscópicas. Gaussian optimiza la geometría de la molécula, encontrando la disposición más estable de átomos, es decir, el mínimo de energía en la superficie de potencial de energía. Luego, calcula la matriz Hessiana (la segunda derivada de la energía respecto a las coordenadas nucleares), que contiene información sobre las frecuencias de vibración normales de la molécula. A partir de la matriz Hessiana, Gaussian determina las frecuencias de vibración de la molécula. Estas frecuencias se pueden convertir en frecuencias IR (Infrarrojo) y Raman dependiendo de las transiciones dipolares y cuadrupolares.

Para el IR, las intensidades de las bandas se relacionan con el cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración. En Gaussian, estas se

calculan utilizando el análisis de derivadas analíticas de primer orden de los momentos dipolares respecto a las coordenadas normales de vibración.

Para el espectro Raman, las intensidades dependen de los cambios en la polarizabilidad de la molécula. Gaussian utiliza las derivadas de segundo orden del tensor de polarizabilidad para calcular las intensidades de las bandas Raman.

Descriptores derivados de la DFT

Existen parámetros fundamentales que se derivan de los cálculos de estructura electrónica y que proporcionan información cuantitativa sobre las propiedades y reactividad de las moléculas (Domingo, L., 2016), algunos de ellos son:

Energía de Frontera: HOMO y LUMO

HOMO (Orbital Molecular Ocupado más Alto por sus siglas en inglés): Representa el orbital molecular ocupado más alto en energía. La energía del HOMO está relacionada con la capacidad de la molécula para donar electrones.

LUMO (Orbital Molecular Desocupado más Bajo por sus siglas en inglés): Corresponde al orbital molecular desocupado más bajo en energía. La energía del LUMO indica la capacidad de la molécula para aceptar electrones.

La brecha energética de los orbitales frontera (diferencia de energía entre HOMO y LUMO) es un indicador importante de la estabilidad química y la

reactividad del sistema; un valor bajo de esta brecha sugiere una mayor reactividad, mientras que un valor alto indica una mayor estabilidad.

Potencial Químico (μ)

El potencial químico es un descriptor que se define como la derivada de la energía total con respecto al número de electrones en una molécula. Es un indicador de la tendencia de una molécula a ceder o aceptar electrones. Matemáticamente, se puede expresar como:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \approx \frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2}$$

Donde E es la energía total y N es el número de electrones.

Dureza Molecular (η)

La dureza molecular es una medida de la resistencia de una molécula a la polarización o la alteración de su distribución electrónica bajo la influencia de un campo externo. Se define como:

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \approx \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2}$$

A mayor dureza la molécula es menos reactiva, mientras que menor dureza significa mayor reactividad.

Electrofilicidad (ω)

La electrofilicidad es un descriptor que combina el potencial químico y la dureza molecular para cuantificar la tendencia de una molécula a aceptar electrones. Se define como:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Un valor alto de electrofilicidad indica que la molécula es un buen aceptor de electrones, es decir un buen electrófilo.

Justificación

Este trabajo de investigación busca explorar la interacción entre la molécula de superóxido (O_2^-) y la estructura del fullereno C_{20} , utilizando la DFT. A través de una metodología rigurosa de simulaciones computacionales, buscando identificar la configuración de adsorción más estable y comprender los descriptores cuánticos del complejo resultante. Con la finalidad de evaluar la capacidad del fullereno para adsorber o disociar al superóxido. Este proceso es fundamental para evitar el estrés oxidativo, un estado que está asociado con enfermedades cardiovasculares, neurodegenerativas, diabetes, fallo renal y cáncer.

Hipótesis

Es viable la retención para la adsorción disociativa de la molécula de superóxido (O_2^-) por el fullereno de carbono (C_{20}) debido a la naturaleza de su interacción, por lo que es viable proponerlo como adsorbente de este radical.

Objetivos

Objetivo general

Analizar la adsorción de la molécula de superóxido (O_2^-) sobre el fullereno C_{20} de acuerdo al esquema proporcionado por la DFT.

Objetivos particulares

1. Encontrar la posición más estable de adsorción entre la molécula de superóxido y el fullereno C_{20} .
2. Obtener y analizar los descriptores cuánticos (energía de frontera, potencial químico, dureza molecular y electrofilicidad) del complejo de mínima energía $C_{20} - O_2^-$.
3. Analizar la estabilidad del complejo de mínima energía $C_{20} - O_2^-$.
4. Analizar el efecto del medio acuoso sobre el complejo estable $C_{20} - O_2^-$.

Capítulo II

Marco metodológico

Construcción de las estructuras moleculares

Se utilizó el software ArgusLab versión 4.0.1 para construir la estructura inicial del fullereno C_{20} y el sistema $C_{20} - O_2^-$. Se prestó especial atención a la preservación de la simetría molecular durante la construcción para asegurar que las estructuras iniciales fueran representativas.

Elección del funcional y función de base

Para elegir un buen nivel de teoría se deben evaluar tres factores en el método a emplear:

1. **Precisión:** Si describe correctamente las propiedades relevantes del sistema; energía, geometría e interacciones.
2. **Costo computacional:** Si es factible en términos de tiempo y recursos
3. **Adecuación al sistema:** Si se adapta bien al tipo de sistema a simular

Para cumplir estas expectativas hay dos cosas que se pueden variar, el funcional y la función de base. Las funciones de base son herramientas para aproximar la solución de las ecuaciones de Schrödinger. Los funcionales no sólo dependen de las funciones de base, sino también de cómo están diseñados teóricamente, cada funcional hace diferentes aproximaciones a las interacciones electrónicas, por ejemplo, dispersión, correlación, intercambio. Por ello, en los funcionales, lo importante es qué tan bien representan la física del sistema en cuestión.

En estudios de adsorción, hay dos sistemas que interactúan, y las interacciones pueden ser; fuerzas de dispersión, polarización, es decir el reacomodo de las densidades electrónicas entre adsorbato y superficie y en algunos casos, enlaces covalentes débiles o interacciones mixtas.

Una función de base más grande implica que tiene una mayor cantidad de funciones matemáticas para describir los orbitales moleculares.

Optimización geométrica

Se llevó a cabo una optimización geométrica para encontrar la configuración de mínima energía del complejo $C_{20}-O_2^-$. La optimización geométrica se realizó utilizando el paquete molecular Gaussian 09, implementando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional ω B97XD y la función de base 6-311G(d, p). Este nivel de teoría fue seleccionado debido a su capacidad para describir de manera precisa las interacciones entre el C_{20} y el superóxido O_2^- . El funcional ω B97XD es conocido por su eficacia en la descripción de interacciones no covalentes y sistemas con efectos de dispersión (Chai & Head, 2008). Al ser un funcional híbrido separado por rangos permite modelar la energía orbital de moléculas conjugadas que implican excitación por transferencia de carga (Halsey-Moore, Jena, & McLeskey, 2019). Lo cual es relevante para estudiar la interacción entre ambas moléculas. Por otro lado, la función de base 6-311G(d, p) combina una base extensa con funciones de polarización (p) y funciones de difusión (d), dando una descripción más precisa de las interacciones electrónicas y de la geometría molecular sin incrementar excesivamente el tiempo de cálculo.

Búsqueda de los sitios de interacción

Durante la simulación, se identificaron los puntos específicos en el fullereno C_{20} donde la molécula de superóxido (O_2^-) tiende a interactuar de manera más fuerte. Se exploraron diferentes orientaciones y posiciones relativas de (O_2^-) en torno al fullereno evaluando la energía del sistema en cada configuración con el objetivo de determinar la posición de mínima

energía, que representa el sitio de adsorción más favorable y estable en la molécula de C_{20} .

Cálculos computacionales

Los cálculos computacionales fueron realizados en el clúster de supercómputo del Centro Nacional de Supercómputo de Alto Rendimiento de Chile. Se utilizó el software Gaussian 09 para llevar a cabo todos los cálculos, que incluyen la optimización geométrica, el análisis de la energía de interacción y el cálculo de propiedades electrónicas.

Además de estos cálculos fundamentales, se realizó la obtención de descriptores cuánticos clave, como el potencial químico, la dureza molecular y la electrofilicidad, calculados a partir de los niveles de energía de los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) y se utilizaron para evaluar la estabilidad y la reactividad del complejo $C_{20} - O_2^-$.

Espectrometría computacional

Se realizaron cálculos de espectros vibracionales IR y Raman utilizando Gaussian 09. Estos espectros se generaron para evaluar la respuesta del complejo $C_{20} - O_2^-$ ante diferentes tipos de radiación, proporcionando información adicional sobre la estabilidad y características del sistema.

Capítulo III

Resultados

Comparación de funcionales y funciones de base

Para la selección de un nivel de teoría se tomaron en cuenta diferentes funcionales híbridos (ω B97XD y CAM-B3LYP), ya que los funcionales puros no incluyen intercambio HF (Hartree-Fock) y no describen correctamente interacciones de largo alcance y deslocalización de cargas que son importantes para estudios de adsorción; también se descartaron funcionales basados en GGA (Aproximación de Gradiente Generalizado por sus siglas en inglés) ya que suelen subestimar las interacciones por dispersión (aún así se utilizaron el funcional no-híbrido PBEPBE y el funcional B3LYP que no incluye correcciones de largo alcance con el fin de verificar la sensibilidad de los resultados al variar el nivel de teoría).

Tabla 2. *Energía del sistema y tiempo de cómputo de la estructura optimizada del fullereno C_{20} usando el conjunto de base 6-311G(d, p).*

Funcional	Energía del sistema / eV	Error absoluto / eV	Error relativo / %	Tiempo de cómputo
ω B97XD	-20716.555	-	-	8 horas
CAM-B3LYP	-20712.251	4.304	0.021	2 horas 32 minutos
B3LYP	-20724.006	7.450	0.036	1 hora 24 minutos
PBEPBE	-20701.595	14.960	0.072	1 horas 17 minutos

Los funcionales con correcciones a largo alcance ω B97XD y CAM-B3LYP poseen valores mucho más cercanos entre ellos como cabría esperar, mientras que la energía del sistema obtenida usando el funcional no-híbrido PBE/PBE se alejó de la obtenida por el funcional ω B97XD por casi 15 eV, por lo que, aún siendo el funcional que requirió un menor tiempo de cómputo, no sería capaz de representar correctamente al sistema. Incluso con el complejo mostrando una fuerte interacción (propia de una quimisorción) entre el fullereno y el radical superóxido, y, una transferencia de carga localizada, no implica necesariamente que las correcciones de largo alcance puedan ser descartadas, ya que este tipo de efectos juegan un papel importante en:

- Redistribución de cargas en todo el sistema por transferencia electrónica.
- Polarización electrónica del fullereno debido a la presencia del radical superóxido.
- Efectos de dispersión en el mismo fullereno.

Por lo que mantener estas correcciones de largo alcance puede ayudar a capturar efectos sutiles si se presentan efectos de dispersión o si hay un cierto grado de deslocalización de cargas, por ejemplo, por solapamiento de orbitales π presentes en los fullerenos (Alegret et al., 2014).

Era deseable que tanto la estructura como la distribución de cargas mantuvieran la misma simetría que aquella de un dodecaedro con planos y ejes de simetría, sin embargo la distribución de cargas obtenidas por NBO (Orbitales Naturales de Enlace por sus siglas en inglés) mostraba una reducción en esta simetría presentando únicamente un centro de inversión

y posiblemente un plano de reflexión (dependiendo de la tolerancia en la diferencia de cargas) como se muestra en la figura 4, esta reducción en la simetría molecular del fullereno podría deberse al efecto Jahn-Teller de acuerdo con Ajeel, F. N., et.al (2017); una alta simetría puede aprovecharse para encontrar las posiciones de interacción de manera eficiente, sin embargo, la única simetría de la que se sacó provecho en este trabajo fue la del centro de inversión que se presenta en las estructuras optimizadas en todos los niveles de teoría probados.

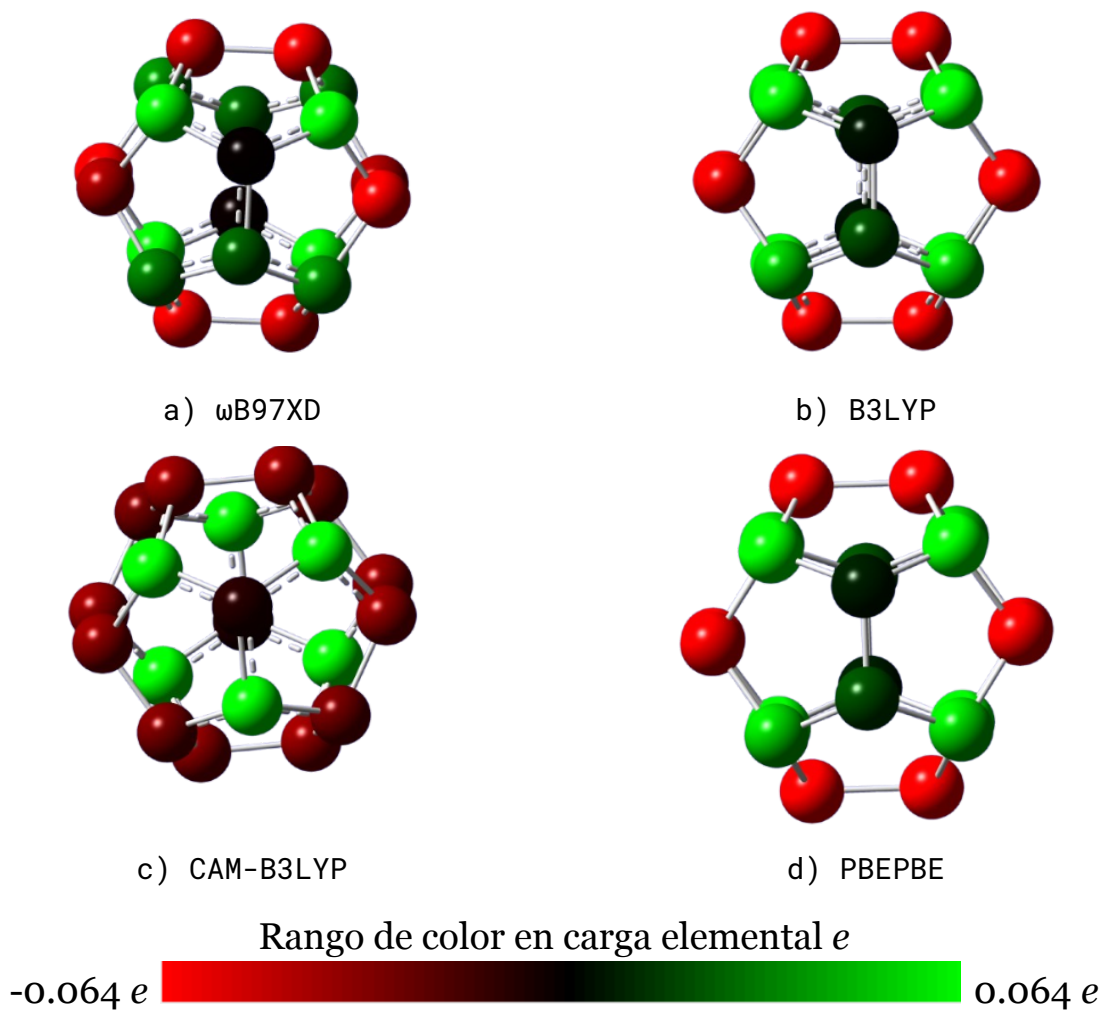


Figura 4. Distribución de cargas fullereno C_{20} (estructura optimizada) usando el conjunto de base 6-311G(d, p).

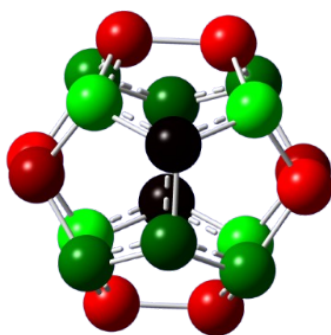
Se optó por utilizar el funcional ω B97XD, por ser un funcional híbrido con correcciones para interacciones de largo alcance útiles para describir la deslocalización de electrones debidas al solapamiento de orbitales π típica en fullerenos, y, por incluir correcciones empíricas de dispersión, capturando mejor interacciones no-covalentes (fuerzas de van der Waals) importantes en fenómenos de adsorción, aunque este funcional también es recomendable para sistemas covalentes (Chai, J.-D., & Head-Gordon, M., 2008).

Tabla 3. *Energía del sistema y tiempo de cómputo de la estructura optimizada del fullereno C_{20} usando el funcional ω B97XD.*

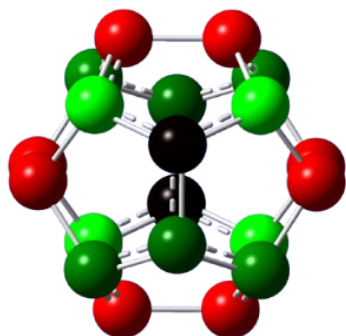
Conjunto de base	Energía del sistema / eV	Error absoluto / eV	Error relativo / %	Tiempo de cómputo
6-311G(d, p)	-20716.555	-	-	8 horas
6-311++G(d, p)	-20716.787	0.231	0.001	17 horas 9 minutos
cc-pVTZ	-20718.435	1.880	0.009	1 día 8 minutos

Como punto de partida se eligió el funcional ω B97XD, cambiando los conjuntos de base de manera progresiva a conjuntos más grandes, ya que al usar funciones de base más grandes, por ejemplo, al pasar de 6-311G(d, p) a cc-pVTZ se amplía el espacio donde la función de onda del sistema puede desarrollarse, capturando mejor las interacciones electrónicas en el sistema (tendiendo a producir energías más bajas). El conjunto de base 6-311G es estándar y describe bien moléculas orgánicas y elementos comunes, además puede ser ampliado con funciones de polarización (d, p) y con funciones difusas ++ (útiles para describir sistemas con electrones alejados del núcleo, como aniones o sistemas dispersivos) que describen

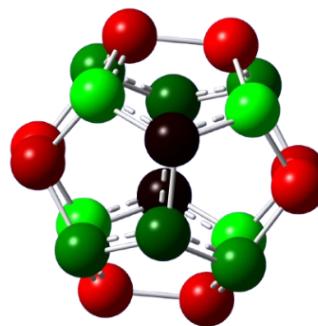
mejor la deslocalización de electrones. Otro buen candidato como conjunto de base podría encontrarse en los conjuntos de base de Dunning cc-pV*Z al ser más grandes en comparación con 6-311G al incluir funciones de correlación que describen bien las interacciones débiles como las fuerzas de van der Waals, sin embargo, el intercambio al ganar precisión es un costo computacional elevado, considerando los resultados del test de convergencia se optó por utilizar el conjunto de base 6-311G(d, p), ya que la diferencia en las energías del sistema fue menor a 2 eV (tabla 3).



a) 6-311G(d, p)



b) 6-311++G(d, p)



c) cc-pVTZ



Figura 5. Distribución de cargas fullereno C_{20} (estructura optimizada) usando el funcional $\omega B97XD$.

Si la variación entre las energías del sistema no es significativa al aumentar el tamaño de la función de base implica que la función de base más pequeña ya es suficiente para describir al sistema y no es necesario invertir mayor tiempo computacional. Todas las funciones de base muestran una distribución de cargas similar (figura 5), lo que sugiere que el nivel de descripción proporcionado por 6-311G(d, p) es suficiente para capturar el comportamiento del sistema sin un aumento excesivo del costo computacional. Aunque 6-311++G(d, p) y cc-pVTZ podrían ser ligeramente más precisas, el aumento en costo computacional no justifica la diferencia de precisión en este caso. Por lo que en el resto de las simulaciones se optó por utilizar el nivel de teoría ω B97XD / 6-311G(d, p).

Caracterización Individual de las Moléculas

Configuración más estable del fullereno C_{20} neutro

Tabla 4. Energías calculadas para el C_{20} en diferentes multiplicidades de espín.

Multiplicidad	E / Ha ¹	E / eV	ΔE / eV
1	-761.319	-20716.525	0
3	-761.315	-20716.415	0.110
5	-761.223	-20713.900	2.625
7	-761.144	-20711.764	4.761
9	-761.104	-20710.664	5.861
11	-761.023	-20708.463	8.061

El sistema de mínima energía se obtiene con una multiplicidad $M = 1$ lo que indica que todos los electrones están emparejados ($S_T = 0$) y que el C_{20}

¹ Ha es la abreviación para Hartree, que es la unidad en la que Gaussian devuelve los resultados de sus simulaciones, también se le conoce como u.a. / unidades atómicas, 1 Ha = 27.21139 eV

neutro es diamagnético² en su estado fundamental, aunque dada la cercanía energética entre los estados singlete y triplete del C₂₀ (de 0.11 eV) éste podría exhibir momento magnético de acuerdo con Polonski, et.al. (2015). Este resultado concuerda con las predicciones teóricas y refuerza la validez de las simulaciones realizadas.

Tabla 5. *Información sobre las distancias de enlace / Å del fullereno C₂₀.*

Promedio	1.445
Mínima	1.390
Máxima	1.527
Diferencia	0.137
Varianza σ^2	0.001
Desviación σ	0.036

Aunque el fullereno C₂₀ posee una estructura geométrica semejante a la de un dodecaedro, su distribución de cargas parciales en los átomos obtenida por NBO así como las distancias de enlace C—C (tabla 5) del fullereno no presentan la simetría propia de un dodecaedro (figura 6), al ser todos átomos de carbono, no hay diferencia intrínseca entre ellos en términos de electronegatividad, pero la resonancia electrónica y las interacciones entre los orbitales pueden llevar a la necesidad de una distribución electrónica desigual para estabilizar la molécula y garantizar su neutralidad global, una gran variedad de sistemas altamente simétricos y con gran cantidad de orbitales degenerados³ experimentan distorsiones electrónicas que generan configuraciones con menor energía al costo de una distribución asimétrica,

² Moléculas en estado singlete (multiplicidad igual a 1) tienen todos sus electrones emparejados, cancelando el momento magnético total de la molécula y por lo tanto no siendo atraída por campos magnéticos, lo que haría de esta molécula diamagnética.

³ Un conjunto de orbitales es degenerado si los orbitales en dicho conjunto poseen la misma energía.

esta disminución en su simetría es normalmente atribuida al efecto Jahn-Teller [1, 16, 17].

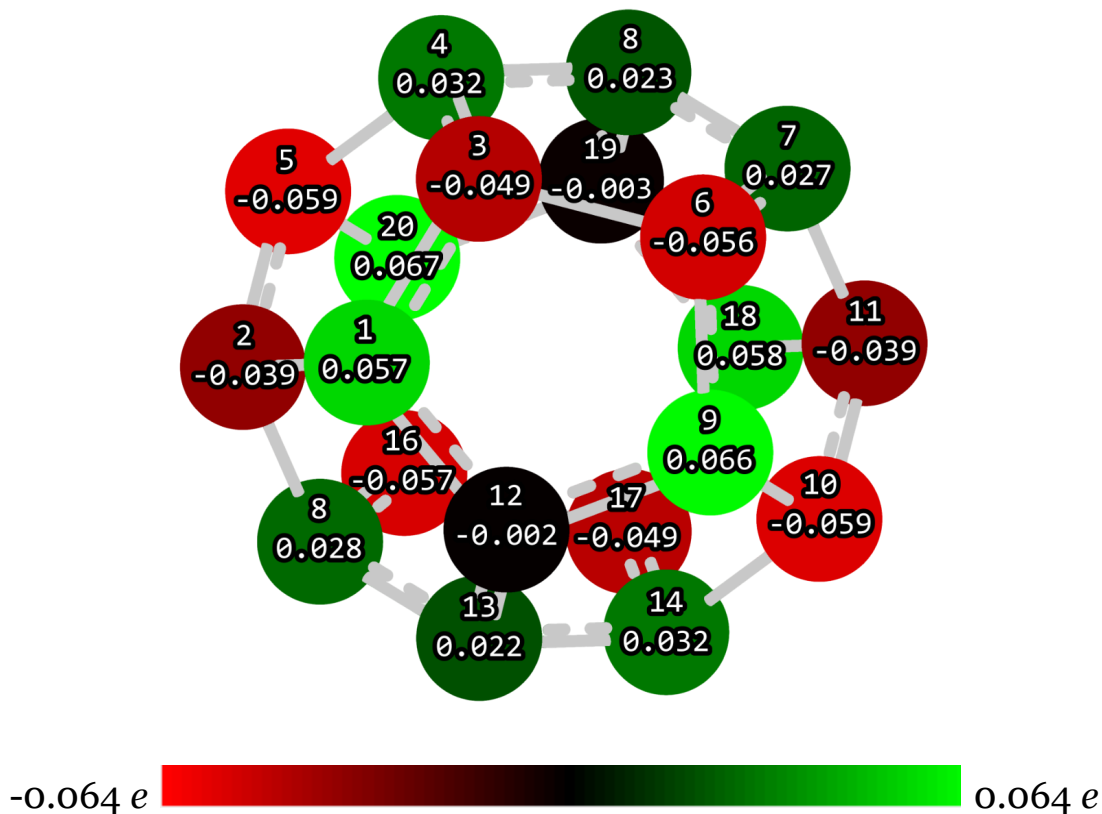


Figura 6. Distribución de cargas fullereno C₂₀ (estructura optimizada) usando el funcional ω B97XD.

La estructura del fullereno C₂₀ optimizada bajo el nivel de teoría ω B97XD / 6-311G(d, p), como se mencionó con anterioridad, posee una simetría distinta a la de un dodecaedro, contando únicamente con un centro de inversión, esta característica debe afectar el número de bandas en sus espectros IR y Raman, siendo mayor en número comparándola con estructuras simétricas como la del fullereno C₆₀ que muestra sólo 4 modos activos en IR de acuerdo con Zhang, et.al (2019) ya que las estructuras moleculares altamente simétricas tienden a mostrar menos bandas en sus

espectros; también al poseer un centro de inversión se cumple con la condición de exclusión mutua Raman-IR que se verá reflejada en sus respectivos espectros.

Es esperable que esta reducción en su simetría también afecte los sitios en los que el fullereno sea capaz de adsorber a la molécula de superóxido, mostrando interacciones distintas en sitios en los que, un fullereno dodecaédrico perfecto, presumiblemente mostraría interacciones idénticas.

Configuración más estable del radical superóxido O_2^-

El sistema de mínima energía corresponde a la multiplicidad 2, lo cual es consistente con la naturaleza del ion superóxido (O_2^-), que posee un electrón desapareado ($S = \frac{1}{2}$) reflejando el estado paramagnético⁴ esperado del superóxido, coherente con su descripción teórica [27, 28].

Tabla 6. Energías totales calculadas para el O_2^- en diferentes multiplicidades de espín.

Multiplicidad	E / Ha	E / eV	ΔE / eV
2	-150.301	-4089.901	0
4	-150.193	-4086.943	2.958
6	-149.350	-4063.996	25.905
8	-148.570	-4042.801	47.100
10	-147.699	-4019.081	70.820
12	-146.417	-3984.212	105.689

Descriptores del C_{20} y del O_2^-

La brecha de energía E_g de 5.44 eV sugiere que el C_{20} se comporta más como un aislante que como un metal. Este valor es coherente con estudios

⁴ Moléculas con electrones desapareados como el radical superóxido O_2^- que tiene un electrón desapareado y por lo tanto está en estado de doblete (multiplicidad igual a 2) son atraídas débilmente por campos magnéticos, lo que las hace paramagnéticas.

previos que indican una transición de metal a aislante en el C_{20} alrededor de ciertos parámetros (Lin,F et.al 2007). La **dureza química** η de 2.72 eV indica una relativa estabilidad química y menor reactividad, ya que las moléculas con mayor dureza tienden a ser menos reactivas. La alta **electrofilicidad** ω de 28.83 eV indica que el C_{20} tiene una fuerte tendencia a aceptar electrones, lo que influye en su comportamiento en reacciones químicas, especialmente en procesos donde actúa como aceptor de electrones.

Tabla 7. Energías de orbitales frontera y descriptores cuánticos en eV de las moléculas aisladas del fullereno C_{20} y radical superóxido O_2^- .

Molécula	HOMO	LUMO	E_g	μ	η	ω
C_{20}	-7.32	-1.89	5.44	-4.61	2.72	3.90
O_2^-	1.27	12.14	10.88	6.71	5.44	4.14

El potencial químico de **6.71 eV** del ion superóxido (O_2^-) indica que tiene una alta disposición para aceptar electrones, esto es consistente con las propiedades redox del O_2^- , donde actúa como un agente reductor, facilitando reacciones en las que se reduce a O_2 , dado que el O_2^- tiene una alta tendencia a aceptar electrones (basado en el valor de μ) y la capacidad del C_{20} para **donar electrones**, el C_{20} podría actuar como un **scavenger**⁵ de radicales, neutralizando el O_2^- antes de que reaccione con otras moléculas biológicas. El valor de la **dureza química de 5.44 eV** del O_2^- muestra que, aunque es reactivo, no lo es tanto como otras especies químicas más suaves, como el radical hidroxilo ($OH\cdot$). Esto sugiere que el O_2^- tiene una reactividad intermedia, lo que implica que puede formar enlaces con otras especies

⁵ Sustancia que se añade a una mezcla con el fin de remover o desactivar impurezas o productos indeseados.

químicas, pero con una intensidad menor en comparación con especies de mayor reactividad, finalmente, la electrofilicidad de **4.14 eV** es menor a la del C_{20} lo que implica que el C_{20} es más reactivo en términos de aceptar electrones, esto le otorga la capacidad de actuar como **scavenger** del O_2^- , ayudando a prevenir la formación de especies reactivas de oxígeno más dañinas.

Espectrometría de las moléculas aisladas

Fullereno C_{20}

El fullereno C_{20} es una molécula centro-simétrica no-lineal conformada por 20 átomos, por lo que posee 54 modos normales de vibración (grados de libertad = $3N - 6$, donde N es el número de átomos) que cumplen con la regla de exclusión mutua de espectroscopía Raman-IR, teniendo 27 modos activos en Raman y 27 modos activos en IR.

De las 27 señales activas en IR del fullereno C_{20} 13 señales se muestran con una intensidad alta localizadas en 485 cm^{-1} , 542 cm^{-1} , 608 cm^{-1} , 663 cm^{-1} , 730 cm^{-1} , 915 cm^{-1} , 934 cm^{-1} , 1117 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} , 1272 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} , 1356 cm^{-1} , y la última con dos contribuciones en 1393 cm^{-1} y 1402 cm^{-1} . Esta gran variedad de señales confirma la reducción en la simetría del fullereno C_{20} ya que serían únicamente 3 la cantidad teórica de bandas IR que un fullereno dodecaédrico perfecto sería capaz de absorber, un número mucho menor a la cantidad de bandas presentes en el espectro.

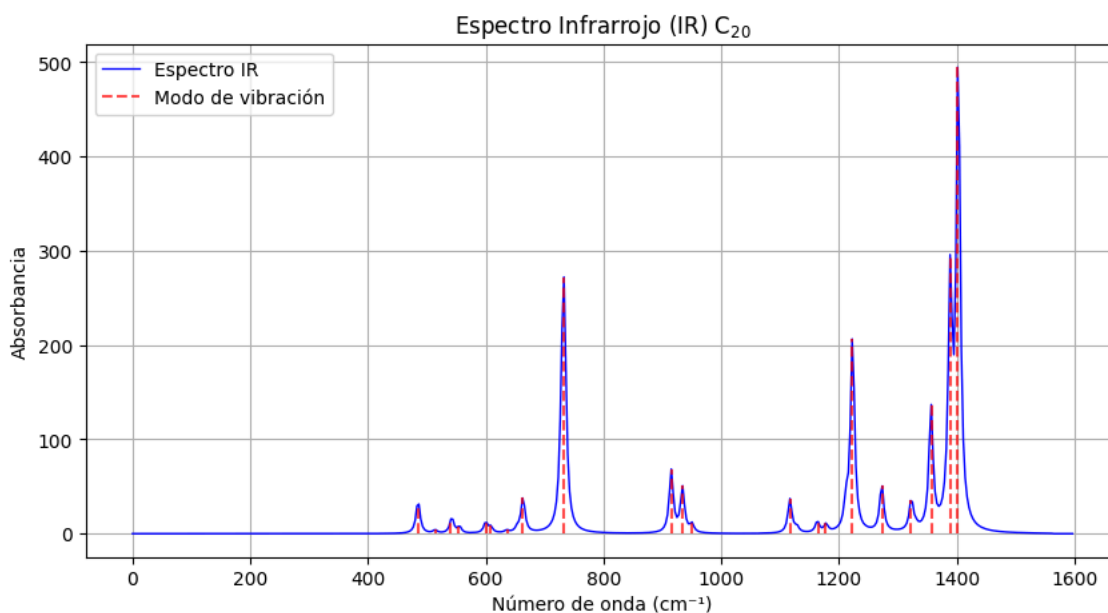


Figura 7. Espectro IR C₂₀ resultante del cálculo de frecuencias con nivel de teoría ω B97XD / 6-311G(d, p).

En cuanto al espectro Raman, 6 señales activas en este espectro serían emitidas por un fullereno dodecaédrico con simetría I_h (la misma que un fullereno C₆₀), en contraste, el espectro Raman resultante del cálculo de frecuencias muestra 23 señales, algunas de ellas localizadas en 203 cm⁻¹, 292 cm⁻¹, 477 cm⁻¹, una con doble contribución en 534 cm⁻¹ y 545 cm⁻¹, 615 cm⁻¹, 683 cm⁻¹, 847 cm⁻¹, señales menores entre 1000 cm⁻¹ y 1340 cm⁻¹, una de mayor intensidad en 1392 cm⁻¹, otra de doble contribución en 1443 cm⁻¹ y 1452 cm⁻¹, y la última en 1484 cm⁻¹.

Las señales presentes en el espectro Raman (figura 8) señales corresponden a modos Raman activos, principalmente asociados a estiramientos simétricos, característica distintiva de la vibración colectiva en sistemas conjugados como los fullerenos.

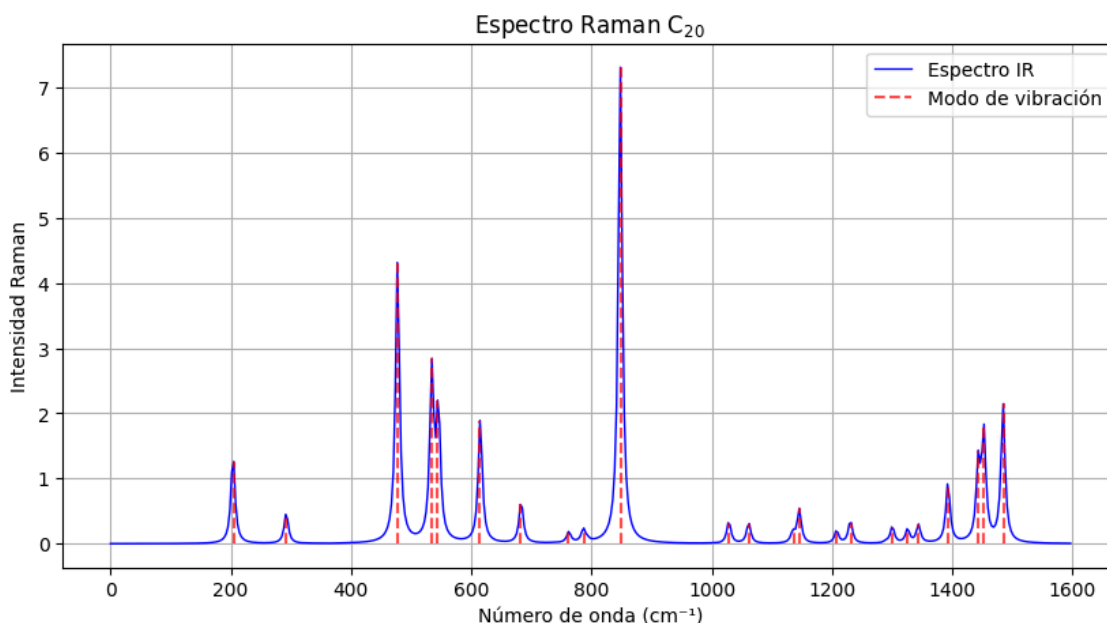


Figura 8. Espectro Raman C_{20} resultante del cálculo de frecuencias con nivel de teoría $\omega B97XD / 6-311G(d, p)$.

Comparado con fullerenos más grandes como el C_{60} , el C_{20} presenta una mayor diversidad de modos vibracionales debido a su menor simetría global.

Radical superóxido O_2^-

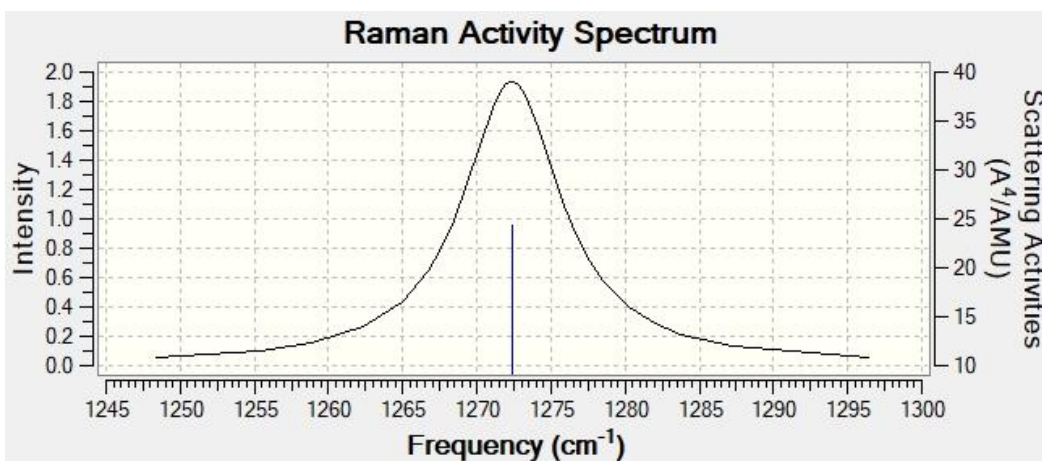


Figura 9. Espectro Raman del O_2^- .

La molécula radical superóxido es una molécula diatómica lineal, por lo que sólo posee un solo modo normal de vibración (grados de libertad = $3N - 5$).

La optimización geométrica del radical superóxido O_2^- usando el nivel de teoría $\omega B97XD / 6-311G(d, p)$ resultó en una molécula

centrosimétrica, implicando que el único modo de vibración sólo sería visible en el espectro de IR o Raman, pero no en ambos, debido a la exclusión mutua de las representaciones irreducibles asociadas a los modos normales de vibración, en este caso, el modo Raman activo observado corresponde al estiramiento simétrico del enlace O—O (figura 10), este único modo vibracional del superóxido no induce cambios en el momento dipolar, lo cual lo hace inactivo en IR, el cálculo de frecuencias vibracionales del radical reflejó este comportamiento, presentando sólo una banda en el espectro Raman.

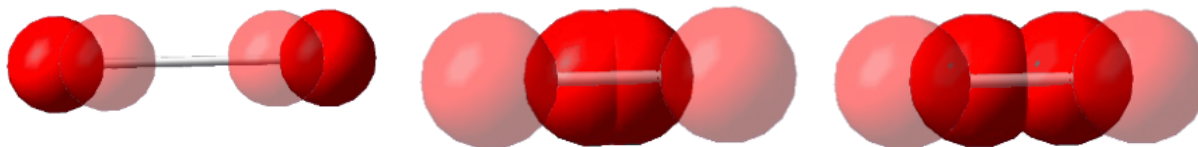


Figura 10. *Estiramiento del enlace O—O en el superóxido O_2^-*

Las moléculas diatómicas homonucleares como el O_2^- son moléculas lineales y siempre presentan un único modo de vibración que es activo en Raman e inactivo en IR ya que este tipo de moléculas no generan momento dipolar, pero sí presentan cambio en su polarizabilidad durante la vibración. Sin embargo cuando este tipo de moléculas se ionizan al ganar o

perder electrones (como el radical superóxido O_2^-) sus modos normales de vibración podrían volverse activos en IR, dicho comportamiento no se ve reflejado en los cálculos de vibraciones del radical superóxido O_2^- pero sí se reporta un modo activo en IR a 1080 cm^{-1} en los resultados experimentales obtenidos por (Briega-Martos, et.al. , 2021).

El espectro Raman tiene una señal en 1272 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del enlace O_2^- consistente con el valor de 1090 cm^{-1} reportado en la literatura. (Su, J., Hu, S., Huang, W. et al., 2016) . Mientras que en el espectro IR no se presenta ninguna señal.

En los cálculos realizados con Gaussian para el superóxido (O_2^-), se obtuvo la advertencia:

```
"CConecionGLOG::Orient_Dipole_Derivative()      Linear      Molecule
detected. Unable to orient dipole derivatives."
```

Esta advertencia surge debido a que el superóxido es una molécula lineal, y Gaussian tiene limitaciones al calcular los derivados dipolares que son necesarios para la determinación de intensidades espectroscópicas en cálculos de espectros Raman o IR. En moléculas lineales, el eje molecular, donde los átomos están alineados, puede generar problemas numéricos o singularidades debido a la dificultad de orientar correctamente los momentos dipolares con respecto al sistema de referencia cartesiano. En consecuencia, las intensidades espectroscópicas derivadas pueden no ser precisas. Esta limitación no afecta a los resultados obtenidos en la optimización geométrica ni a los cálculos energéticos, que son el enfoque principal de este trabajo. Esto se confirma al comparar la distancia de enlace obtenida entre los átomos de oxígeno (1.33 \AA) con los datos

reportados en la literatura, mostrando una coincidencia satisfactoria. Este valor es característico del anión superóxido y refleja su naturaleza intermedia entre un enlace simple (1.45 Å) y uno doble (1.21 Å).

Adsorción del O_2^- sobre el C_{20}

Exploración de las posiciones de adsorción

Con el fin de analizar los posibles sitios en el fullereno C_{20} donde el anión superóxido O_2^- podría adherirse se evaluaron un total de 115 configuraciones de interacción inicial entre ambas moléculas. El proceso para proponer dichas configuraciones tomó en cuenta la estructura de las moléculas aisladas del fullereno y el radical superóxido, resultando en un total de 115 configuraciones de interacción inicial a optimizar con el fin de analizar la interacción entre estas dos moléculas en la mayor cantidad de situaciones equilibrando el costo computacional con la exactitud de los resultados. Tanto el fullereno como el radical superóxido manifestaron una estructura centro-simétrica en los resultados obtenidos previamente, por lo que se sacó provecho de esta cualidad para reducir la cantidad de configuraciones de interacción inicial, reduciendo el anterior total de 230 a la mitad.

Como criterio para la obtención de estas configuraciones iniciales se consideró orientar al radical superóxido en posiciones paralelas y perpendiculares a la “superficie” del fullereno como se muestra en la figura 11, alineando el átomo más cercano del radical superóxido al fullereno a: átomos C (p1_Va) y enlaces C—C (p10_Vb) del fullereno para el conjunto b, y, alineando el centro del enlace del radical superóxido con el centro de enlaces C—C en orientaciones paralelas (p6_Hma) y perpendiculares

(p4_Hmb), átomos C en orientaciones con respecto uno de los enlaces C—C paralelas (p2_Hmca1) y perpendiculares (p9_Hmca2) del fullereno para el conjunto a.

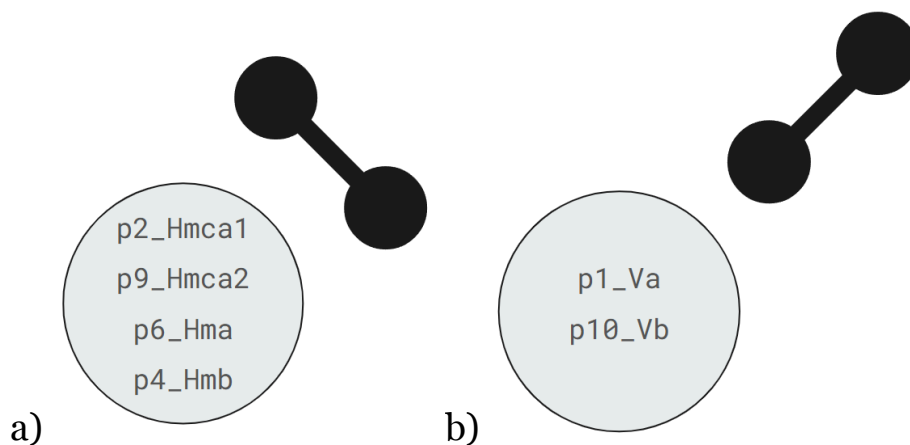


Figura 11. Representación de los conjuntos de configuraciones de interacción inicial entre el fullereno C_{20} y el radical superóxido O_2^- , de acuerdo a la orientación del radical superóxido con respecto a la “superficie” del fullereno, siendo los conjuntos **a)** Orientación paralela y **b)** Orientación perpendicular. Las etiquetas pX_XXXX⁶ representan subconjuntos de posiciones que en un fullereno dodecaédrico regular serían equivalentes.

Es necesario tratar a la mitad de los átomos C y enlaces C—C de manera distinta, ya que no todos los enlaces C—C del fullereno son equivalentes debido a la reducción en la simetría del fullereno por el efecto Jahn-Teller; el fullereno C_{20} posee 20 átomos de carbono y 30 enlaces C—C, de los cuales 10 átomos y 15 enlaces pueden tratarse como equivalentes de otros átomos y enlaces en el fullereno respectivamente; las configuraciones de interacción inicial pX_XXXX basadas en alineación con átomos de carbono (p1_Va, p2_Hmca1, p9_Hmca2) se verán multiplicadas por 10 (70 en

⁶ pX_XXXX hace referencia a cualquiera de los 6 nombres de los conjuntos de configuraciones de interacción inicial p1_Va, p2_Hmca1, p4_Hmb, p6_Hma, p9_Hmca2 y p10_Vb.

total⁷) y las basadas en alineación con enlaces C—C (p10_Vb, p6_Hma, p4_Hmb) se verán multiplicadas por 15 (45 en total), resultando en las 115 posiciones elegidas.

Las moléculas aisladas del fullereno C₂₀ y del radical superóxido O₂⁻ tienen energías de -20716.525 eV y -4089.901 eV respectivamente, por lo que, para que el complejo formado por el fullereno y el radical sea estable debe tener una energía menor a la suma de las energías de las moléculas aisladas: -24806.426 eV.

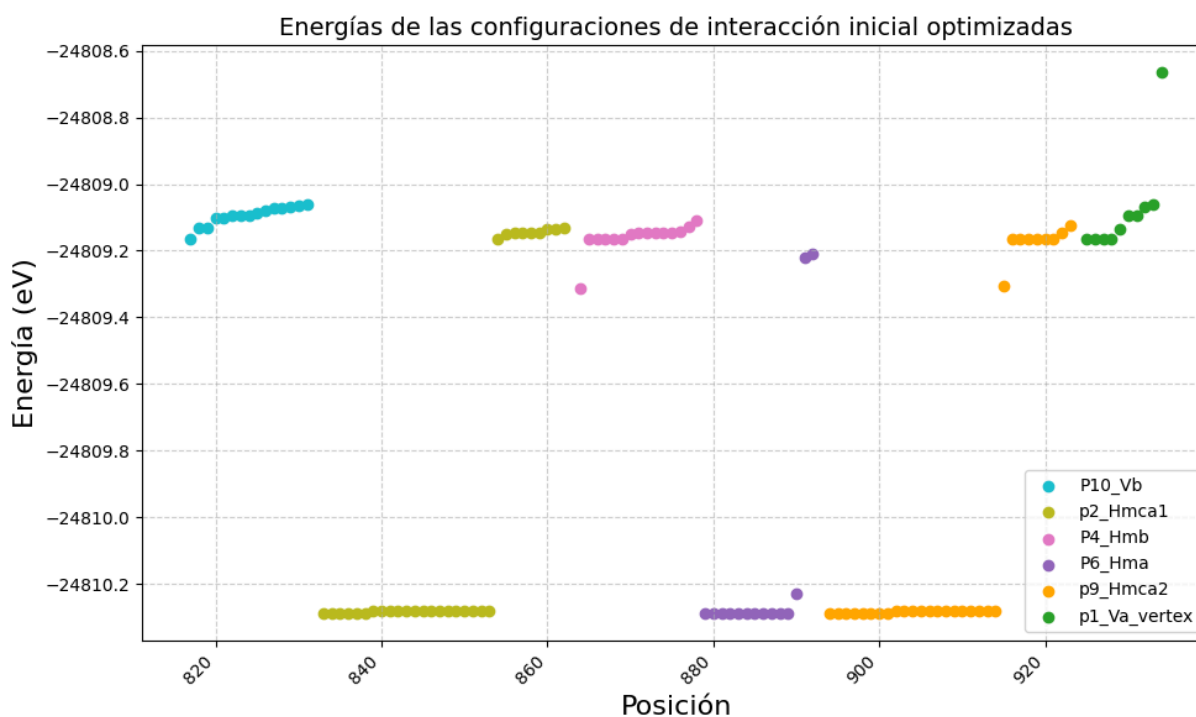


Figura 12. Energías de las configuraciones de interacción inicial del complejo C₂₀—O₂⁻ optimizadas

En el análisis de las energías de adsorción, se observó un comportamiento general consistente, siendo la gran mayoría sitios de adsorción, ya que sus

⁷ Nota: como las posiciones p2_Hmca1 y p9_Hmca2 deben orientarse con respecto a alguno de los 3 enlaces presentes en cada átomo de carbono sus contribuciones son de 60 posiciones por las 2.

energías se encontraron por debajo de la suma de las energías de las moléculas aisladas, sin embargo, se identificó un valor atípico con una energía de adsorción inusualmente alta de -24344.856 eV siendo que el resto de energías oscilan en [-24810.289, -24808.665] eV; no se encontró ningún error que explicara este valor, por lo que se decidió excluirlo del análisis posterior como un valor atípico.

Existía la posibilidad de que el fullereno, al interactuar con el radical superóxido, cambiara su configuración de forma en que siempre interactuase con radical superóxido de la misma manera en posiciones similares, pero esto último no ocurrió, se puede observar en la figura 12 que configuraciones en las posiciones de interacción inicial “equivalentes⁸”, tras haber concluido el proceso de optimización, obtuvieron valores distintos en sus energías, por lo que un único dato de cada grupo “equivalente” no es representativo del grupo en el que se encuentra.

Ordenando los puntos que relacionan la configuración de interacción inicial optimizada con su energía total de menor a mayor energía se puede observar que las energías del sistema se agrupan en dos rangos bien definidos (figura 13), el primero conformado por 53 valores (en color azul y presentando la menor energía) y el segundo conformado por 55 valores (en color amarillo y presentando energías más altas), 6 valores fueron excluidos de estos grupos (en color rojo) además del valor atípico (no graficado).

⁸ Equivalentes de acuerdo a la simetría de un dodecaedro regular.

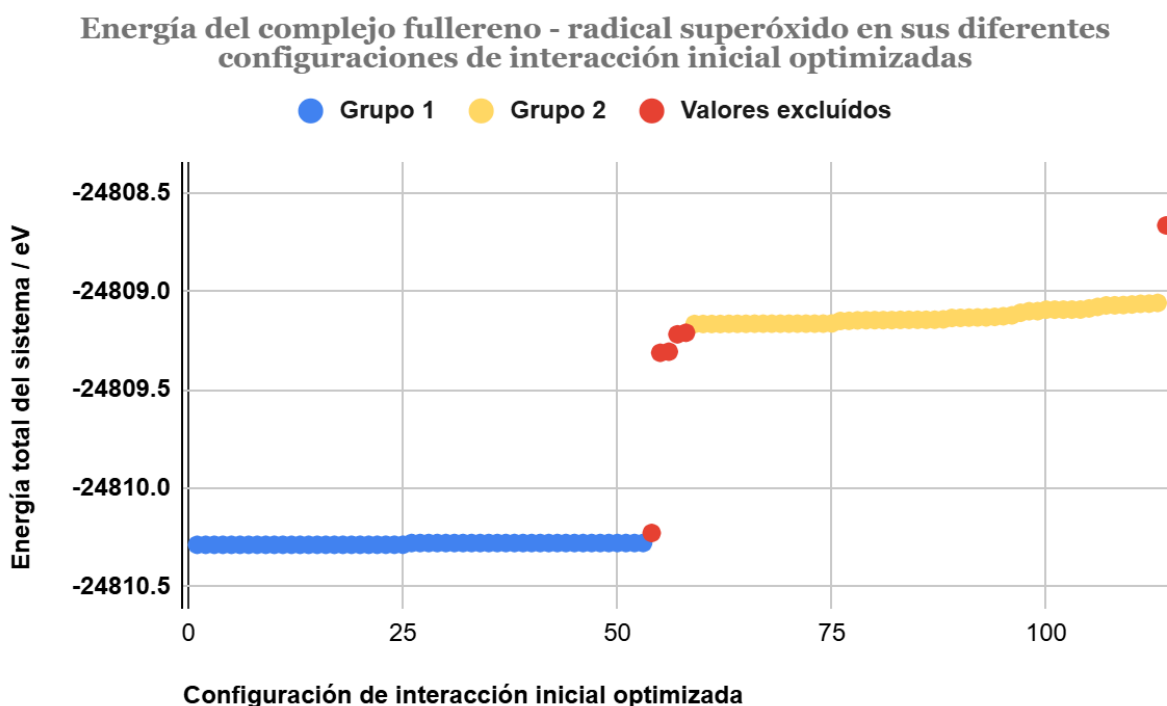


Figura 13. *Energías de 114 configuraciones de interacción inicial optimizadas.*

Estabilidad energética del complejo $C_{20}-O_2^-$

La identificación de las posiciones de adsorción se basa en la localización de los puntos de menor energía. En algunos casos, sólo se detecta un único punto de adsorción favorable, en otros se observan varios, comparando la ΔE entre complejos es posible saber cuáles son más estables. En este caso, se encontraron 2 conjuntos de configuraciones de interés para el complejo cuyas energías casi no varían (tabla 8).

En promedio, ambos conjuntos están separados por una diferencia energética de 1.154 eV, ambos conjuntos muestran una energía de adsorción superior a 0.4 eV (valor absoluto) por lo que, en términos de

estabilidad energética, cumplen con el criterio para considerar la interacción entre el fullereno y el radical superóxido como quimisorción.

Tabla 8. Información sobre las energías de los conjuntos de configuraciones de interacción inicial optimizada / eV del complejo fullereno $C_{20}-O_2^-$.

	Conjunto 1 (azúl)	Conjunto 2 (amarillo)
Promedio	-24810.284	-24809.130
Mínima	-24810.289	-24809.166
Máxima	-24810.280	-24809.064
Diferencia	0.009	0.103
Desviación σ	0.004	0.035
E_{ads}	-3.858	-2.704

Potenciales termodinámicos

Los potenciales termodinámicos resultantes del cálculo de frecuencias vibracionales usando el nivel de teoría wB97XD / 6-311G(d, p) (tabla 9) se calcularon a condiciones estándar (presión = 1 atm y temperatura = 298.15 K) en vacío.

Tabla 9. Potenciales termodinámicos / eV de las moléculas aisladas y de los complejos $C_{20}-O_2^-$.

	U	H	G
C_{20}	-20713.22005	-20713.19437	-20714.32135
O_2^-	-4089.826664	-4089.736404	-4090.364715
Complejo más estable	-24806.723	-24806.697	-24808.025
	ΔU	ΔH	ΔG
	-3.676	-3.767	-3.339

La adsorción induce una disminución en los potenciales termodinámicos

ΔU , ΔH y ΔG con respecto a sus valores en estado aislado. Al pasar de moléculas aisladas al sistema adsorbido. En particular, el valor negativo de ΔG confirma que la adsorción es termodinámicamente espontánea.

Relación entre U y H

La entalpía se define como:

$$H = U + PV$$

despejando, se obtiene la expresión:

$$H = U + PV$$

Dado que la diferencia $H - U$ es positiva, se infiere que el término PV también lo es, esto sugiere que ocurre un incremento en el volumen del sistema adsorbido en comparación con las moléculas aisladas.

Relación $G < H$ y $G < U$

La energía libre de Gibbs se define como:

$$G = H - TS$$

Para un valor dado de H , el término TS es el responsable de disminuir G , es decir, la entropía del sistema contribuye favorablemente a la adsorción. Considerando que la entropía está relacionada con el número de estados accesibles para el sistema: a mayor número de estados posibles, mayor será la probabilidad de que ocurra la adsorción.

La formación de enlaces durante la adsorción libera energía, lo que implica una emisión de calor y, por lo tanto, un valor negativo de ΔH .

Distancias intermoleculares y transferencia de carga entre el fullereno C_{20} y el radical superóxido O_2^-

En promedio la distancia intermolecular resultante en el complejo más estable fue de 1.454 Å en promedio, a esta distancia se considera que la interacción es química, en comparación, en el conjunto 2 la distancia intermolecular oscila aproximadamente entre 2.797 Å y 3.47 Å, que son distancias en las que la interacción es débil (> 3 Å), donde dominan principalmente las fuerzas de van der Waals, la interacción es más de fisisorción.

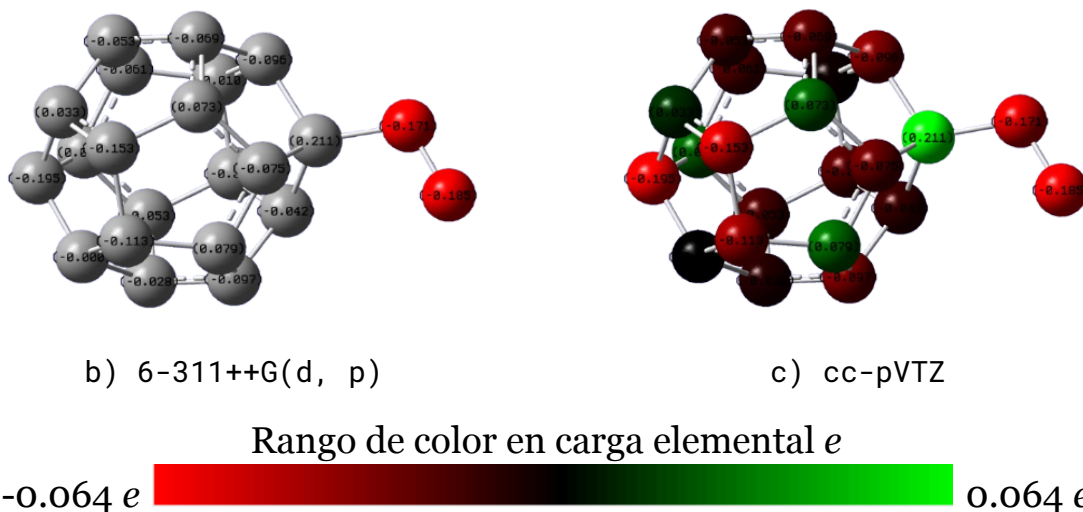


Figura 14. Modelo 3D del estado final de complejo de mínima energía entre el fullereno C_{20} y la molécula de superóxido (O_2^-)

El radical superóxido comienza con una carga negativa de $-1 e$, en el complejo de mínima energía esta carga pasa a ser de $-0.356 e$, por lo que la transferencia de carga fue de $0.644 e$, es decir, el radical superóxido cedió carga negativa al fullereno C_{20} , en cuanto a la estructura del complejo en su estado más estable, ésta siempre presenta órdenes de enlace simples alrededor del carbono enlazado con el radical superóxido.

En el conjunto 2, con las configuraciones del complejo en el que la interacción con el radical superóxido es fuerte energéticamente a larga distancia por fuerzas de van der Waals, la transferencia de carga varía significativamente entre una transferencia de carga negativa por parte del radical superóxido de entre $-0.69 e$ y $-1.003 e$, como consecuencia, el radical superóxido vuelve a un estado casi neutro con cargas de entre $-0.31 e$ y $0.003 e$, de modo que la carga negativa es transferida desde el radical superóxido hacia el fullereno, neutralizando al radical; según Poklonski, N. A. et.al. (2015) el estado más estable del fullereno C_{20} es en estado de ión con carga negativa, lo que parece concordar con los resultados obtenidos.

Espectros IR y Raman del complejo más estable

La interacción química entre el fullereno y el radical superóxido en el conjunto 1 de configuraciones más estables elimina la propiedad centro-simétrica en ambas moléculas, activando modos vibracionales que antes cumplían con el criterio de exclusión mutua de espectroscopía Raman e IR, en consecuencia, de los 60 modos vibracionales del complejo ($3N - 6$, $N = 22$) tienen una intensidad significativa y son activos en Raman e IR 43 y 39 modos respectivamente.

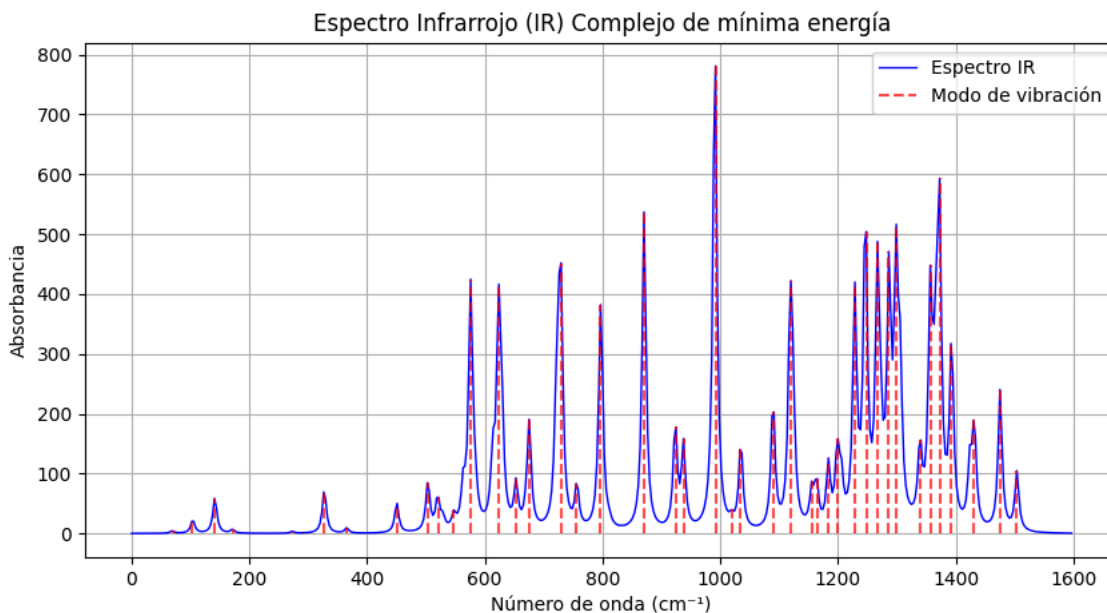


Figura 15. Espectro IR del complejo $C_{2o}-O_2^-$ más estable resultante del cálculo de frecuencias con nivel de teoría $\omega B97XD / 6-311G(d, p)$.

En el espectro Raman se observan señales en las siguientes longitudes de onda: 176, 335, 445, una de tres señales en 503, 520 y 531, luego otra de varias señales igual en 579 y 585. Otra con contribuciones en 619 y 633, otra en 676, la siguiente con contribuciones en 725, 728, y 737, la siguiente en 799 y 811, la siguiente en 872, otra con dos contribuciones en 923 y 937, la siguiente en 997, otra en 1034, otra en 1092, otra con señales en 1122 y 1128, la siguiente en 1185 y 1194, y un conjunto de varias en 1228, 1246, 1281, 1308, una en 1366, 1400, 1435 y la última con contribuciones en 1488 y 1502.

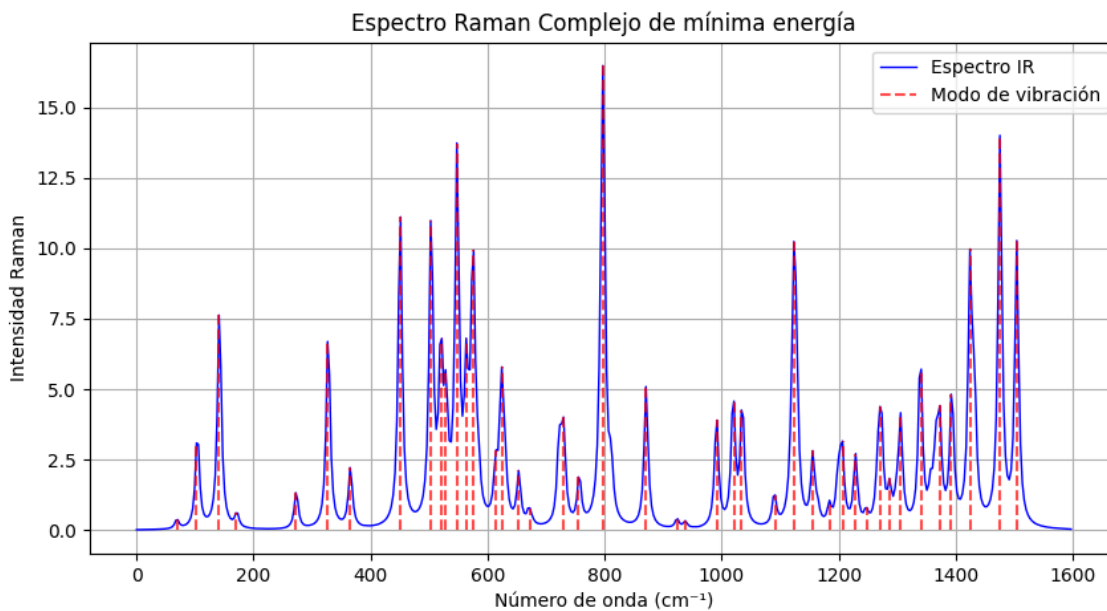


Figura 16. Espectro Raman del complejo $C_{20}-O_2^-$ más estable resultante del cálculo de frecuencias con nivel de teoría $\omega B97XD / 6-311G(d, p)$.

Las señales Raman están en 169, 335, 366, 445, 503, 549, 584, 632, 725, 799, 871, 996, 1034, 1128, pequeñas señales en el rango de 1200, otra en 1272, 1336, 1400, 1427, una última con contribuciones en 1488 y 1502.

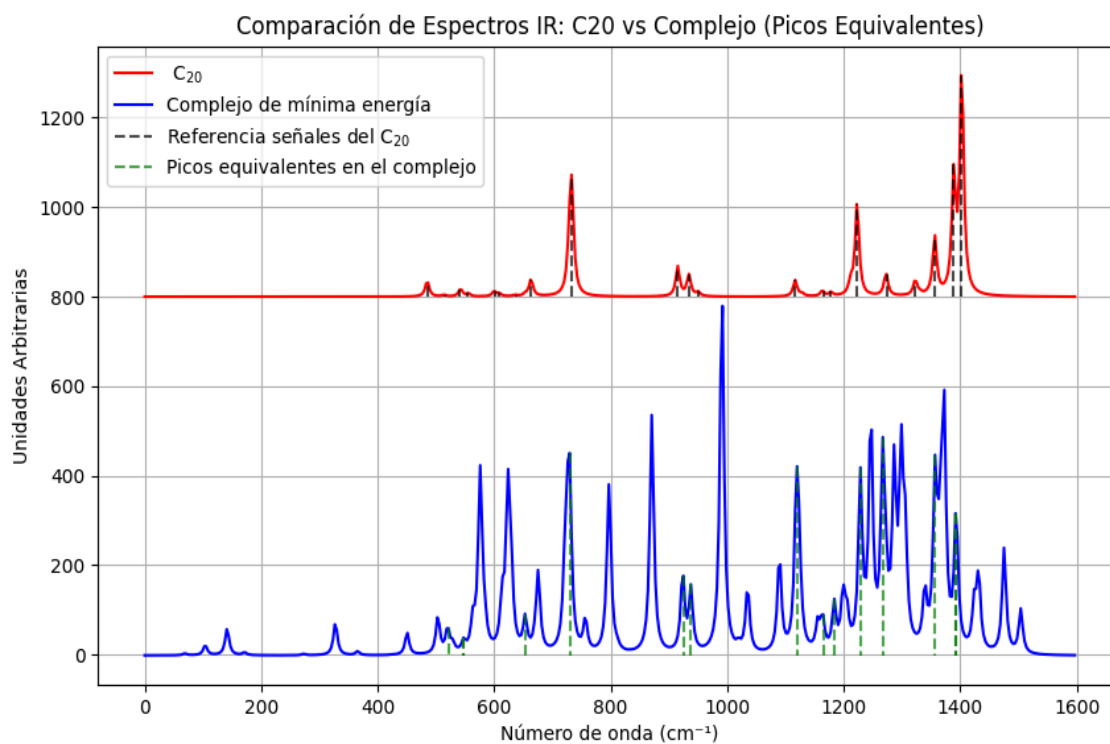
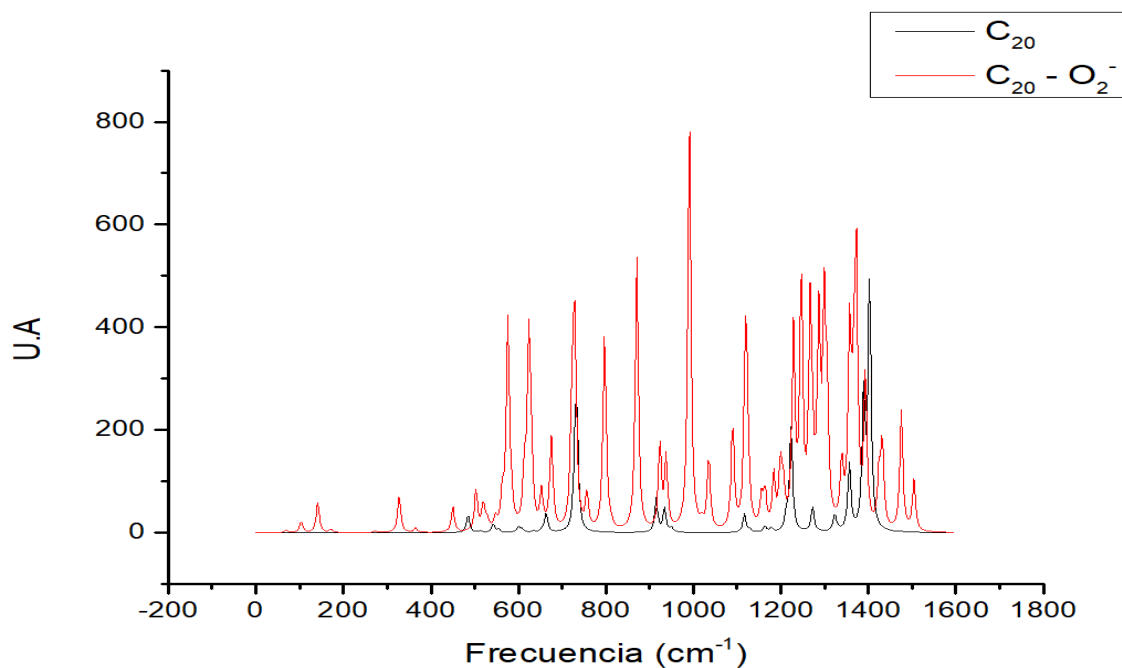


Figura 17. Comparativa espectros IR fullereno C_{20} aislado y complejo $C_{20}-O_2^-$ por cálculo de frecuencias con nivel de teoría $\omega B97XD / 6-311G(d, p)$.

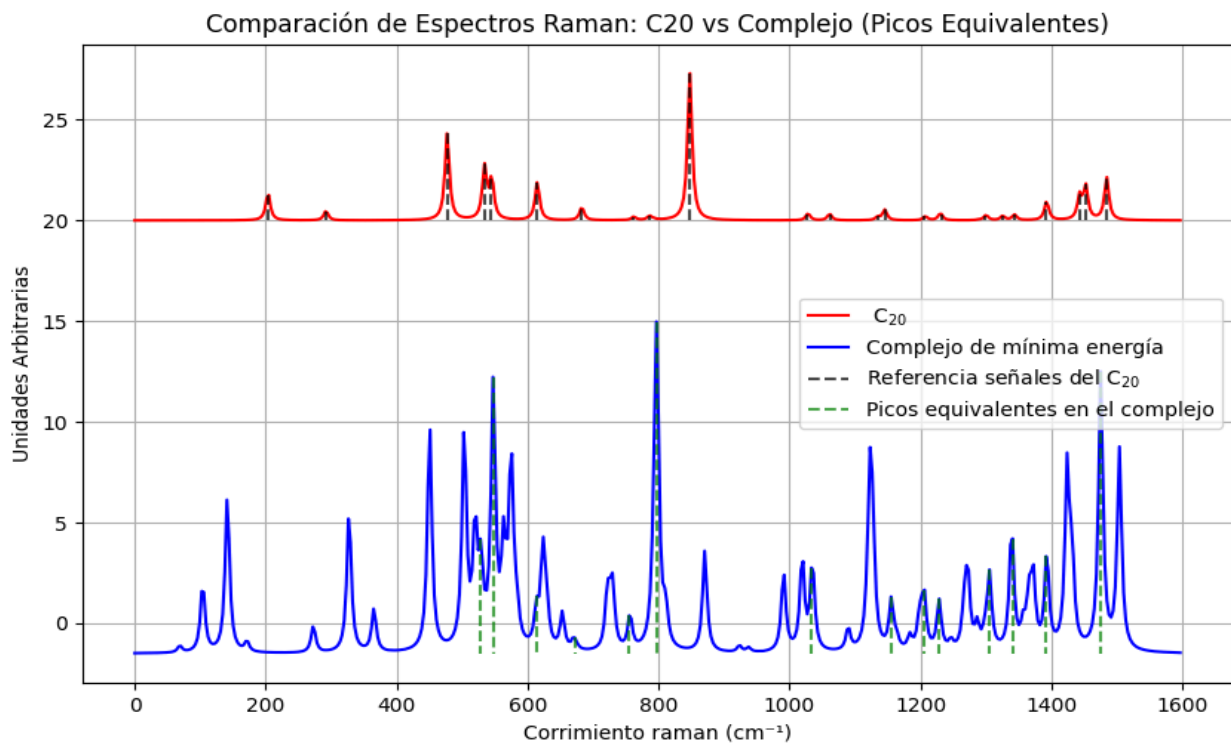
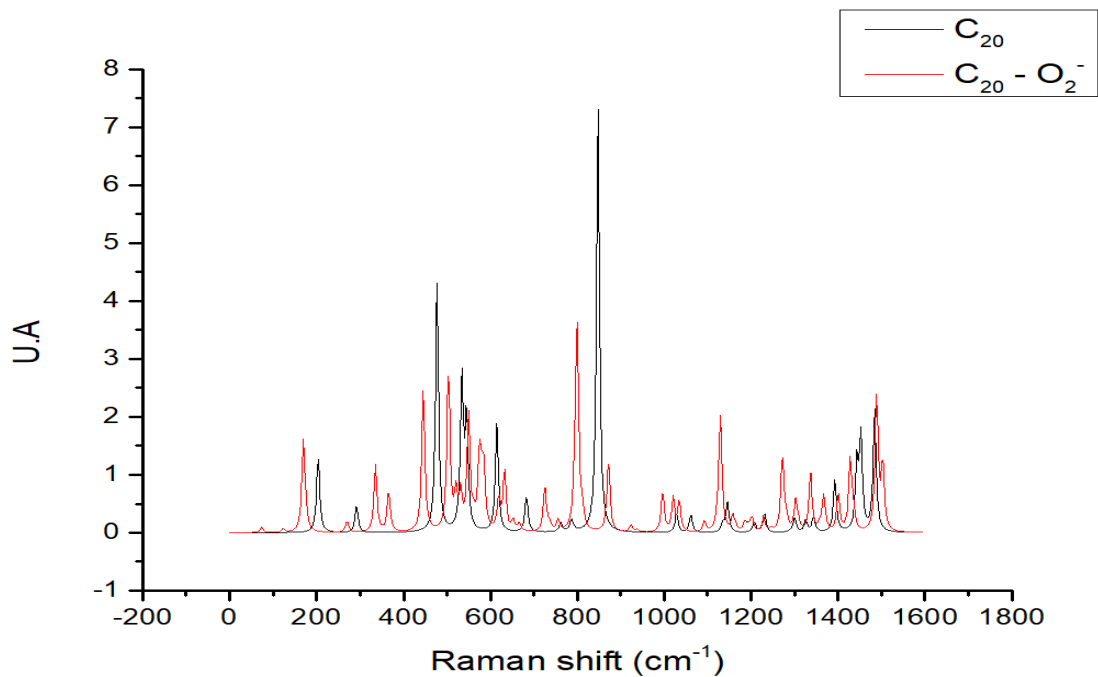


Figura 18. Comparativa espectros Raman fullereno C_{20} aislado y complejo $C_{20}-O_2^-$ por cálculo de frecuencias con nivel de teoría $\omega B97XD / 6-311G(d, p)$.

Se presenta la comparación de los espectros IR y Raman del C_{20} aislado y del complejo $C_{20}-O_2^-$ en su conformación de mínima energía. Se observa que, al interactuar con el anión superóxido, aparecen nuevas señales en ambos espectros (figuras 17 y 18), principalmente en las regiones de frecuencia correspondientes a 400, 500 y 1300 cm^{-1} . Además, se identifican desplazamientos hacia la izquierda en las frecuencias del complejo, lo que indica una disminución en la energía vibracional asociada a la interacción entre el C_{20} y el O_2^- . Estas señales son atribuibles a las vibraciones asociadas con los modos normales del sistema combinado, indicando un acoplamiento vibracional entre las moléculas y corroborando la formación del complejo. Esta comparación respalda los resultados obtenidos sobre la interacción entre el C_{20} y el O_2^- en las energías de adsorción del sistema que indican un proceso de quimisorción.

Descriptorios cuánticos de los complejos

Existen múltiples posiciones de mínima energía como se presentó en las gráficas anteriores, en la tabla 10 se presentan los descriptorios cuánticos del primer conjunto.

Tabla 10. *Descriptorios cuánticos del conjunto 1 de complejos más estables.*

HOMO	LUMO	E_g	μ	η	ω
-2.92	2.49	5.41	-0.22	2.70	0.01

Una **brecha energética entre los orbitales frontera E_g** de 5.41 eV indica que el complejo es electrónicamente estable, ya que la promoción de un electrón del HOMO al LUMO requiere una cantidad significativa de energía.

Esto sugiere baja reactividad química, porque la transferencia electrónica entre estos niveles es poco probable a temperatura ambiente.

Una brecha de 5.41 eV corresponde a la absorción de fotones en el rango ultravioleta (UV), aproximadamente a 229 nm ($\lambda = 1240 \text{ nm} / E_g$). Esto podría implicar que el complejo es transparente en el visible y sólo absorbe en la región ultravioleta.

Un **potencial químico** μ negativo indica que el sistema es estable y no tiene una gran tendencia a perder electrones.

Un valor para el potencial químico μ cercano a 0 eV sugiere que el sistema no es ni fuertemente nucleofílico ni fuertemente electrófilo, sino relativamente equilibrado en su tendencia a donar o aceptar electrones.

Comparado con moléculas altamente reactivas (como electrófilos con $\mu < -3$ o nucleófilos con $\mu > 0$ eV), este valor sugiere una reactividad moderada a baja.

La **dureza química** de $\eta = 2.7$ eV implica que el sistema es resistente a la polarizabilidad (deformación electrónica) y poco susceptible a interacciones redox.

Un valor muy bajo para el **índice de electrofilicidad** $\omega = 0.0085$ eV indica que el sistema no es un buen electrófilo (los electrófilos fuertes suelen tener $\omega > 1$ eV, mientras que los nucleófilos presentan valores de ω mucho más bajos).

Esto sugiere que el complejo es muy poco reactivo frente a nucleófilos, es decir, no es susceptible a aceptar electrones fácilmente.

Efecto del medio acuoso

Para el complejo de mínima energía, la energía de adsorción pasa de -3.86 eV a -5.55 eV, es decir aumenta un 43.7% la energía de adsorción, y el superóxido queda unido con una distancia de enlace de 1.45320 Å.

Las señales de mayor intensidad en IR están en 104, 141, 327, 576, 623, 730, 797, 871, 991, 1123 cm^{-1} , y una zona con señales de alta intensidad en el rango 1200 - 1400 cm^{-1} .

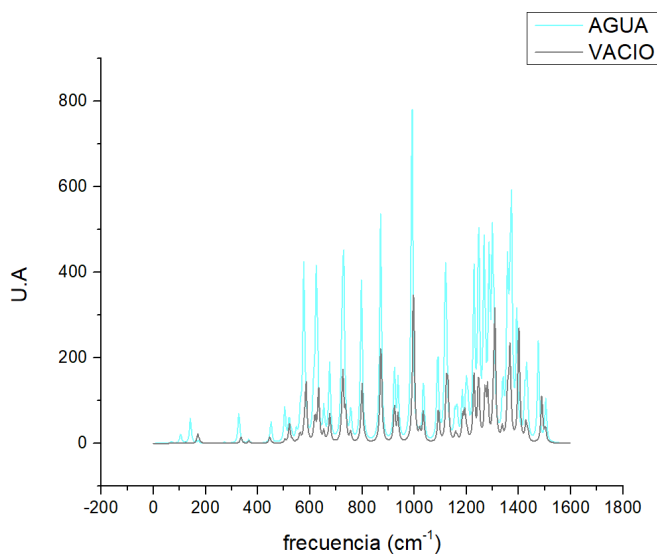


Figura 19. Comparativa de espectros IR del complejo de mínima energía $C_{20}-O_2^-$ en agua y vacío.

Las señales del espectro en agua están ligeramente desplazadas hacia frecuencias menores. Este fenómeno se puede atribuir a los efectos de solvatación, donde las interacciones dipolares entre el medio acuoso y el sistema molecular reducen las energías de las vibraciones. Además, las intensidades de los picos en el espectro en agua son generalmente mayores que las correspondientes al sistema en vacío.

Discusión

Este estudio proporciona información relevante sobre las propiedades electrónicas y estructurales del complejo formado por el fullereno C_{20} y el superóxido O_2^- . Ya que el presente trabajo se centró en la interacción de un único radical superóxido con el fullereno C_{20} los aspectos a explorar para obtener una comprensión más amplia del sistema incluyen; extender el estudio a sistemas con múltiples radicales para analizar la saturación y sus efectos sobre la estabilidad y las propiedades electrónicas, análisis de frecuencias inarmónicas, evaluar propiedades clave como la biocompatibilidad, selectividad, movilidad y transporte del complejo en medios biológicos, así como incluir cálculos más avanzados de propiedades magnéticas.

La combinación de estos enfoques contribuiría a una caracterización más amplia y al desarrollo de aplicaciones en áreas como la nanotecnología, la catálisis o la medicina.

Conclusiones

1. Los resultados muestran que el sistema estudiado presenta energías de adsorción favorables, con valores mínimos de -3.86 eV en condiciones de vacío y una mejora significativa hasta -5.55 eV en medio acuoso.
2. El fullereno C_{20} bajo el nivel de teoría wB97XD / 6-311G(d, p) interactúa con el radical superóxido de dos formas distintas, 1) fisisorbiendo y neutralizando la carga del superóxido, y, 2) incorporando el radical en su estructura mediante quimisorción, de

manera que la hipótesis de que el fullereno sería capaz adsorber y disociar al radical superóxido se cumple parcialmente.

3. La interacción entre el fullereno C_{20} y el anión superóxido O_2^- es estable y fuerte, especialmente en entorno acuoso, lo que es indispensable para aplicaciones biológicas donde la presencia de agua juega un papel modulador en las interacciones moleculares.
4. El fullereno C_{20} tiene una alta capacidad para adsorber al superóxido desde múltiples orientaciones, con 53 posiciones de alta adsorción identificadas. Esta versatilidad lo hace particularmente adecuado para aplicaciones prácticas, en las que se requiere una interacción eficiente con el superóxido sin depender de un único sitio específico.
5. La brecha de energía ΔE y los valores de potencial químico (μ) y dureza (η) del complejo indican una alta estabilidad química del complejo $C_{20}-O_2^-$.
6. Esto refuerza su idoneidad como sistema capaz de atrapar el radical O_2^- sin sufrir degradación rápida.
7. La aparición de nuevos modos vibracionales en los espectros del complejo $C_{20}-O_2^-$ ausentes en los espectros individuales del C_{20} y del O_2^- reflejan la formación de vibraciones colectivas o acopladas que confirma que hay interacciones significativas entre las moléculas, lo que refuerza la idea de adsorción estable.

Referencias

- [1] Ajeel, F. N., Mohammed, M. H., & Khudhair, A. M. (2017). Tuning the electronic properties of the fullerene C₂₀ cage via silicon impurities. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 11(5), 850–858. <https://doi.org/10.1134/S1990793117050025>
- [2] Chai, J. D., & Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 10(44), 6615–6620. <https://doi.org/10.1039/b810189b>
- [3] Corrales, L. C., & Muñoz Ariza, M. M. (2012). Estrés oxidativo: origen, evolución y consecuencias de la toxicidad del oxígeno. *Nova*, 10(18), 213-225. Retrieved July 28, 2024, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1794-24702012000200009&script=sci_abstract&tlng=es
- [4] Domínguez-Trujillo, M. del C., Martínez-Vargas, S., Sierra-Grajeda, J. M. T., & Mandujano-Ramírez, H. J. (2022). Estudio de la adsorción de CO₂ en fullereno C₂₀ usando la Teoría del Funcional de la Densidad. Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ingeniería. <https://doi.org/10.35429/H.2022.9.94.107>
- [5] Fernández Agudelo S, Zeledón Corrales N. Rol del estrés oxidativo en la enfermedad renal crónica. *Rev.méd.sinerg.* [Internet]. 1 de mayo de 2020 [citado 28 de diciembre de 2024];5(5):e481. Disponible en: <https://revistamedicasinergia.com/index.php/rms/article/view/481>
- [6] Gallardo JM, Flores-Maldonado CE, González-Márquez H, et al. Biomarcadores de estrés oxidante en la enfermedad renal crónica.

- Rev Mex Patol Clin Med Lab. 2021;68(4):188-194.
doi:10.35366/105523.
- [7] Hayyan, M., Hashim, M. A., & AlNashef, I. M. (2016). Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chemical Reviews*.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407>
- [8] Hayyan, M., Hashim, M. A., & AlNashef, I. M. (2016). Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chemical Reviews*, 116(5), 3029–3085. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00407
- [9] Herráez, A. (2011). Apuntes de ciencias: Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos. Profesor titular. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Alcalá.
- [10] Alegret, N., Rodríguez-Fortea, A., & Poblet, J. M. (2014). Sinfonía de fullerenos: la magia de la encapsulación. *Anales de Química*, 110(2), 121.
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6064270.pdf>
- [11] Kharissova, O. V., & Ortiz Méndez, U. (2002). La estructura del fullereno C₆₀ y sus aplicaciones. *Ciencia UANL*, 5(4), 475-479. Universidad Autónoma de Nuevo León
- [12] Kulkarni, K., Moghe, Y., Tangadpalliwar, A., Kaur, J., & Vohra, R. (2024). A review on the smallest carbon fullerene C₂₀: Applications and device formation. *Materials Today: Proceedings*.
- [13] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 165359599, Fullerene-C₂₀. Retrieved December 28, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fullerene-C20>.

- [14] Osuna, S., Swart, M., & Solà, M. (2010). On the Mechanism of Action of Fullerene Derivatives in Superoxide Dismutation. *Chemistry - A European Journal*, 16(10), 3207–3214. doi:10.1002/chem.200902728
- [15] Rodríguez, N. C., & Chaverri, J. P. (2018). Especies reactivas de oxígeno y sistemas antioxidantes. Aspectos básicos. *Educación Química*, 17(2), 164. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2006.2.66056>
- [16] Lin, F., Sørensen, E. S., Kallin, C., & Berlinsky, A. J. (2007). Strong correlation effects in the fullerene C₂₀ studied using a one-band Hubbard model. *Physical Review B*, 76(3). doi:10.1103/physrevb.76.033414
- [17] Poklonski, N. A., Ratkevich, S. V., Vyrko, S. A., Kislyakov, E. F., Phan, A. D., & Viet, N. A. (2015). Density Functional Calculations Of Charge And Magnetic States Of Carbododecahedron. *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures*, 35–38. doi:10.1142/9789814696524_0008
- [18] Rossi, G.C. (2006). Theories, models, simulations: A Computational challenge. <https://arxiv.org/pdf/hep-th/0607211>
- [19] Samrot, A. V., Ram Singh, S. P., Deenadhayalan, R., Rajesh, V. V., Padmanaban, S., & Radhakrishnan, K. (2022). Nanoparticles, a double-edged sword with oxidant as well as antioxidant properties—A review. *Oxygen*, 2(4), 591-604. <https://doi.org/10.3390/oxygen2040039>

- [20] Valenzuela Calahorro, C. (2005). Adsorción: Discurso leído en el acto de su recepción como académico numerario. Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada.
- [21] Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science & Technology*, 21(11), 1040–1050. <https://doi.org/10.1021/es00164a002>
- [22] Yarahmadi, M., Shamlouei, H.R. Design of Novel Molecular Switches Using the C₂₀ Fullerene: A DFT Study. *J Clust Sci* 34, 1325–1336 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10876-022-02310-w>
- [23] Su, J., Hu, S., Huang, W. et al. On the oxidation states of metal elements in MO₃⁻ (M=V, Nb, Ta, Db, Pr, Gd, Pa) anions. *Sci. China Chem.* 59, 442–451 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11426-015-5481-z>
- [24] Briega-Martos, Valentín & Cheuquepan Valenzuela, William & Feliu, J.M.. (2021). Detection of Superoxide Anion Oxygen Reduction Reaction Intermediate on Pt(111) by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy in Neutral pH Conditions. *The journal of physical chemistry letters*. 12. 1588-1592. [10.1021/acs.jpcllett.0c03510](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c03510).
- [25] Domingo, L., Ríos-Gutiérrez, M., & Pérez, P. (2016). Applications of the Conceptual Density Functional Theory Indices to Organic Chemistry Reactivity. *Molecules*, 21(6), 748. [doi:10.3390/molecules21060748](https://doi.org/10.3390/molecules21060748)
- [26] Zhang, Xiangyun & Liu, Yuzhu & Ma, Xinyu & Abulimiti, Bumaliya. (2019). Tuning the Spectrum Properties of Fullerene C₆₀:

Using a Strong External Electric Field. *Journal of Cluster Science*. 30. 10.1007/s10876-018-01486-4.

- [27] Bel, Yahya, N., Cimenoglu, H., Arslan, C., & Baydogan, N. (2018). The Examination of the Changes in the Magnetic Properties of the Poly(methyl methacrylate). *Journal of Physics: Conference Series*, 1123, 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1123/1/012005>
- [28] Minaev BF (2022) Dioxygen and reactive oxygen species' paramagnetic properties are important factors in dermatology. *Int J Dermatol Clin Res* 8(1): 016-023. DOI: 10.17352/2455-8605.000046
- [29] Qian, Y., & Yang, H. (2023). Computational insight into the bioapplication of 2D materials: A review. *Nano Today*, 53, 102007. doi:10.1016/j.nantod.2023.102007
- [30] Kokalj, A. (2022). Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed? *Corrosion Science*, 196, 109939. doi:10.1016/j.corsci.2021.109939
- [31] Saleh, T. A. (2021). Chapter 8 - Surface and morphological characterization of hybrid materials. In T. A. Saleh (Ed.), *Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites* (pp. 241–283). doi:10.1016/B978-0-12-813294-4.00003-0

Apéndice A

Tabla A1: Espectros IR de los 25 sistemas de menor energía

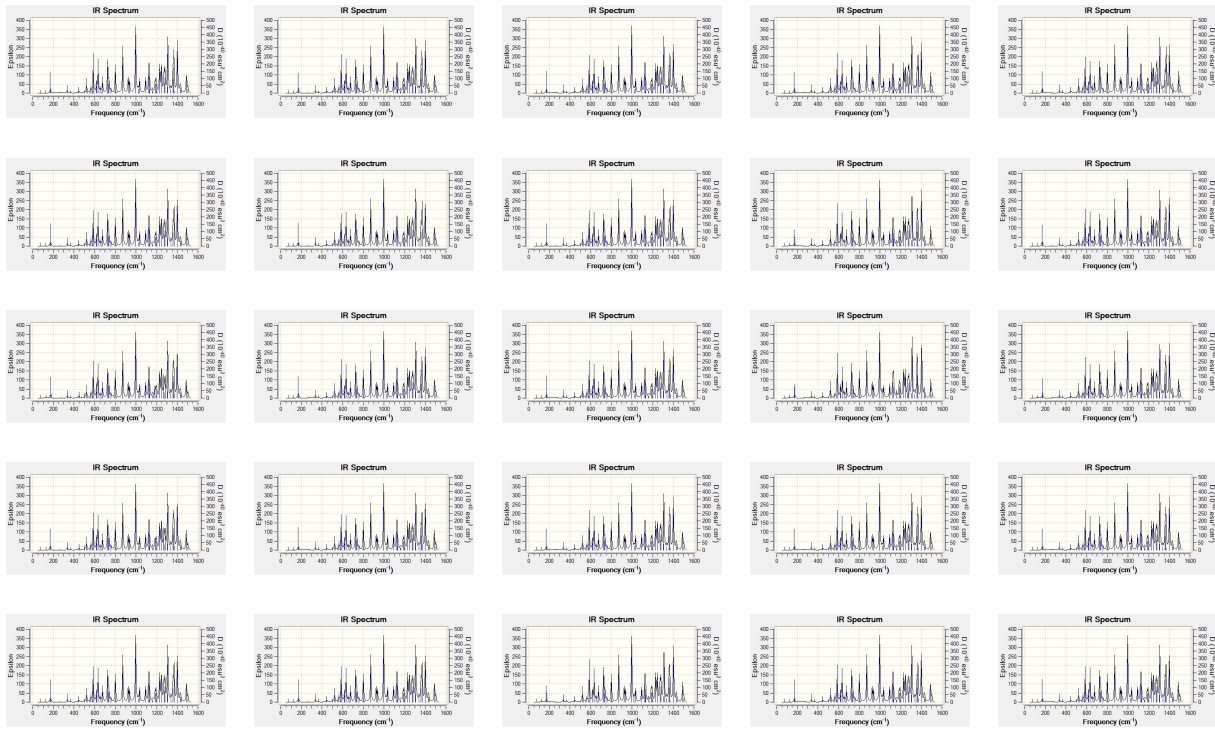


Tabla A2: Energías totales de las 53 posiciones de mínima energía

E sistema	ΔE	E sistema	ΔE	E sistema	ΔE	E sistema	ΔE	E sistema	ΔE	E sistema	ΔE
-911.7		-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003
6219	0	2189	01	2188	022	1858	319	1858	323	1856	337
-911.7	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003
6219	003	2189	01	2184	056	1858	319	1857	324	1856	338
-911.7	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003
6219	003	2189	011	2183	064	1858	319	1857	325	1855	346
-911.7	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003
62189	004	2189	012	2182	074	1858	32	1857	325	1855	347
-911.7	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003
62189	005	2188	014	2179	108	1858	32	1857	326	1854	36
-911.7	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0000	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003	-911.76	-0.0003
62189	008	2188	014	2179	109	1858	321	1857	327	1853	364

-911.7 62189	-0.0000 008	-911.76 2188	-0.0000 018	-911.76 2179	-0.0000 113	-911.76 1858	-0.0003 321	-911.76 1857	-0.0003 33	-911.76 1853	-0.0003 366
-911.7 62189	-0.0000 01	-911.76 2188	-0.0000 018	-911.76 1858	-0.0003 319	-911.76 1858	-0.0003 321	-911.76 1856	-0.0003 334	-911.76 1852	-0.0003 379
-911.7 62189	-0.0000 01	-911.76 2188	-0.0000 021	-911.76 1858	-0.0003 319	-911.76 1858	-0.0003 322	-911.76 1856	-0.0003 336		

Tabla A3: Valores energéticos de los 25 sistemas de menor energía.

COMPLEJO	E (Ha)	E (Ev)	ΔE (eV)	E_{ad} (eV)
P6_Hma_bond_number_05	-911.7621898	-24810.28918	0	-3.863163472
p2_Hmca1_number_06	-911.7621895	-24810.28917	-0.000008163406164	-3.863155309
p2_Hmca1_number_22	-911.7621895	-24810.28917	-0.000008163406164	-3.863155309
p2_Hmca1_number_11	-911.7621894	-24810.28917	-0.00001088454155	-3.863152588
p2_Hmca1_number_09	-911.7621893	-24810.28917	-0.00001360567694	-3.863149867
p9_Hmca2_number_12	-911.762189	-24810.28916	-0.00002176908674	-3.863141703
p9_Hmca2_number_15	-911.762189	-24810.28916	-0.00002176908674	-3.863141703
p2_Hmca1_number_14	-911.7621888	-24810.28915	-0.00002721135752	-3.863136261
P6_Hma_bond_number_04	-911.7621888	-24810.28915	-0.00002721135752	-3.863136261
P6_Hma_bond_number_07	-911.7621888	-24810.28915	-0.00002721135752	-3.863136261
p9_Hmca2_number_20	-911.7621888	-24810.28915	-0.00002721135752	-3.863136261
P6_Hma_bond_number_12	-911.7621887	-24810.28915	-0.00002993249291	-3.86313354
P6_Hma_bond_number_14	-911.7621886	-24810.28915	-0.00003265363193	-3.863130819
p2_Hmca1_number_21	-911.7621884	-24810.28914	-0.00003809590271	-3.863125377
P6_Hma_bond_number_09	-911.7621884	-24810.28914	-0.00003809590271	-3.863125377
P6_Hma_bond_number_02	-911.762188	-24810.28913	-0.00004898044426	-3.863114492
P6_Hma_bond_number_03	-911.762188	-24810.28913	-0.00004898044426	-3.863114492
P6_Hma_bond_number_08	-911.7621877	-24810.28912	-0.00005714385406	-3.863106329
P6_Hma_bond_number_10	-911.7621876	-24810.28912	-0.00005986499309	-3.863103608
p9_Hmca2_number_04	-911.7621842	-24810.28903	-0.0001523836145	-3.863011089
p9_Hmca2_number_05	-911.7621834	-24810.28901	-0.0001741527012	-3.86298932
p9_Hmca2_number_24	-911.7621824	-24810.28898	-0.0002013640624	-3.862962108
P6_Hma_bond_number_15	-911.762179	-24810.28889	-0.0002938826874	-3.86286959
p9_Hmca2_number_23	-911.7621789	-24810.28888	-0.0002966038228	-3.862866869
p9_Hmca2_number_07	-911.7621785	-24810.28887	-0.0003074883643	-3.862855984