

EVALUACIÓN *IN SILICO* DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂ EN LIQUIDOS IONICOS DERIVADOS DE AMINOACIDOS

NAYELY MELISSA CRUCES VELAZCO



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PAMPLONA, COLOMBIA
2023**

EVALUACIÓN *IN SILICO* DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂ EN LIQUIDOS IONICOS DERIVADOS DE AMINOACIDOS

NAYELY MELISSA CRUCES VELAZCO

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título
de Químico (a)**

Tutor

Eliseo Amado González

M.Sc, Ph.D.

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PAMPLONA, COLOMBIA**

2023

DEDICATORIA

A mis padres, Carmen Cecilia Cruces Velazco y Miguel Antonio Berbesi Vera
Quienes me han enseñado lo que es el amor verdadero e incondicional
Agradezco sus consejos y exigencias que han construido lo que soy como persona

A mis hermanos: Miguel, Julián y Liliana
De quienes recibo la amistad más profunda y el amor más sincero
son mis mayores compañeros de vida

Mi tía, tíos, primos, primas y abuela

A toda mi familia

*“Soy quien soy hoy, con todos mis defectos y errores
Quizá mañana sea un poco más sabia y esa también seré yo
esos defectos y errores me definen
conforman las estrellas, que más brillan en la constelación de mi vida
He llegado a amarme a mí misma por quien fui, por quien soy y por quien espero ser”*

Namjoon, BTS

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos institucionales

Agradezco a la Universidad de Pamplona, por la formación académica recibida en especial al departamento de Química.

Al Dr. Eliseo Amado González, por la dirección de esta investigación.

Al comité evaluador Tatiana del Pilar Suarez y Diego Montaña Montoya, por el apoyo en mi formación académica y la dedicación en la revisión de este trabajo de grado

A los docentes del programa de Química por aportar en mi formación académica.
Y aquellos docentes que estuvieron presentes en mi carrera universitaria.

Agradecimientos personales

Edwin Leonel por su paciencia, compañía, y en especial por sus palabras de motivación en momentos que no creí superar

Leonardo y Wilson por su tiempo y constante apoyo en esta investigación, revisiones y explicaciones

Kerly y Kathe por estar de manera incondicional, por su cariño y compañía
Por ser como mis hermanitas mayores y apoyarme en los momentos de dificultad

Roiner y Yeison, fuentes inagotables de paciencia que soportaron mis “pendejadas” por su aliento, enseñanzas y por aquellos momentos en los que las risas nunca faltaron

Eymi, Vero, Santy mi segunda familia de quienes recibí mucho amor y aliento

A mis compañeros
Mayo, Daira, Aleja, Magda
Cami, Saul, Jhonier, Yeferson, Juan Camilo

A mis amigos Leo, Darío, Edward, Santiago, Michel, Erika y Juliana
por su apoyo incondicional, por tomar el tiempo de escucharme
tanto en mi felicidad como en mi tristeza y por ser quienes son

A la vida, por permitirme cumplir mis sueños y conocer personas tan especiales

A mis padres, todo.

*Al profe Elkin Sanabria,
Fue extenso el tiempo dedicado y aunque los resultados no fueron los esperados
Son experiencias que complementaron mi formación académica y científica*

*Por fortalecer la seguridad en mí por ello y más...
Agradezco su infinita paciencia*

Además de un docente, un amigo

*Con mucho cariño
mi más grande y sincero
¡Gracias!*

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
Lista de tablas	10
lista de figuras.....	11
Lista de ecuaciones.....	15
Lista de abreviaturas	16
Resumen	18
Abstract	19
INTRODUCCION.....	20
1. Marco Referencial	21
1.1. Contaminación atmosférica y efecto invernadero	21
1.1.1. Efectos del cambio climático.....	22
1.1.1.1. Aumento de la temperatura global del planeta Tierra	22
1.1.1.2. Calentamiento y acidificación de mares y océanos.....	22
1.1.1.3. Reducción del hielo marino y aumento del nivel del mar	23
1.2. Clasificación de los gases de efecto invernadero (GEIs).....	23
1.3. Líquidos iónicos como agentes de captura de gases de efecto invernadero	26
1.4. Química Computacional	29
1.4.1. Método Hartree-Fock	29
1.4.2. Teoría funcional de densidad (DFT)	30
1.4.2.1. Funcional B3LYP.....	30
1.4.2.2. Funciones de tipo Gaussianas	31
1.4.3. Propiedades electrónicas.....	31
1.4.3.1. Superficie de energía potencial (PES).....	31
1.4.3.2. Potencial Electrostático Molecular (MEP).....	32
1.4.4. Orbitales moleculares frontera (FMO)	32
1.4.5. Interacciones por fuerzas de van der Waals	33
1.4.5.1. Fuerzas dipolo-dipolo.....	33
1.4.5.2. Fuerzas dipolo-dipolo inducido.....	33
1.4.5.3. Fuerzas de dispersión de London	33

1.4.5.4.	Energía de Interacción.....	33
1.4.5.5.	Interacciones no enlazantes.....	34
1.4.5.6.	Interacción por puentes de hidrógeno	34
1.4.6.	Momento dipolar	34
1.4.7.	Gaussian y GaussView	35
1.4.7.1.	Gaussian	35
1.4.7.2.	GaussView	35
2.	OBJETIVOS	36
2.1.	Objetivo general.....	36
2.2.	Objetivos específicos	36
3.	METODOLOGÍA.....	37
	Equipos y software.....	37
	Líquidos Iónicos estudiados.....	37
3.1.	Optimización de las geometrías	38
3.1.1.	Características del Método	38
3.1.2.	Iones y CO ₂	38
3.1.3.	Líquidos iónicos	38
3.1.4.	Complejos LI + CO ₂	39
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	41
4.1.	Optimización de las Geometrías de la molécula de CO ₂ y de los Iones	41
4.1.1.	Molécula de dióxido de carbono (CO ₂).....	41
4.1.2.	Iones (Cation y aniones).....	42
4.1.2.1.	Catión Colina.....	42
4.1.2.2.	Aniones.....	44
4.1.2.2.1.	Energías de optimización de las estructuras de los aniones.....	44
4.1.2.2.2.	Longitudes y ángulos de interacción en las estructuras optimizadas de los aniones	45
4.1.2.2.3.	Mapas de potencial electrostático molecular	48
4.1.2.2.4.	Orbitales moleculares frontera (FMO)	50
4.2.	OPTIMIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS.....	53
4.2.2.	Longitudes y ángulos de interacción en las estructuras optimizadas de los LI..	54

4.2.3. Mapas de potencial electrostático molecular	57
4.2.4. Orbitales moleculares frontera (FMO)	59
4.3. OPTIMIZACIÓN COMPLEJO [LI+ CO ₂]	62
4.3.1. Interacción del CO ₂ en el nitrógeno nucleofílico de los líquidos iónicos	63
4.3.1.1. Diagramas de optimización de los complejos [LI+CO ₂].....	63
4.3.1.2. Longitudes y ángulos de interacción con el nitrógeno del LI en las estructuras optimizadas de los complejos [LI+CO ₂]	64
4.3.2. Interacción del CO ₂ en el oxígeno nucleofílico de los líquidos iónicos.....	68
4.3.2.1. Diagramas de optimización	68
4.3.2.2. Longitudes y ángulos de interacción en las estructuras optimizadas de los complejos [LI+CO ₂] en el oxígeno nucleofílico	70
CONCLUSIONES	74
RECOMENDACIONES	75
BIBLIOGRAFÍA	76
ANEXOS	86

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Algunos gases de efecto invernadero, características y estructuras químicas. ..	25
Tabla 2.	Estructuras de los iones de líquidos iónicos	37
Tabla 3.	Energías de optimización de los iones aniónicos	45
Tabla 4.	Parámetros estructurales obtenidos de la optimización de los aniones	47
Tabla 5.	Momentos dipolares obtenidos de las optimizaciones de los iones.....	47
Tabla 6.	Valores Químico-cuánticos de las optimizaciones de los iones	52
Tabla 7.	Energías de optimización de los líquidos iónicos.....	53
Tabla 8.	Parámetros estructurales en la optimización de los líquidos iónicos.....	56
Tabla 9.	Momentos dipolares obtenidos de las optimizaciones de los líquidos iónicos..	57
Tabla 10.	Valores Químico-Cuánticos de las optimizaciones de los líquidos iónicos	61
Tabla 11.	Energías de optimización de los complejos [LI+CO ₂], en el nitrógeno nucleofílico	63
Tabla 12.	Energías de interacción, molécula de CO ₂ en el nitrógeno nucleofílico de los LIs	64
Tabla 13.	Longitudes y ángulos en las interacciones de los complejos [LI+CO ₂] en el nitrógeno nucleofílico de los LIs	67
Tabla 14.	Energías de optimización de los complejos [LI+CO ₂], en el oxígeno nucleofílico	68
Tabla 15.	Energías de interacción, molécula de CO ₂ en el oxígeno nucleofílico de los LIs.	69
Tabla 16.	Longitudes y ángulos en las interacciones de los complejos [LI+CO ₂], sitio del oxígeno	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Captura de CO ₂ en líquidos iónicos biológicos. Fuente: Latini et al., 2022 ⁶	20
Figura 2. Representación del efecto invernadero. Fuente: Voz de América - Redacción, 2015 ¹²	21
Figura 3. Concentración atmosférica de dióxido de carbono a nivel mundial 1959-2021, Fuente: Chemical Society, 2015 ¹⁴	22
Figura 4. a. Agua derretida que fluye de la capa de hielo de Groenlandia, b. Capa de nieve que está desapareciendo del Monte Kilimanjaro, Fuente: Velicogna et al., 2020 ¹⁸	23
Figura 5. Principales cumbres climáticas (1992-2021). Fuente: Diana Ivanova, 2022 ²³ ..	24
Figura 6. Nitrato de etilamonio [EtNH ₃ ⁺][NO ₃ ⁻]8. Fuente: Autor	26
Figura 7. Clase representativa de cationes de LIs para la captura de GEIs. Fuente: Autor ..	27
Figura 8. Clase representativa de aniones para la captura de GEIs. Fuente: Autor	27
Figura 9. Estructura química del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio. Fuente: Autor	27
Figura 10. Posible mecanismo reacción de absorción de CO ₂ , por el anión [PhO] ⁻ , en el sitio de interacción del oxígeno. Fuente: Autor.....	28
Figura 11. Posible mecanismo reacción de absorción de CO ₂ , por el catión [DETAH] ⁺ , sitio activo del nitrógeno. Fuente: Autor.....	28
Figura 12. Estructura química de la colina. Fuente: Autor	28
Figura 13. Escala de colores potencial electrostático Molecular (MEP). Fuente: Autor	32
Figura 14. Fuerzas de van der Waals. Fuente: Hadjittofis et al., 2017 ⁶¹	33
Figura 15. Interacción por puente de hidrogeno (O···H). Fuente: Autor	34
Figura 16. Características y aplicaciones de la interfase grafico GaussView 6. Fuente: John Pople, 1970 ⁶⁸ y modificada por el Autor	35
Figura 17. Estructura en 2D del anión glicinato	38

Figura 18. Potencial Electrostático Molecular del Catión Colina.....	39
Figura 19. Potencial Electrostático Molecular del Anión Glicinato	39
Figura 20. Posible Mecanismo de captura de CO ₂ en líquidos iónicos derivados de aminoácidos	40
Figura 21. Potencial Electrostático Molecular del glicinato de Colina.....	40
Figura 22. Potencial Electrostático Molecular de la molécula de CO ₂	40
Figura 23. CO ₂ . a. estructura inicial, b. estructura optimizada, c. Mapa de potencial electrostático molecular d. Orbitales Moleculares (HOMO y LUMO).....	42
Figura 24. Colina. a. Potencial Electrostático Molecular b. Orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO)	43
Figura 25. Catión Colina. I. Estructura inicial, II. Estructura optimizada	44
Figura 26. Estructura de los aniones. I. inicial, II. optimizada. a. glicinato, b. alaninato, c. sarcosinato, d. prolino, e. fenilalaninato	46
Figura 27. Mapas de potencial electrostático molecular. a. glicinato, b. alaninato, c. sarcosinato, d. prolino, e. fenilalaninato	49
Figura 28. Orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO). a. glicinato, b. alaninato, c. sarcosinato, d. prolino, e. fenilalaninato	51
Figura 29. Interacciones no enlazantes de hidrógeno en los líquidos iónicos optimizados. a. glicinato de colina, b. alaninato de colina, c. sarcosinato de colina, d. prolino de colina, e. fenilalaninato de colina.....	55
Figura 30. Mapas de potencial electrostático molecular de los líquidos iónicos. a. glicinato de colina, b. alaninato de colina, c. sarcosinato de colina, d. prolino de colina, e. fenilalaninato de colina.....	59
Figura 31. Orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) de los líquidos iónicos. a. glicinato de colina, b. alaninato de colina, c. sarcosinato de colina, d. prolino de colina, e. fenilalaninato de colina.....	61

Figura 32. Posibles interacciones en los complejos [LI+CO ₂], sitio activo de nitrógeno. a. glicinato de colina + CO ₂ , b. alaninato de colina + CO ₂ , c. sarcosinato de colina + CO ₂ , d. prolinato de colina + CO ₂ , e. fenilalaninato de colina + CO ₂	66
Figura 33. Posibles interacciones en los complejos [LI+CO ₂], sitio del oxígeno. a. glicinato de colina + CO ₂ , b. alaninato de colina + CO ₂ , c. sarcosinato de colina + CO ₂ , d. prolinato de colina + CO ₂ , e. fenilalaninato de colina + CO ₂	71
Figura 34. Interfase grafico de GaussView. Optimización con el método DFT en el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).....	86
Figura 35. Panel de Cálculo para el potencial electrostático molecular (MEP).....	87
Figura 36. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para la molécula de CO ₂	87
Figura 37. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el catión colina	87
Figura 38. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el anión glicinato	88
Figura 39. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el anión alaninato	88
Figura 40. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el anión sarcosinato	88
Figura 41. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el anión prolinato	89
Figura 42. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el anión fenilalaninato	89
Figura 43. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el líquido iónico glicinato de colina.....	89
Figura 44. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el líquido iónico alaninato de colina	90

Figura 45. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el líquido iónico sarcosinato de colina.....	90
Figura 46. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el líquido iónico prolinato de colina	90
Figura 47. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el líquido iónico fenilalaninato de colina.....	91
Figura 48. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo glicinato de colina + CO ₂ en el nitrógeno nucleofílico	91
Figura 49. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo alaninato de colina + CO ₂ en el nitrógeno nucleofílico.....	91
Figura 50. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo sarcosinato de colina + CO ₂ en el nitrógeno nucleofílico	92
Figura 51. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo prolinato de colina + CO ₂ en el nitrógeno nucleofílico	92
Figura 52. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo fenilalaninato de colina + CO ₂ en el nitrógeno nucleofílico	92
Figura 53. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo glicinato de colina + CO ₂ en el oxígeno nucleofílico.....	93
Figura 54. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo alaninato de colina + CO ₂ en el oxígeno nucleofílico	93
Figura 55. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo sarcosinato de colina + CO ₂ en el oxígeno nucleofílico.....	93
Figura 56. Diagrama de N° de optimización vs energía total (kJ/mol) para el complejo fenilalaninato de colina + CO ₂ en el oxígeno nucleofílico.....	94

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1.	Correlación-intercambio en el funcional B3LYP	30
Ecuación 2.	Diferencia de energía (energía de Gap) entre orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO).....	32
Ecuación 3.	Cálculo de la energía de interacción	33
Ecuación 4.	Criterio de Van der Waals, distancia de interacción no enlazante.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Término
Å	Ángstrom
°C	Grados Celsius
°F	Grados Fahrenheit
[bmim] ⁺ [PF ₆] ⁻	Hexafluorofostato de 1-butil-3-metilimidazolio
[DETAH] ⁺	Catión dietilentriamina
[EtNH ₃] ⁺ [NO ₃] ⁻	Nitrato de etilamonio
[LI + CO ₂]	Complejo líquido iónico + CO ₂
AA	Aminoácidos
AIS	Antarctic ice sheet (Capa de hielo de la antartida)
Ala	Alanina
AR5	5° Informe de evaluación
Cho	Colina
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidad cambio climático
CO ₂	Dióxido de Carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
D	Debye
DFT	Teoría funcional de densidad
Equiv	Equivalente
FMO	Orbitales moleculares frontera
GEIs	Gases de efecto invernadero
GGA	Aproximación de gradiente aproximado
GIS	Greeland ice sheets (Capa de hielo de Groenlandia)
Gli	Glicina
GMSL	Global mean sea level (Nivel medio global del mar)
GWP	Global-warming potential (Potencial de calentamiento global)
H	Hidrógeno
HF	Hartree Fock
HFC	Hidrofluorocarbonos

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital molecular ocupado de más alta energía)
IBEAR	Grupo de energía, transformación química y medio ambiente
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
IR	Radiación infrarroja
Lis	Líquidos Iónicos
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital molecular desocupado de más baja energía)
MDEA	Metildietilamina
MEA	Monoetanolamina
MEP	Potencial electrostático molecular
MSL	Global mean sea level (Nivel medio global del mar)
N	Nitrógeno
NF ₃	Trifluoruro de nitrógeno
O	Oxígeno
OMM	Organización meteorológica mundial
PES	Superficie de energía potencial
PFC	Perfluorocarbono
pH	Potencial de hidrógeno
Phe	Fenilalanina
ppm	Partes por millón
Pro	Prolina
QM	Química Molecular
Sar	Sarcosina
SF ₆	Hexafluoruro de azufre

RESUMEN

El aumento progresivo de emisiones de gases de efecto invernadero (GEIs) en especial de dióxido de carbono CO_2 y su retención en la atmosfera, los ha convertido en los principales responsables del incremento de las temperaturas en la superficie de la tierra, efecto conocido como cambio climático¹. Los líquidos iónicos definidos como sales con una temperatura de fusión inferior a 100°C , han sido estudiados como candidatos prometedores en la captura y conversión de CO_2 , gracias a sus particulares propiedades adquiridas de su composición de iones. En esta investigación se evaluó una serie de 5 líquidos iónicos a base de colina/aminoácido como agentes de captura de CO_2 empleando el método DFT en el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) en el Software Gaussian y su interfase gráfica GaussView. Se analizaron energías de interacción, orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO y parámetros estructurales, en las interacciones dipolo-dipolo de los líquidos iónicos y las interacciones dipolo-dipolo inducido del complejo $[\text{LI}+\text{CO}_2]$.

La investigación se realizó en el grupo de energía transformación química y medio ambiente (IBEAR), el cual en una de sus líneas de investigación, viene evaluando la capacidad de captura de GEIs en líquidos iónicos².

Palabras Claves:

Gases de efecto invernadero, líquidos iónicos, dióxido de carbono, teoría funcional de densidad (DFT)

ABSTRACT

The progressive increase in greenhouse gas (GHG) emissions, especially carbon dioxide CO₂ and its retention in the atmosphere, has made them the main cause of the increase in the earth's surface temperatures, an effect known as climate change¹. Ionic liquids, defined as salts with a melting temperature below 100 °C, have been studied as promising candidates for CO₂ capture and conversion, thanks to their particular properties acquired from their ion composition. In this investigation, a series of 5 choline/amino acid-based ionic liquids were evaluated as CO₂ capture agents employing the DFT method at the B3LYP/6-311++G(d,p) computational level in Gaussian Software and its graphical interface GaussView. Interaction energies, HOMO and LUMO frontier molecular orbitals and structural parameters were analyzed in the dipole-dipole interactions of ionic liquids and the induced dipole-dipole interactions of the [LI+CO₂] complex.

The research was carried out in the energy, chemical transformation and environment group (IBEAR), which in one of its lines of research has been evaluating the capacity to capture GHGs in ionic liquids².

Keywords: Greenhouse gases, ionic liquids, carbon dioxide, Density Functional Theory (DFT)

INTRODUCCION

El efecto invernadero es el fenómeno que en condiciones normales permite la existencia de vida en la Tierra. La atmósfera terrestre y los gases de efecto invernadero (GEIs) son capas que retienen y devuelven parte del calor que llega del sol a la superficie terrestre, el calor retenido da lugar a una temperatura idónea en la Tierra³. Entre los GEIs es de resaltar al dióxido de carbono (CO_2) un gas inodoro, incoloro, ligeramente ácido y no inflamable, se compone de un átomo de carbono y dos átomos de oxígeno, unidos por enlaces covalentes formando un ángulo de 180° ⁴. El CO_2 es vital para la vida en la Tierra, de no existir las plantas no podrían realizar el proceso de fotosíntesis, por ende, no sería posible la presencia de oxígeno en la atmósfera. La formación de CO_2 ocurre de forma natural en aguas subterráneas, ríos y lagos, en casquetes polares y glaciares y también en el agua de mar. El problema surge cuando la cantidad de gases en la atmósfera aumenta desproporcionadamente por encima de la concentración normal que resulta de la actividad humana y el desarrollo industrial y social, ocasionando que el efecto invernadero natural se multiplica y se cree un fenómeno nocivo⁵.

Como solución a esta problemática ambiental, se dispone de técnicas de separación de CO_2 , como la absorción en función de fenómenos físico-químicos (quimisorción y fisisorción), empleando como captura de gases líquidos iónicos. Estudios recientes resaltan a los líquidos iónicos no tóxicos de base biológica en la captura de CO_2 en condiciones moderadas, resultado ser sistemas innovadores y sostenibles⁶.

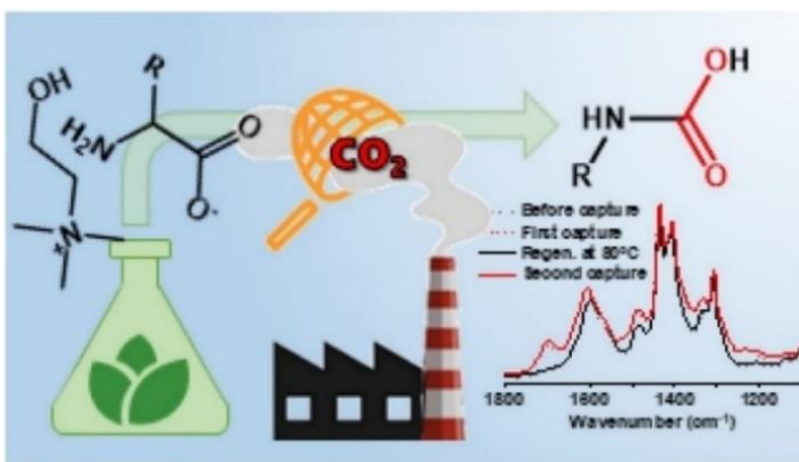


Figura 1. Captura de CO_2 en líquidos iónicos biológicos. **Fuente:** Latini et al., 2022⁶

1. MARCO REFERENCIAL

1.1. Contaminación atmosférica y efecto invernadero

La contaminación atmosférica es considerada el mayor problema mundial que la humanidad enfrenta. El cambio climático ha intensificado amenazas ambientales, las cuales con el tiempo pondrán en peligro los ecosistemas actuales, afectando los recursos naturales y la biodiversidad⁷. Es uno de los determinantes significativos de la disponibilidad de recursos hídricos, la productividad y sostenibilidad de la población en manera de la agricultura, resaltando que es causante del aumento de las tasas de morbilidad y de mortalidad en el mundo⁸. Esta problemática ambiental se origina del constante incremento y acumulación de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEIs) a la atmosfera, principalmente de dióxido de carbono (CO₂)⁹.

El efecto invernadero es un proceso natural de hace millones de años, desempeña un papel fundamental siendo el factor principal que mantiene la temperatura global de la Tierra, sin este, el calor escaparía y la temperatura sería más fría¹⁰. La luz del sol llega a la superficie de la Tierra y es absorbida calentando el suelo, una parte de ella vuelve al espacio en forma de calor, pero debido a las altas concentraciones de GEIs presentes en la atmosfera, estos atraen y luego emiten parte de ese calor nuevamente a la tierra, causando alteraciones en las temperaturas del planeta¹¹.



Figura 2. Representación del efecto invernadero. **Fuente:** Voz de América - Redacción, 2015¹²

Avances tecnológicos y científicos han permitido obtener gran información sobre nuestro planeta y su clima a una escala global¹³. En marzo de 1958, se instaló un analizador en el Observatorio de Mauna Loa en Hawái y desde entonces las concentraciones de CO₂ se han analizado de forma continua, siendo el principal registro en el mundo de concentraciones de CO₂. En la **Figura 3** se presentan los valores de concentraciones atmosféricas de CO₂ para el periodo comprendido entre 1958 y 2021, la primera lectura estableció la concentración atmosférica de CO₂ en 313 ppm y en la actualidad esta concentración supera las 416 ppm¹⁴.

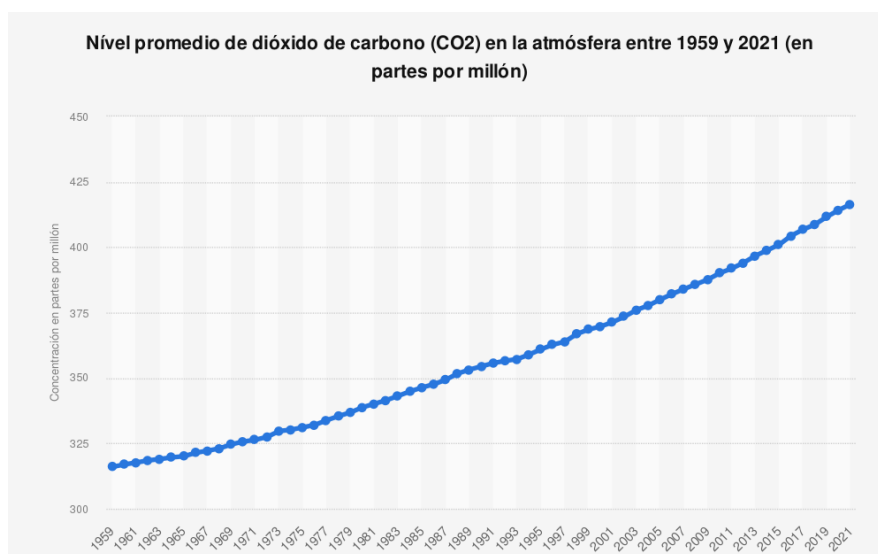


Figura 3. Concentración atmosférica de dióxido de carbono a nivel mundial 1959-2021, **Fuente:** Chemical Society, 2015¹⁴

1.1.1. Efectos del cambio climático

1.1.1.1. Aumento de la temperatura global del planeta Tierra

En el año 2021, el 6^{to} informe de Evaluación del panel intergubernamental del cambio climático (IPCC), destacó que las emisiones antropogénicas de GEI han causado el aumento de aproximadamente 1.1°C (2°F) desde la época preindustrial (1750)¹⁵.

1.1.1.2. Calentamiento y acidificación de mares y océanos

El calentamiento, la acidificación y la pérdida de oxígeno en los océanos, han afectado a los organismos marinos en múltiples niveles tróficos. Según el IPCC, el océano se ha calentado sin cesar desde el año 2005 y en las últimas dos décadas la tasa de absorción oceánica de CO₂

atmosférico ha continuado aumentando, causando una disminución del pH en un rango de 0.017 – 0.027 unidades por década, desde finales de 1980¹⁶.

1.1.1.3. Reducción del hielo marino y aumento del nivel del mar

El cambio climático ha originado un aumento en el nivel medio global del mar (GMSL), causado por la pérdida de hielo terrestre, amenazando las comunidades costeras, las ciudades y las islas bajas. Según mediciones de mareógrafos, el aumento del nivel del mar para años anteriores a 1900 fue de 0,4 mm y entre 1902 y 2010 fue de 1,5 mm y siendo 3,3 mm la tasa de GMSL para los años 2010-2016¹⁷. En la **Figura 4** se observan unas de las consecuencias de mayor impacto causado por el cambio climático.

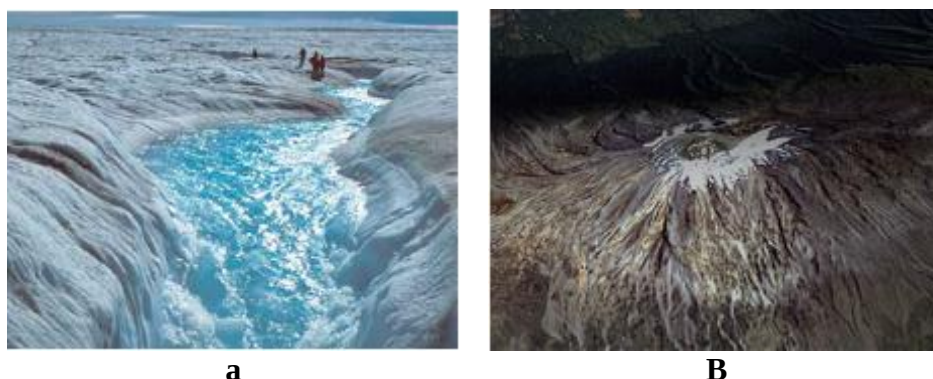


Figura 4. *a. Agua derretida que fluye de la capa de hielo de Groenlandia, b. Capa de nieve que está desapareciendo del Monte Kilimanjaro, Fuente: Velicogna et al., 2020¹⁸*

1.2. Clasificación de los gases de efecto invernadero (GEIs)

Los gases de efecto invernadero (GEIs) son la principal causa del cambio climático y de los fenómenos ambientales, representando una gran amenaza para el desarrollo de la población mundial. La agricultura, el consumo de combustibles fósiles por las industrias y los automóviles son la principal fuente de emisiones antropogénicas de GEIs¹⁹.

Los niveles de contaminación del aire han aumentado exponencialmente y las emisiones actuales de GEIs antropogénicos son un 70% más altas que hace 40 años²⁰. Como consecuencia, el cambio climático ha pasado al primer plano de la preocupación mundial y se ha convertido en centro de un debate público, científico y mundial; siendo necesaria una acción colectiva global para abordar y encontrar una solución.

En el año 1992 en Río de Janeiro se celebró la cumbre para la Tierra, en la que líderes mundiales optaron por crear la convención del marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático (CMNUCC) que fue firmada inicialmente por 166 países y que entró en vigor finalmente el 21 de marzo de 1994²¹. La CMNUCC estableció como objetivo principal lograr la estabilización de las concentraciones GEIs en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático (el sistema climático comprende la totalidad de la atmósfera, la hidrosfera, la biosfera y la geosfera, y sus interacciones)²². A lo largo del tiempo se han realizado diferentes cumbres climáticas, las cuales buscan hacer frente al cambio climático **Figura 5**²³.

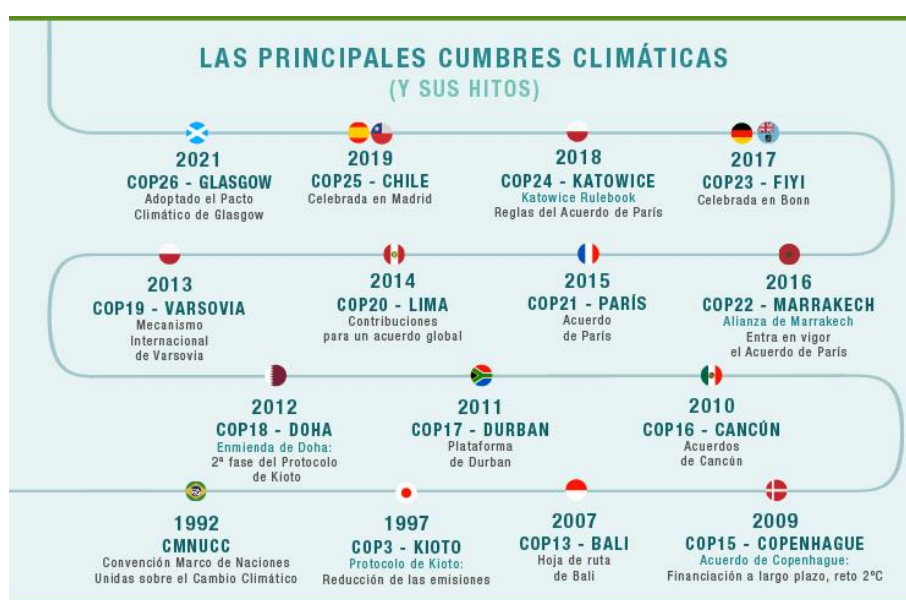
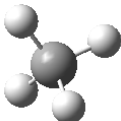
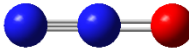
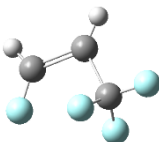
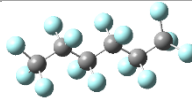
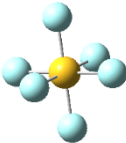
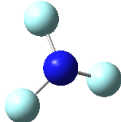


Figura 5. Principales cumbres climáticas (1992-2021). **Fuente:** Diana Ivanova²³

La implementación de estas cumbres ha ayudado a construir una estrategia mundial de lucha contra el cambio climático. Según la CMNUCC existen seis tipos de GEIs distintos del CO₂, el metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC), compuestos azufrados (hexafluoruro de azufre (SF₆)) y el trifluoruro de nitrógeno (NF₃)²⁴. El efecto negativo de los GEIs es medido por el potencial de calentamiento global (GWP), que es una medida comparativa entre la capacidad que tiene un GEI de atrapar calor, comparado con un gas de referencia (por lo general CO₂) en un determinado tiempo²⁵. En la **Tabla 1** se presentan algunos valores de GWP y las características para algunos GEIs.

Tabla 1. Algunos gases de efecto invernadero, características y estructuras químicas.

Gas	GWP	Origen	Vida Útil	Estructura Química
Dióxido de carbono CO ₂	1	Natural, pero hay un aumento de las emisiones antropogénicas en la quema de combustibles fósiles, silvicultura, agricultura y eliminación de desechos.	8 – 12 años	 1 ²⁶
Metano CH ₄	≈22	Natural, son emitidos por los humedales, las plantas de los prados alpinos, las termitas y los océanos y fuentes antropogénicas como, actividades mineras de carbón, sistemas de gas natural y petróleo, combustión de biomasa.	19 años	 2 ²⁵
Óxido nitroso N ₂ O	≈296	Resulta de procesos catalíticos, principalmente en las plantas de energía termoquímicas, sector de la agricultura.	120 años	 3 ²⁷
Hidrofluoro carbonos HFCs	>100	Los HFC han sido producidos por la industria para una variedad de usos (refrigerantes, agentes espumantes, propulsores, solventes, retardadores de fuego, además de los usos militares no informados)	1.5 – 242 años	 4 ²⁸
Perfluoro carbonos PFCs	≈22800	Los PFCs se utilizan como gases de grabado/limpieza en procesos de fabricación de microelectrónica o semiconductores.	50000-10000 años	 5 ²⁹
Hexafluoruro de azufre SF ₆	≈22800	Es utilizado como agente aislante en la industria de la energía eléctrica y los semiconductores, debido a su excelente estabilidad inerte para permanecer estable en condiciones de muy alta temperatura y rigidez dieléctrica	3400 años	 6 ³⁰
Trifluoruro de nitrógeno NF ₃	≈740	Se emplea en la limpieza de equipos, para el grabado de microcircuitos y para la fabricación de pantallas planas de cristal líquido y células fotovoltaicas de película delgada.	740 años	 7 ³¹

Estructuras químicas, Dióxido de carbono, 1. Metano, 2. Óxido nitroso, 3. Refrigerante HFO-1234ze(E), 4. Perfluorohexano, 5. Hexafluoruro de azufre, 6. Trifluoruro de nitrógeno, 7.

1.3. Líquidos iónicos como agentes de captura de gases de efecto invernadero

El uso de los líquidos iónicos (LIs) como agentes en la captura de GEIs es prometedora debido a sus propiedades particulares³². En 1914 el Químico Ruso Paul Walden describió la síntesis y las propiedades del primer líquido iónico **Figura 6**, el nitrato de etilamonio $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ **8** con un punto de fusión de 12 °C, producto de la reacción entre la etilamina y ácido nítrico concentrado. Walden definió estas sales como los líquidos iónicos y "materiales compuestos de cationes y aniones, que funden alrededor de 100 °C, o menos como un límite de temperatura arbitrario"³³. El bajo punto de fusión es una consecuencia estructural, uno o ambos iones son grandes y el catión tiene un bajo grado de simetría, estos factores tienden a reducir la energía reticular (energía de red) de la forma cristalina de la sal y por lo tanto bajar su punto de fusión, es así que estas sales a temperatura ambiente son líquidas³⁴.

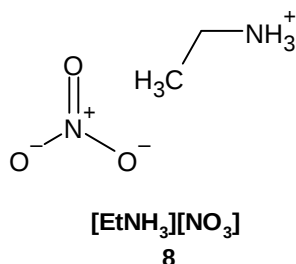


Figura 6. Nitrato de etilamonio $[\text{EtNH}_3^+][\text{NO}_3^-]$ **8**. Fuente: Autor

Cabe resaltar que los LIs poseen características únicas sobre los compuestos orgánicos volátiles (COV), los cuales han sido empleados en la captura de GEIs³⁴. Entre las propiedades se destacan, la baja presión de vapor, estabilidad térmica, amplia variedad de síntesis, baja inflamabilidad, reciclabilidad y selectividad, otorgadas por su composición química basada en iones³². La posibilidad de diseñar líquidos iónicos selectivos les otorga una ventaja adicional sobre los depuradores convencionales como monoetanolamina (MEA) y metildietilamina (MDEA). El uso de LIs como agentes para la captura de GEIs ha llevado a investigadores a diseñar una gran variedad de LIs potenciales. La clase representativa de cationes de la **Figura 7** consiste en piridinio **9**, imidazolio **10**, pirrolidinio **11**, guanidinio **12** y derivados de amina **13** y para los aniones de la **Figura 8**, carboxilato **14**, azolato **15**, fenóxido **16**, prolinato **17**, tionato **18**, tetrafluoroborato **19** y hexafluorofosfato **20**.

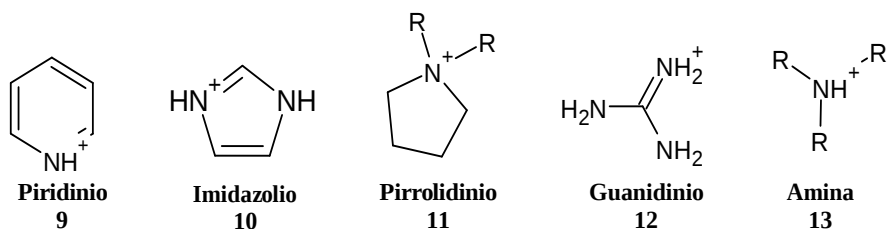


Figura 7. Clase representativa de cationes de LIs para la captura de GEIs. **Fuente:** Autor

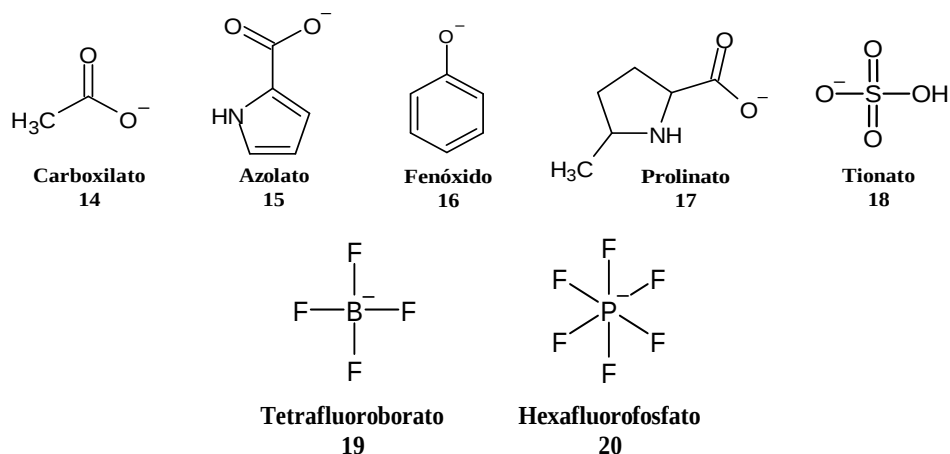


Figura 8. Clase representativa de aniones para la captura de GEIs. **Fuente:** Autor

Por ejemplo, el trabajo pionero de Blanchard mostró al hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim] [PF₆]) **21** como agente en la captura de CO₂³⁵.

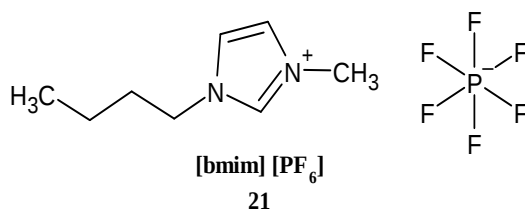


Figura 9. Estructura química del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio. **Fuente:** Autor

En la actualidad nuevos líquidos iónicos (LIs) con diferentes aniones y cationes han sido reportados para la captura de CO₂, de la clase representativa de aniones de la **Figura 8** se destacan los fenóxidos. En la **Figura 10** se muestra el estudio de la interacción de CO₂ **1**, en LIs con aniones fenóxido **16**, el oxígeno con carga negativa interactúa con el C electrodeficiente del CO₂, dando paso a la formación de un anhídrido **22**³⁶.

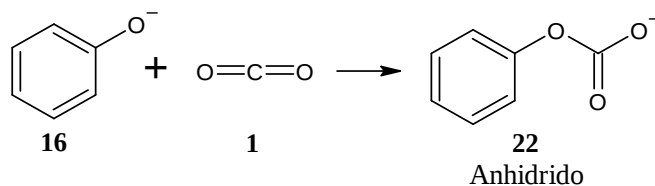


Figura 10. Posible mecanismo reacción de absorción de CO_2 , por el anión $[\text{PhO}]^-$, en el sitio de interacción del oxígeno. **Fuente:** Autor

Para la clase representativa de cationes de la **Figura 7**, se destacan los derivados de amina **13**. En la **Figura 11** se presenta el posible mecanismo de reacción entre el CO_2 y el nitrógeno del catión dietiltriamina ($[\text{DETAH}]^+$) **23**. El primer paso es la reacción de adición nucleofílica del CO_2 con el átomo de nitrógeno (amina primaria o secundaria) formando productos Zwitteriónicos protonados inestables, el segundo paso es la transferencia intramolecular de protones desde el NH_2^+ al átomo de oxígeno más cercano³⁶.

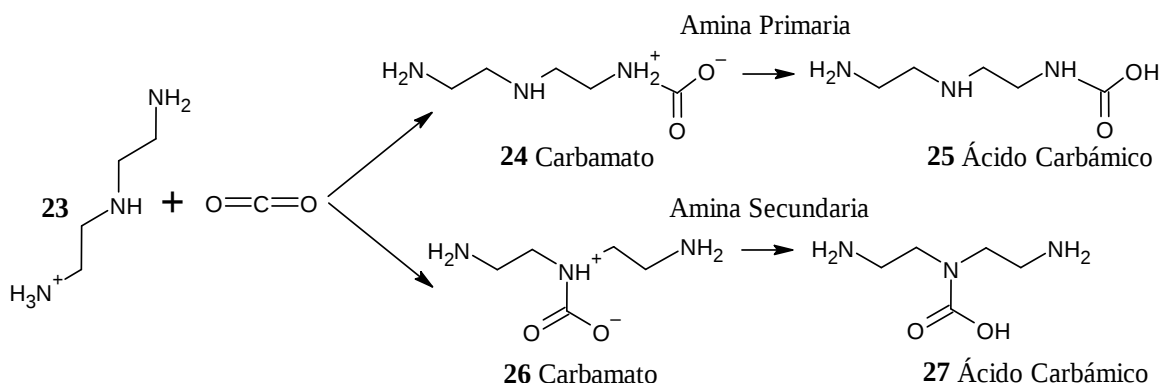


Figura 11. Posible mecanismo reacción de absorción de CO_2 , por el catión $[\text{DETAH}]^+$, sitio activo del nitrógeno. **Fuente:** Autor

El aumento en el número de grupos funcionales, especialmente de grupos amina o aminoácidos, incrementa directamente la capacidad de absorción de CO_2 los IL³⁷. Además, los líquidos iónicos con el catión colina $[\text{Cho}]^+$ **Figura 12** que hace referencia a una serie de sales de amonio cuaternarias que tiene como catión el N,N,N-trimetiletanolamonio³⁸ se consideran de suma importancia, ya que no son tóxicos, son biodegradables y económicos³⁹.

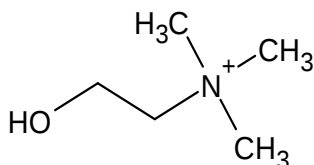


Figura 12. Estructura química de la colina. **Fuente:** Autor

Latini et al., 2022, demostraron la captura eficiente de CO₂ en soluciones de LIs con catión Colina [Cho]⁺ y aniones los carboxilatos derivados de aminoácidos [AA]⁻ (glicinato, alaninato, sarcosinato, fenilalaninato y prolinato), en un análisis experimental⁴⁰. Así mismo, *Noorani et al., 2021*, observaron la absorción de CO₂ en algunos líquidos iónicos de carboxilatos de colina ([Cho][AA]s) con diferentes aniones⁴¹. Los líquidos iónicos de aminoácidos a base de colina han resultado ser una opción prometedora, en la que se destaca el glicinato de colina como el líquido iónico que presenta mejores resultados de absorción de CO₂ en comparación con otros LI de carboxilatos de colina⁴².

1.4. Química Computacional

La Química computacional estudia las propiedades de las moléculas utilizando los enfoques de modelado desarrollados dentro de la química teórica, siendo el principal recurso disponible para el diseño de sustancias y procesos que responde a requisitos específicos⁴³. Fue presentado en la década de 1970 y desarrollado durante décadas, y ahora es una subárea ampliamente reconocida. En el año 1998 el Premio Nobel de Química fue otorgado a Walter Kohn y John Pople por su contribución al desarrollo de DFT y métodos computacionales en química cuántica, respectivamente. La química computacional normalmente comprende la mecánica cuántica (métodos QM o *ab initio*) o la mecánica molecular⁴⁴. Los métodos de resolución de moléculas en química computacional basados en la mecánica cuántica incluyen los métodos *ab initio*, que incluyen los basados en Hartree Fock, los métodos basados en DFT y los métodos semiempíricos⁴⁵.

1.4.1. Método Hartree-Fock

Es un método aproximado para resolver la ecuación de Schrödinger y es que con la mecánica cuántica, esta ecuación se puede resolver de una manera exacta para unos pocos sistemas elementales de un solo electrón, similares al hidrógeno. La aproximación de Hartree-Fock descompone una función de onda multieletrónica en un conjunto de funciones de onda de un electrón, llamadas orbitales moleculares. El método Hartree-Fock en sí mismo tiene una precisión insuficiente porque no tiene en cuenta la correlación de electrones, aunque hay métodos computacionales más precisos que comienzan con la ecuación de Hartree-Fock y luego fijan su correlación electrónica⁴⁶.

1.4.2. Teoría funcional de densidad (DFT)

La teoría funcional de densidad (DFT) es una teoría de la estructura del estado fundamental electrónico, se expresa en términos de la distribución de la densidad electrónica⁴⁷, con ecuaciones de una sola partícula y un potencial efectivo, este potencial se deriva de los núcleos atómicos, el potencial Hartree (kCal/mol) describe la interacción electrostática electrón-electrón y el potencial de correlación de intercambio que tiene en cuenta los efectos de muchos cuerpos. Este enfoque ha podido demostrar con una gran precisión energías de formación, geometrías atómicas, densidad de carga, entre otras⁴⁸. El método funcional de densidad ha ganado popularidad por encima de los métodos de Hartree-Fock (HF), DFT tiene en cuenta algunos defectos de correlación de electrones⁴⁹.

El método Hartree-Fock presenta un error sistemático, debido a la falta de correlación de Coulomb, permite que los electrones se acerquen más de lo que deberían. Por lo tanto, las longitudes de enlace tienden a ser demasiado pequeñas y las energías de enlace demasiado grandes. Por el contrario, en el método DFT los errores sistemáticos ocurren en la dirección opuesta. Así, una combinación del intercambio de Hartree-Fock y de DFT debería mejorar considerablemente los resultados. Dado esto, los funcionales híbridos incluyen una parte de intercambio proveniente de Hartree-Fock, típicamente controlado por parámetros ajustables, entre los funcionales de correlación-intercambio se encuentran, B3LYP, B3PW91, B3P86, PBE0, O3LYP, X3LYP, M05, M06, M06 2X, siendo el B3LYP el más usado⁵⁰.

1.4.2.1. Funcional B3LYP

Es un funcional híbrido Three Becke y Lee-Yang-Parr (B3LYP) pertenece a las aproximaciones híbridas⁵¹, se conforma del funcional de intercambio de Hartree Fock (HF) (E_{HF}^X) y uno de aproximación local (E_{LDA}^X), un funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA) y dos funcionales de correlación, uno local (E_{LDA}^C) y otro GGA de Lee Yang Parr (E_{LYP}^C), obteniendo:

$$E_{B3LYP}^{XC} = aE_{HF}^X + (1 + a)E_{LDA}^X + bE_{B88}^X + (1 - C)E_{LDA}^C - cE_{LYP}^C \quad \text{Ec. 1}$$

Ecuación 1. Correlación-intercambio en el funcional B3LYP

Este funcional es utilizado para un amplio rango de compuestos, principalmente con moléculas Orgánicas ya que presenta buenos resultados.

1.4.2.2. Funciones de tipo Gaussianas

Las bases 6-31G, 6-311G, pueden ser ampliadas con funciones Gaussianas con exponentes pequeños que ayudan a describir la densidad electrónica a distancias lejanas del núcleo, son especialmente indicadas para el cálculo de aniones e interacciones moleculares. La valencia de un átomo de la primera fila se encuentra representada por una función gaussiana interna de tres y una gaussiana simple externa. En la capa interna, la representación se presenta con una sola función que a su vez puede tener cuatro, cinco o seis funciones gaussianas. En el siguiente nivel, se agregan funciones de polarización, para dar una flexibilidad adicional a la descripción de los orbitales moleculares, dado que son funciones de momento angular. La base de valencia dividida 6-31G pueden ser ampliada con estas funciones de polarización (funciones gaussianas), donde:

- 6-31G = 6-31G+ Añade funciones d a los átomos pesados (no hidrógeno)
- 6-31G = 6-31G++ Añade funciones d a los átomos pesados y p al hidrógeno

También se pueden incluir funciones de polarización a la base 6-311G, donde:

- 6-311G = 6-311G+ Añade funciones d y f a los átomos pesados (no hidrógeno)
- 6-311G = 6-311G++ Añade funciones d a los átomos pesados y p al hidrógeno⁵²

Estudios computacionales previos destacan el nivel computacional B3LYP/6-311++G(d,p), para estudiar el comportamiento de líquidos iónicos para la captura de CO₂⁵³.

1.4.3. Propiedades electrónicas

1.4.3.1. Superficie de energía potencial (PES)

La superficie de energía potencial (PES) es uno de los conceptos más importantes en la química computacional, representa la relación entre la energía del sistema químico y su geometría (es decir, las posiciones de los átomos) siendo de gran interés, ya que puede proporcionar información útil sobre las propiedades químicas y la reactividad de sistemas químicos⁵⁴. Para la construcción de PES se requiere de metodologías como la teoría funcional

de densidad, en estas metodologías se obtiene el PES una vez la ecuación de Schrödinger se resuelve para un gran número de geometrías, esta solución se puede obtener mediante el uso de métodos clásicos (2ª ley de Newton) o cuánticos (Ecuación de Schrödinger)⁵⁵.

1.4.3.2. Potencial Electrostático Molecular (MEP)

El Mapa de Potencial Electrostático (MEP) muestra la distribución de carga del sistema, el cual se utiliza para determinar cómo las moléculas interactúan entre sí, así como también la forma, el tamaño y el momento dipolar de la molécula, siendo un método visual para comprender la polaridad relativa⁵⁶. El mapa de MEP visualiza los sitios reactivos de la molécula, en la **Figura 14** se puede observar la escala de colores representativos, el color rojo indicando las regiones de abundancia de densidad electrónica, las zonas intermedias en colores amarillos a verdes y el color azul las regiones de déficit de densidad electrónica⁵⁷.



Figura 13. Escala de colores potencial electrostático Molecular (MEP). **Fuente:** Autor

1.4.4. Orbitales moleculares frontera (FMO)

Los FMO son parámetros de energía que determinan la forma en la cual una molécula interacciona con otras especies. HOMO es el orbital más externo con mayor energía ocupado por lo menos por un electrón, por otra parte, LUMO es el orbital de menor energía más interno desocupado⁵⁶. Estos orbitales han sido ampliamente utilizados con la finalidad de comprender la reactividad y la regioselectividad de varios sistemas químicos⁵⁸. Los orbitales HOMO se relacionan principalmente con la capacidad de suministrar electrones (carácter nucleofílico), y los orbitales LUMO se relacionan principalmente con la capacidad de recibir electrones (carácter electrofílico)⁵⁹, la diferencia de energía de los orbitales fronterizos (ΔE_{Gap}) de la **Ecuación 2**, se puede utilizar para juzgar la estabilidad de las moléculas⁶⁰.

$$\Delta E_{\text{GAP}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad \text{Ec. 2}$$

Ecuación 2. Diferencia de energía (energía de Gap) entre orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO)

Nota: Un valor pequeño de energía Gap favorece las condiciones para la interacción entre un donador y un aceptor de electrones.

1.4.5. Interacciones por fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de van der Waals son interacciones atractivas entre moléculas que no presentan enlaces intramoleculares (covalentes, iónicos o metálicos) y generalmente actúan en distancias relativamente cortas. Las fuerzas de van der Waals incluyen 3 tipos diferentes de interacciones⁶¹, **Figura 14**.

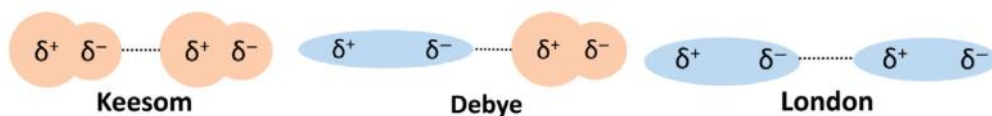


Figura 14. Fuerzas de van der Waals. **Fuente:** Hadjittofis et al., 2017⁶¹

1.4.5.1. Fuerzas dipolo-dipolo

También denominadas interacciones de Keesom surgen entre un dipolo permanente con otro dipolo permanente. Ocurren entre moléculas polares, las cuales tienen un polo positivo (densidad de carga δ^+) y uno negativo (densidad de carga δ^-). Los puentes de hidrógeno son un ejemplo de interacciones por fuerzas dipolo-dipolo⁶².

1.4.5.2. Fuerzas dipolo-dipolo inducido

Las fuerzas dipolo-dipolo inducido también conocidas como interacciones de Debye, ocurren cuando un dipolo induce a un dipolo en una molécula apolar, resultando en interacciones entre moléculas polares y apolares⁶².

1.4.5.3. Fuerzas de dispersión de London

Ocurren solo entre moléculas no polares, que al aproximarse sufren una distorsión en sus nubes electrónicas y producen dipolos inducidos transitorios⁶².

1.4.5.4. Energía de Interacción

La energía de interacción de la **Ecuación 3**, se expresa como la diferencia entre la energía del complejo $[LI+CO_2]$ y las energías de las moléculas aisladas (catión, anión y CO_2).

$$E_{interacción} = E_{complejo} - \sum E_{anión} + E_{catión} + E_{CO_2} \quad \text{Ec. 3}$$

Ecuación 3. Cálculo de la energía de interacción

1.4.5.5. Interacciones no enlazantes

El criterio de van der Waals para interacciones no enlazante define que la distancia de interacción debe ser menor que la suma de los radios de van der Waals de los átomos correspondientes **Ecuación 4**⁶³.

$$X_{\text{Interacción}} < \sum r_a + r_b \quad \text{Ec. 4}$$

Ecuación 4. Criterio de Van der Waals, distancia de interacción no enlazante

X: distancia

ra y rb; radios de Van der Waals átomos involucrados en la interacción

1.4.5.6. Interacción por puentes de hidrógeno

Los puentes de hidrógeno son un tipo de interacción electrostática no enlazante, se da entre un protón unido a un átomo electronegativo como el oxígeno o nitrógeno denominado donante de enlaces de H (HBD) y un par de electrones solitarios de un átomo electronegativo como oxígeno, nitrógeno o flúor aceptor de enlaces H (HBA). Un ejemplo de interacción por puente de hidrógeno se observa en la **Figura 15**⁶⁴.

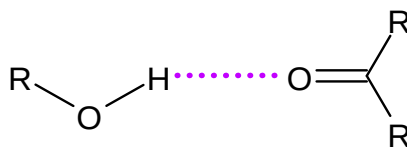


Figura 15. Interacción por puente de hidrogeno (O...H). **Fuente:** Autor

Los puentes de hidrógeno juegan un papel importante en la formación de pares catión-anión de líquido iónico en la fase gaseosa⁶³.

1.4.6. Momento dipolar

Es causado por la diferencia de electronegatividades entre los átomos que forman esa unión. Es directamente proporcional a esta diferencia e indica cuan distorsionada esta la nube electrónica entorno al enlace, el átomo más electronegativo de la unión atraerá los electrones con más fuerza, produciéndose así un dipolo en el enlace, al conocer que lugares de la molécula poseen mayor o menor densidad electrónica permite predecir los centros electrofílicos y nucleofílicos⁶⁵.

1.4.7. Gaussian y GaussView

1.4.7.1. Gaussian

Gaussian predice las energías, estructuras moleculares, frecuencias vibratorias y propiedades moleculares de compuestos y reacciones en una amplia variedad de entornos químicos. Los modelos se pueden aplicar tanto a especies estables como a compuestos que son difíciles o imposibles de observar experimentalmente, ya sea debido a su naturaleza⁶⁶.

1.4.7.2. GaussView

Es la interfase gráfica de Gaussian, se puede construir o importar estructuras moleculares, configurar, iniciar, monitorear y controlar cálculos gaussianos, luego pueden ser vistos e interpretados. Las características principales de GaussView se observan en la **Figura 16**⁶⁷.

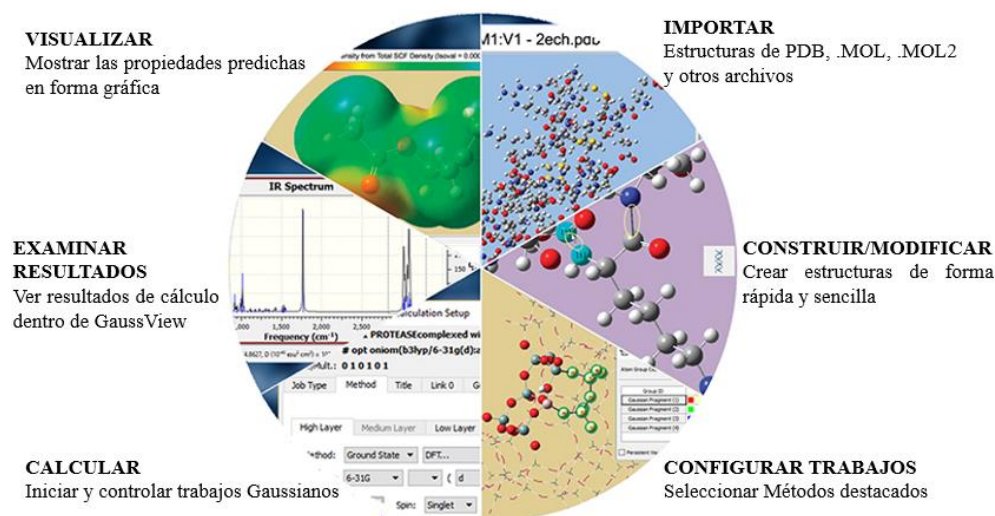


Figura 16. Características y aplicaciones de la interfase gráfico GaussView 6. **Fuente:** John Pople, 1970⁶⁸ y modificada por el Autor

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

2.1.1. Evaluar *in silico* la capacidad de captura de CO₂ en líquidos iónicos derivados de aminoácidos, mediante el método DFT en el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G(d, p).

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Optimizar las geometrías del catión colina, aniones y la molécula de CO₂

2.2.2. Optimizar los líquidos iónicos empleando las estructuras de menor energía de los iones.

2.2.3. Optimizar los complejos [LI+CO₂] en los sitios nucleofílicos.

2.2.4. Evaluar las energías de interacción y los parámetros estructurales de los complejos LI-CO₂.

3. METODOLOGÍA

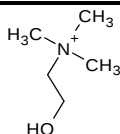
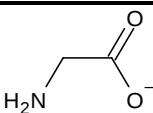
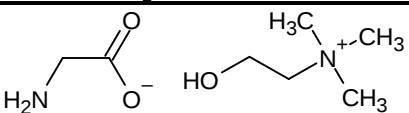
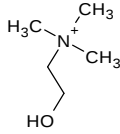
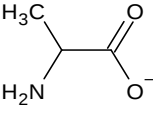
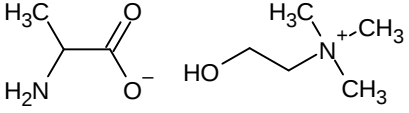
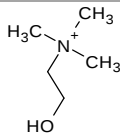
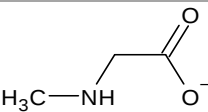
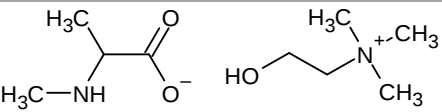
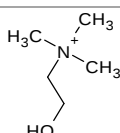
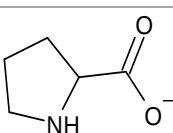
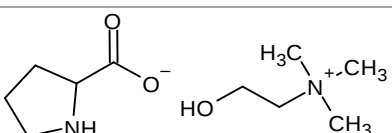
Equipos y software

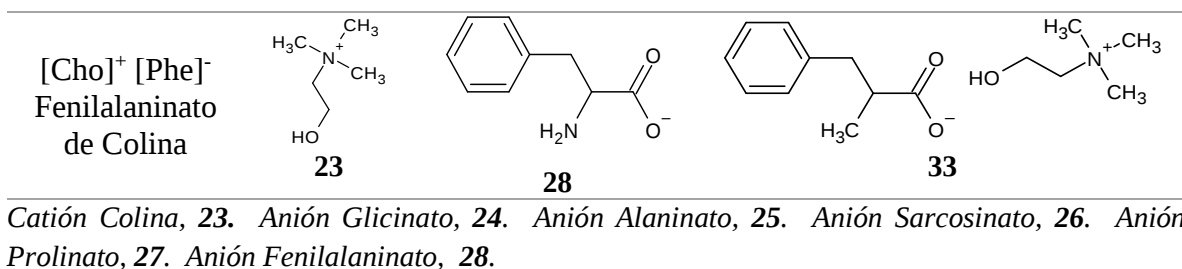
- Software ChemSketch Freeware ACD/Labs
- Software Gaussian y su interfase grafica GaussView
- Computador HP LV19114 RAM, Intel (R) Core (TM) i5-3470S CPU @ 2.90GHz
- Mendeley Elsevier

Líquidos Iónicos estudiados

Los líquidos iónicos de estudio están formados por el catión colina y aniones los carboxilatos de algunos aminoácidos, sus estructuras se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Estructuras de los iones de líquidos iónicos

Nomenclatura	Estructuras Químicas		
	Catión	Anión	Líquido Iónico
[Cho] ⁺ [Gly] ⁻ Glicinato de Colina	 23	 24	 29
[Cho] ⁺ [Ala] ⁻ Alaninato de Colina	 23	 25	 30
[Cho] ⁺ [Sar] ⁻ Sarcosinato de Colina	 23	 26	 31
[Cho] ⁺ [Phe] ⁻ Prolinato de Colina	 23	 27	 32



3.1. Optimización de las geometrías

3.1.1. Características del Método

El método empleado en las optimizaciones fue el DFT en el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G(d, p). Las estructuras optimizadas fueron: iones (catión y aniones), molécula de CO₂, líquidos iónicos y complejos LI+CO₂.

3.1.2. Iones y CO₂

Empleando el Programa ChemSketch Freeware ACD/Labs se realizaron las estructuras en 2D de los iones, obteniendo una salida de archivo (.mol) como se muestra en la **Figura 17**.

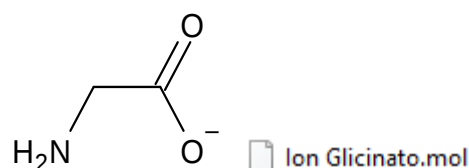


Figura 17. Estructura en 2D del anión glicinato

Seguidamente en el visualizador GaussView del programa Gaussian, el documento (.mol) se abrió y se realizó la optimización empleando el método DFT en el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G(d, p) de los iones (catión colina, 23. anión glicinato, 24. anión alaninato, 25. anión sarcosinato, 26. anión prolinato, 27. anión fenilalaninato, 28) y la molécula de CO₂.

3.1.3. Líquidos iónicos

Para el diseño de los líquidos iónicos 29, 30, 31, 32 y 33 se siguieron 2 características importantes, la estructura de menor energía obtenida de las optimizaciones de los iones (catión y aniones) y el mapa de potencia electrostático molecular (MEP), esta última característica brinda la distribución de densidad electrónica en una escala colorimétrica presente en las moléculas. Las regiones coloreadas de rojo representan áreas de abundancia

de densidad electrónica y las regiones azules áreas de déficit de densidad electrónica. En la **Figura 35 (Anexos)** se observan los pasos a seguir para obtener los mapas MEP.

En las **figuras 18 y 19** se muestran los mapas de MEP del catión colina y del anión glicinato, en ellos se observan regiones en un rango de color (rojo-azul), cada color representa valores positivos y negativos de densidad electrónica, con esta característica se complementan las regiones de abundancia de densidad electrónica del anión glicinato con las regiones de déficit de carga del catión Colina, ya diseñada la molécula del líquido iónico con ayuda de los mapas de MEP esta estructura inicial fue optimizada.

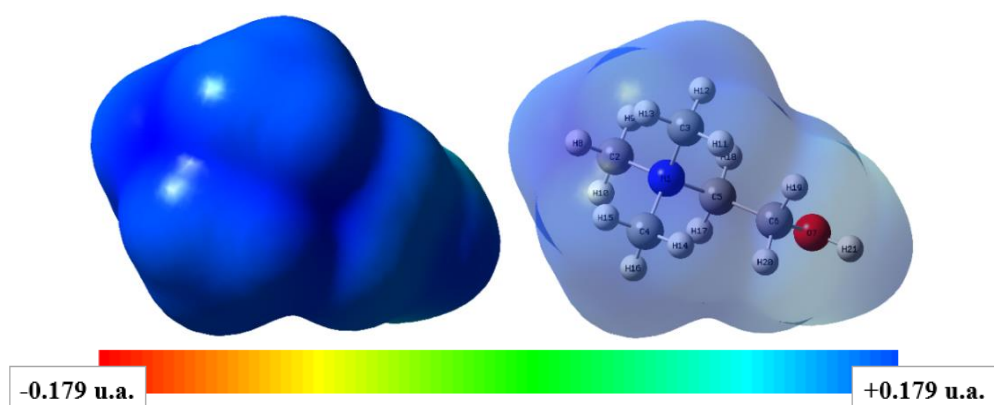


Figura 18. Potencial Electrostático Molecular del Catión Colina

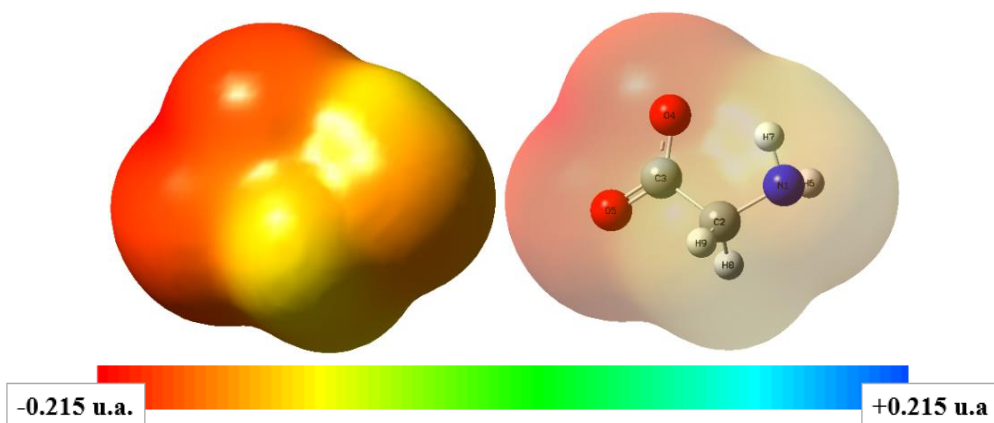


Figura 19. Potencial Electrostático Molecular del Anión Glicinato

3.1.4. Complejos LI + CO₂

Como se mencionó anteriormente, los líquidos iónicos de grupos amina o aminoácidos, incrementa directamente la capacidad de absorción de CO₂. Tomando como referencia los mecanismos de absorción de CO₂ de las **Figuras 10 y 11**, se propuso el mecanismo de

reacción hipotético de absorción de CO₂ en el glicinato de colina de la **Figura 20**. Se empleó el mecanismo de reacción y los mapas MEP para evaluar los posibles sitios de interacción del CO₂ en líquidos iónicos de carboxilatos de colina.

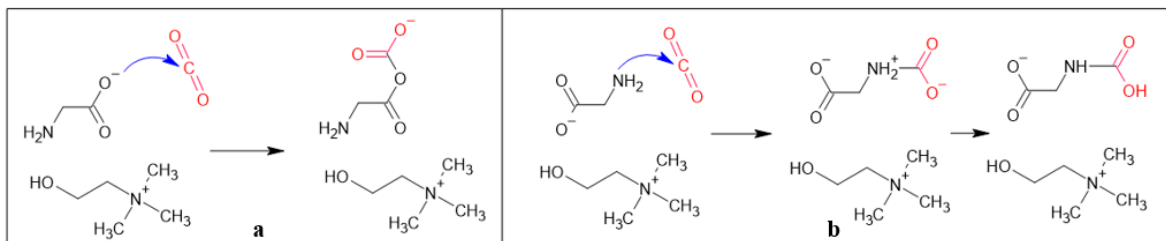


Figura 20. Posible Mecanismo de captura de CO₂ en líquidos iónicos derivados de aminoácidos

En las **Figuras 21** y **22** se observan los mapas de MEP del glicinato de colina y del CO₂ respectivamente. Las posibles interacciones se diseñaron posicionando la molécula de CO₂ en las regiones complementarias de densidad. Estas regiones son de abundancia de densidad electrónica (Rojo) en los líquidos iónicos y de déficit de densidad del CO₂ (Azul). El diseño inicial de los complejos se optimizó con el método DFT.

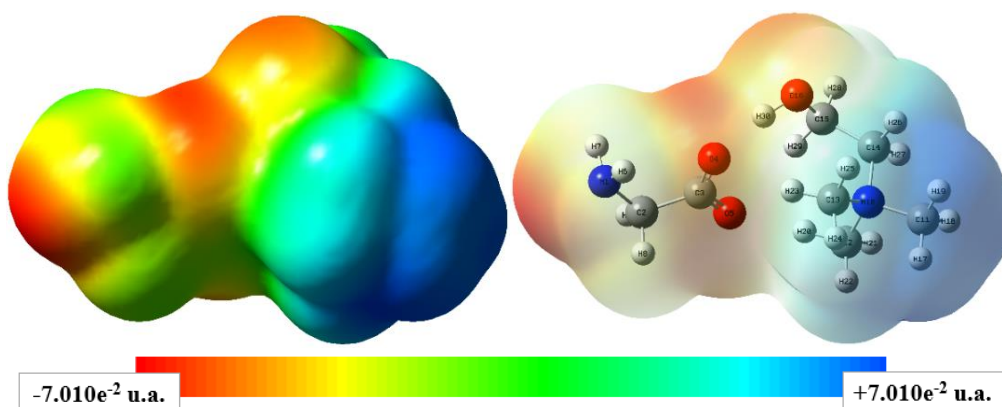


Figura 21. Potencial Electrostático Molecular del glicinato de Colina

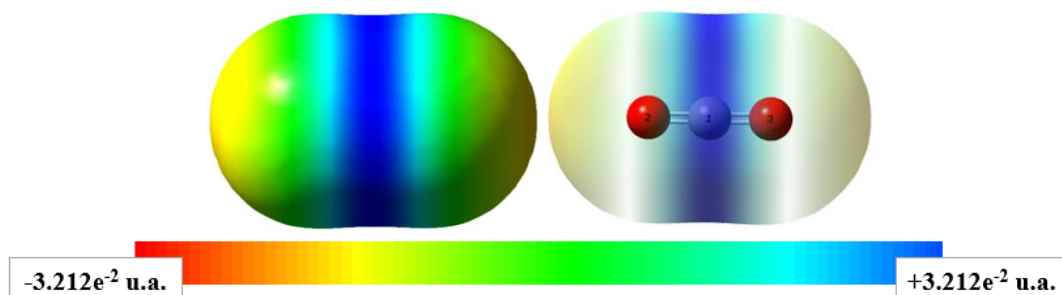


Figura 22. Potencial Electrostático Molecular de la molécula de CO₂

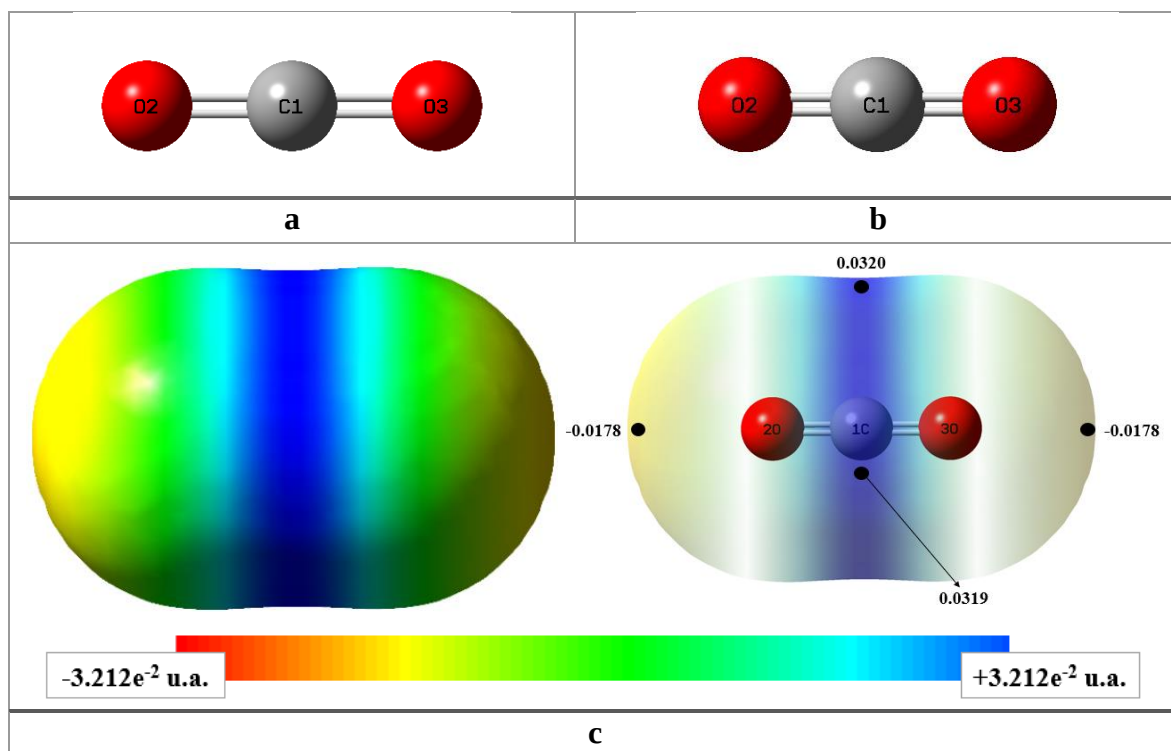
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Optimización de las Geometrías de la molécula de CO₂ y de los Iones

En primer lugar, se optimizaron las estructuras de cationes y aniones aislados y se obtuvieron las configuraciones estables de menor energía. Las estructuras de los iones fueron optimizadas, usando el método DFT en el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G(d, p).

Los mapas de potencial electrostático molecular (MEP) muestran las distribuciones de densidad electrónica de una molécula, ion o complejo. Teniendo en cuenta esta característica, se complementaron las regiones de carga (positivo con negativo) para el diseño de los LI, así mismo, para definir los posibles sitios activos de interacción del CO₂ en estos líquidos iónicos.

4.1.1. Molécula de dióxido de carbono (CO₂)



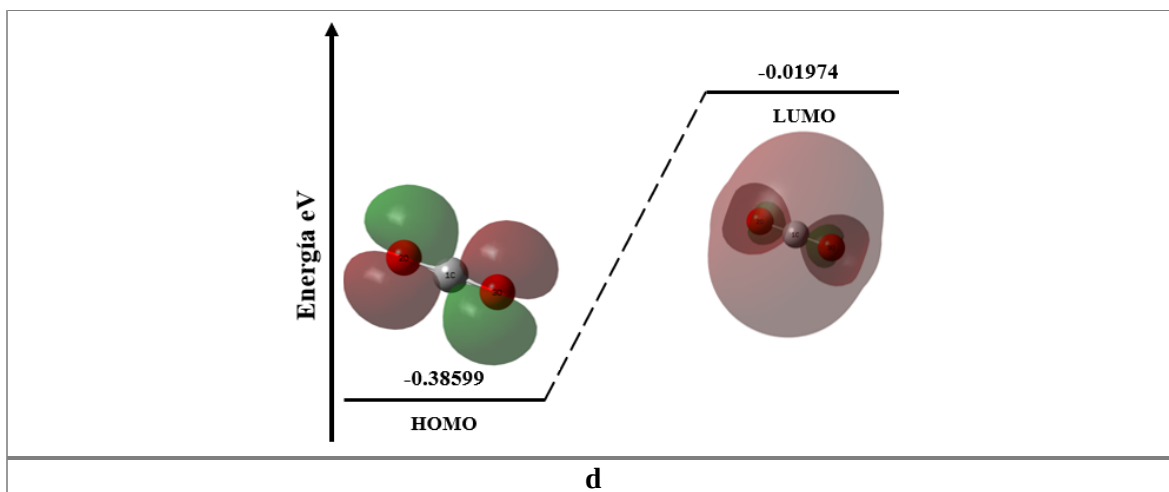


Figura 23. CO₂. *a.* estructura inicial, *b.* estructura optimizada, *c.* Mapa de potencial electrostático molecular *d.* Orbitales Moleculares (HOMO y LUMO)

En la **Figura 23. a** se presenta la estructura inicial de la molécula de CO₂ con una distancia de 1.33Å en los enlaces dobles presentes entre los átomos de oxígenos y el carbono. Después de la optimización en la **Figura 23. b**, la distancia obtenida fue de 1.1608Å con un ángulo de 180°, estos valores son similares a los datos de literatura⁴. Del proceso de optimización se presentaron 4 posibles estructuras, la energía mínima para la geometría más estable fue de -789.2986KJ/mol, **Figura 36 (Anexos)** el valor reportado en literatura es de -784.03 kJ/mol⁶⁹. En el mapa MEP de la **Figura 23. c**, se observa la región electrofílica correspondiente a la zona de déficit de densidad electrónica de 0.0319 en el átomo C1, esta característica resulta de la atracción de densidad electrónica por parte de los átomos O2 y O3.

En la **Figura 23. d** las energías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO fueron de -0.38599 eV y -0.01974 eV respectivamente y el valor de ΔE_{L-H} 0.36625 eV. La molécula de CO₂ tiene una separación de carga entre el átomo de carbono central y los dos átomos de oxígeno laterales, esta configuración produce que el momento dipolar total sea cero, ya que los dos vectores del momento parcial, son opuestos y se anulan entre sí⁷⁰.

4.1.2. Iones (Cation y aniones)

4.1.2.1. Cation Colina

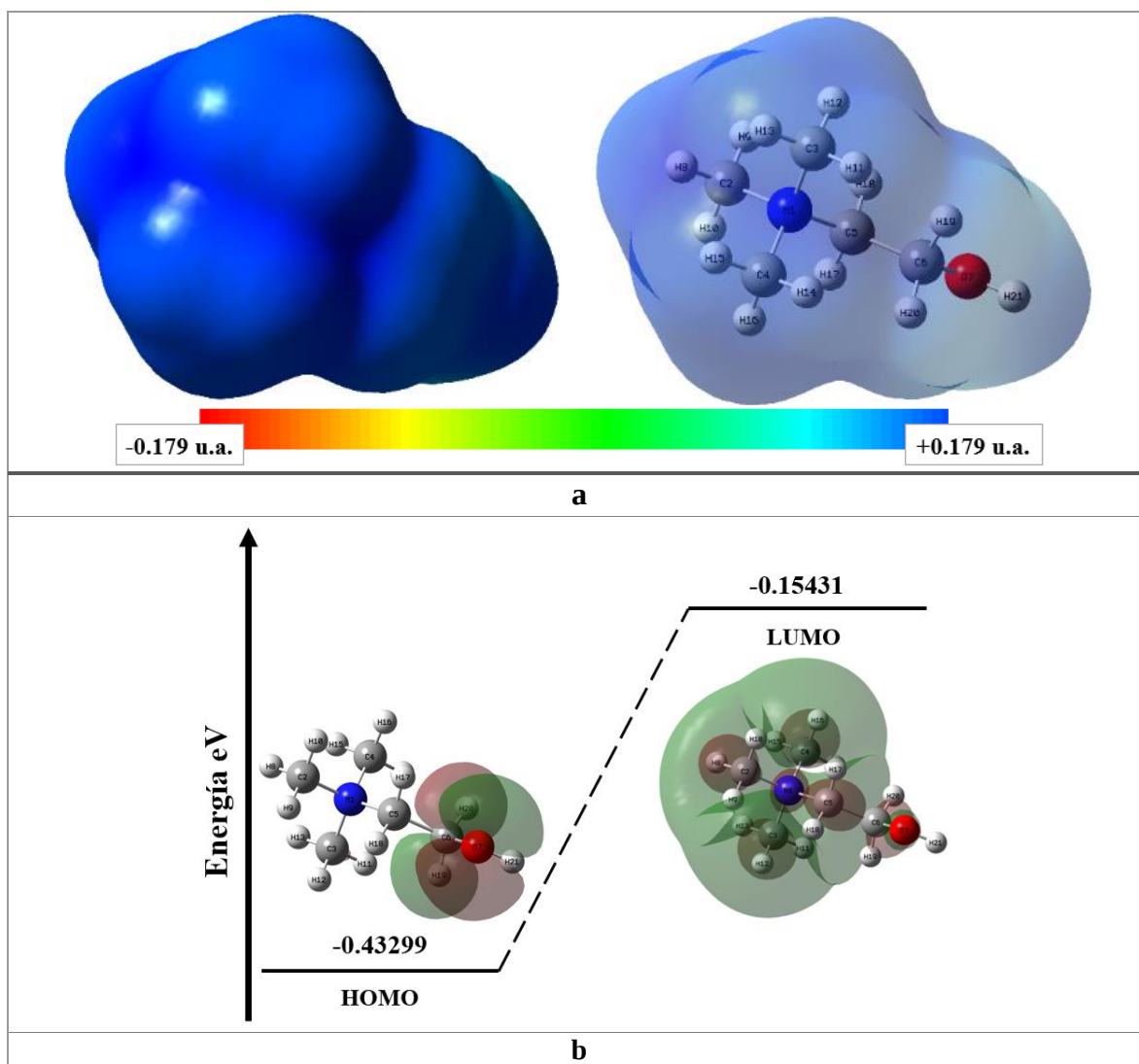


Figura 24. Colina. **a.** Potencial electrostático molecular **b.** Orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO)

En la **Figura 37 (Anexos)** se observa que la estructura de mayor estabilidad del catión colina presentó una energía mínima de -1375.6251 kJ/mol. En la **Figura 25**, se presenta la estructura inicial y optimizada de la colina, entre las estructuras se observan variaciones de las distancias de los enlaces C-N y en el ángulo formado entre los átomos C6-O7-H21, pasando de 119.99° a 110.26°, así mismo, el ángulo diédrico N1-C5-C6-O7 fue de 179.47°. Estos datos de energía mínima de optimización y ángulo diédrico, se aproximan a lo reportado por (Santra *et al.*, 2022) con una energía mínima de -1375.7515 kJ/mol y el ángulo para el conformero -*trans*- de 181°, de esta manera, se descarta la presencia del conformero -*gauche*- que presenta un ángulo diédrico de 57°⁷¹.

El momento dipolar obtenido fue de 3.9287 Debye, otorgándole el carácter polar. El vector resultante se ve orientado desde el N1 pasando por los carbonos C4 y C3.

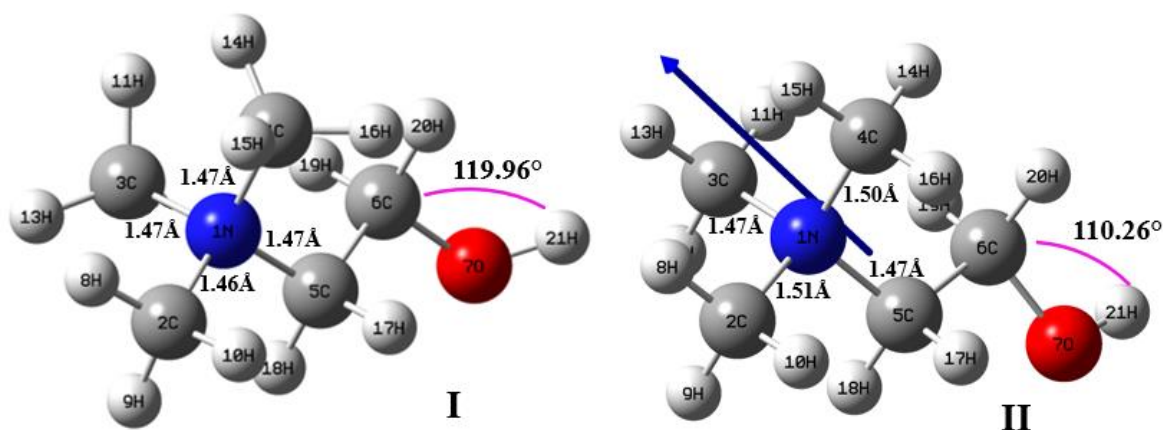


Figura 25. Cation Colina. **I.** Estructura inicial, **II.** Estructura optimizada

El mapa MEP de la **Figura 24.a** muestra la distribución de densidad electrónica de 0.08839 en el H21, este carácter electropositivo resulta de la resta de densidad por parte del O7 debido a su tendencia electronegativa, esta carga parcialmente positiva en la colina la hace favorable a la interacción con átomos o regiones electronegativas.

En la **Figura 24.b** se presentan los orbitales moleculares frontera (FMO). En el orbital HOMO la energía es de -0.4329 eV y la distribución se da entre los átomos H19, H20, C6, O7 y en el orbital LUMO es de -0.15431 eV, distribuyéndose en casi la totalidad de los átomos a excepción del H21. El ΔE_{L-H} fue de 0.2786 eV.

4.1.2.2. Aniones

4.1.2.2.1. Energías de optimización de las estructuras de los aniones

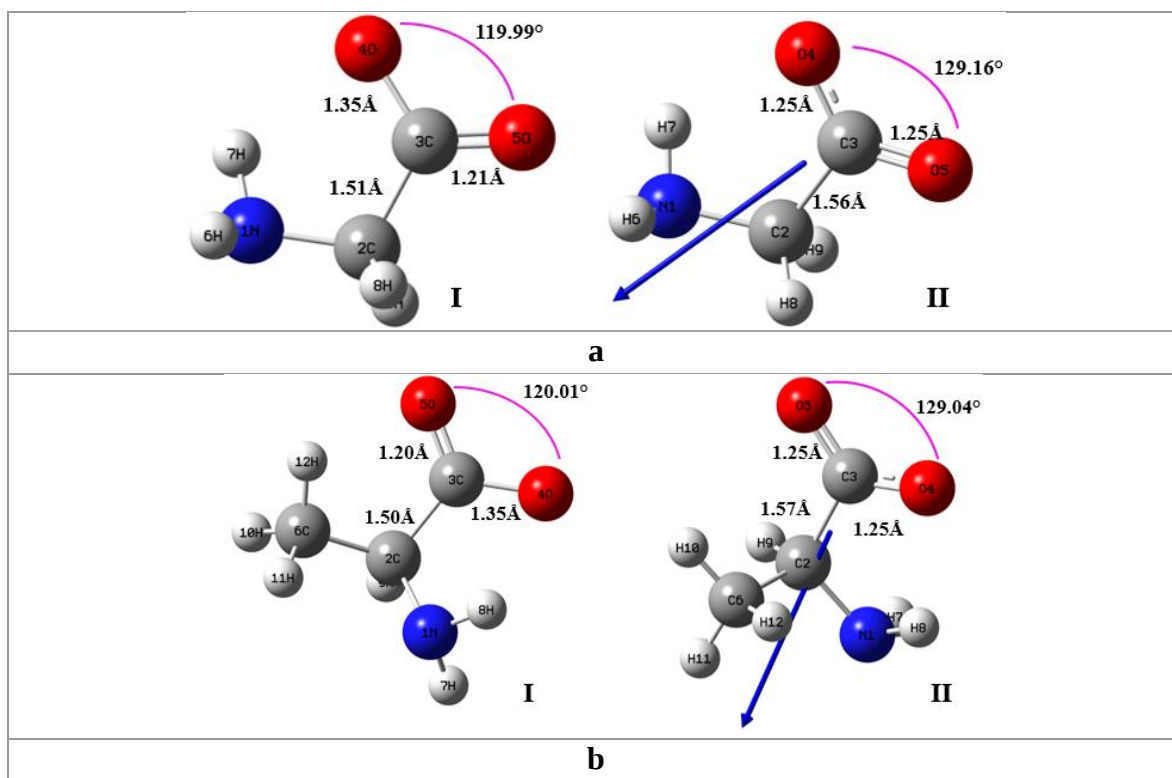
En las **Figuras 38, 39, 40, 41 y 42 (Anexos)** se observan los sets de optimizaciones presentes de los iones aniónicos. En la **Tabla 3** se resumen los valores mínimos de energías de optimización. La estabilidad de las estructuras se observa cuando los valores de energía en los diagramas de optimizaciones tienden a un valor puntual, de esta manera las longitudes, ángulos de enlace y disposiciones de los átomos presentaran variaciones mínimas que busquen completar la estabilidad total de las estructuras.

Tabla 3. Energías de optimización de los iones aniónicos

Aniones	Numero de optimizaciones	Energía mínima de optimización (kJ/mol)
Glicinato	15	-1188.1554
Alaninato	25	-1352.7000
Sarcosinato	14	-1352.6973
Prolinato	15	-1676.6564
Fenilalaninato	17	-2319.6728

El número de estructuras que se presentan en cada optimización depende de los grados de libertad de cada estructura. Los grados de libertad se asocian las disposiciones geométricas que se pueden presentar en una molécula, ya sea debido a la capacidad de traslación (movimiento libre en el espacio), rotación (alrededor de su centro de masa) vibración (a medida que cambian las longitudes y los ángulos de sus enlaces)⁷².

4.1.2.2.2. Longitudes y ángulos de interacción en las estructuras optimizadas de los aniones



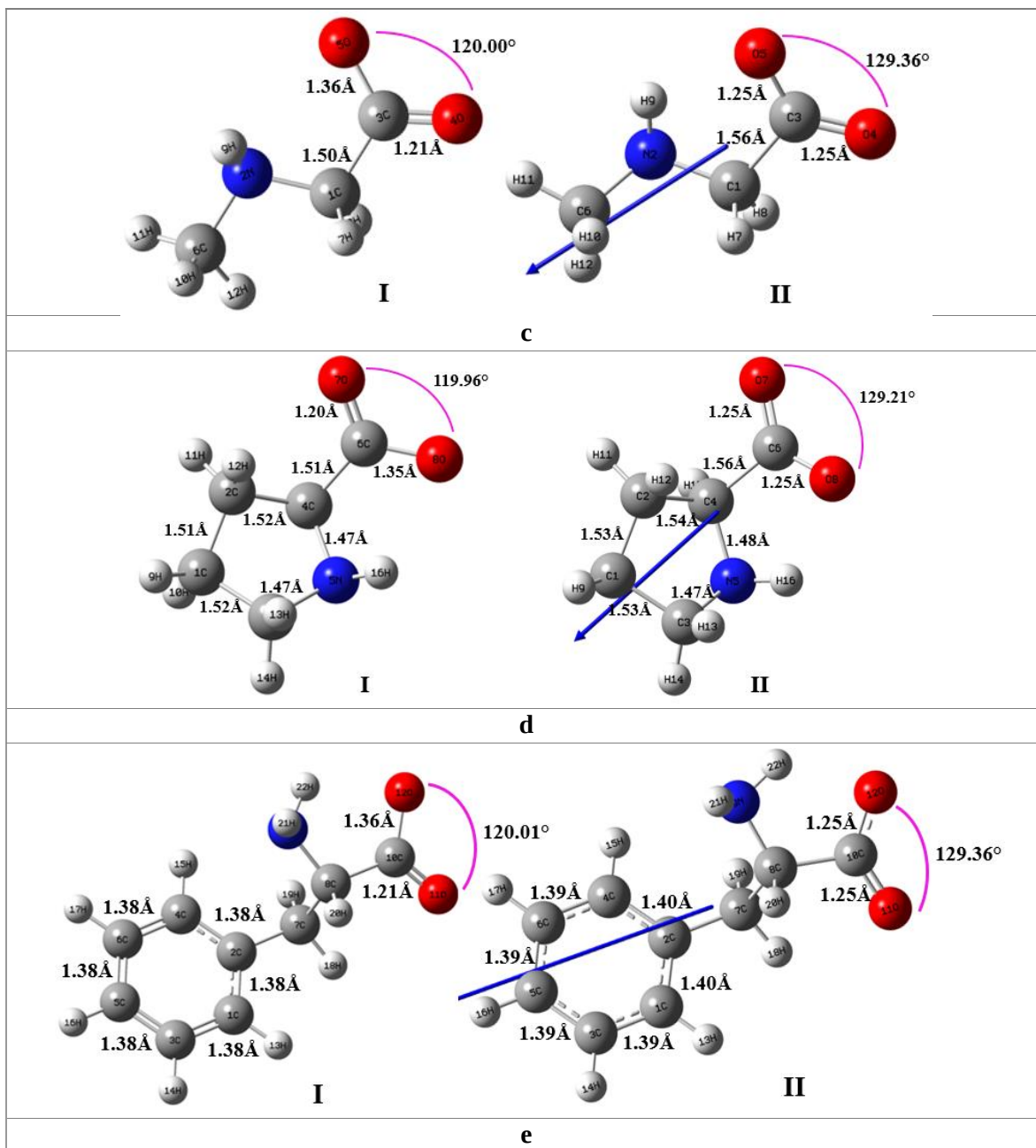


Figura 26. Estructura de los aniones. **I.** inicial, **II.** optimizada. **a.** glicinato, **b.** alaninato, **c.** sarcosinato, **d.** prolianto, **e.** fenilalaninato

En la **Figura 26**, se presentan las distancias iniciales y optimizadas de los iones aniónicos. De la optimización se presentaron cambios en las distancias y ángulos de enlace entre algunos átomos. La **Tabla 4** resume las variaciones estructurales más características.

Tabla 4. Parámetros estructurales obtenidos de la optimización de los aniones

Aniones	Longitudes de enlace (Å)			Ángulo O-C-O		
	Átomos	Estructura inicial	Estructura optimizada	Átomos	Estructura inicial	Estructura optimizada
Gli ⁻	C3-O4	1.35	1.25	O4-C3-O5	119.99°	129.16°
	C3=O5	1.21	1.25			
Ala ⁻	C3-O4	1.35	1.25	O4-C3-O5	120.01°	129.04°
	C3=O5	1.20	1.25			
Sar ⁻	C3-O5	1.36	1.25	O4-C3-O5	120.00°	129.36°
	C3=O4	1.21	1.25			
Pro ⁻	C6-O8	1.35	1.25	O7-C6-O8	119.96°	129.21°
	C6=O7	1.20	1.25			
Phe ⁻	C10-O12	1.36	1.25	O12-C10-O11	120.01°	129.36°
	C10=O12	1.21	1.25			

Los carboxilatos son iones con carga negativa derivados de los ácidos carboxílicos. En la estructura de un ácido carboxílico, el grupo funcional carboxi presenta un grupo hidroxilo (-C-OH) y un grupo carbonilo (-C=O) que coinciden sobre el mismo átomo de carbono. Las distancias presentes en el grupo funcional carboxi son de 1.35 Å para el enlace sencillo C-O y 1.212 Å para el enlace doble C=O y el ángulo de 120° para O-C-O⁷³. Debido a que el diseño de los iones aniónicos en el Software ChemSketch se basó en la modificación de los aminoácidos, las distancias en la estructura inicial sin optimizar, presentes en el grupo funcional carboxi se aproximan a los datos de literatura expuestos anteriormente. Después de la optimización, se puede observar que las distancias C-O y C=O presentan un valor de 1.25 Å en todos los iones aniónicos, y el ángulo O-C-O se acerca a un valor de 129°. El resultado podría deberse a la presencia de una carga negativa producto de la desprotonación, que se deslocaliza entre los átomos de oxígeno.

Los momentos dipolares de los iones se representan con un vector azul en las estructuras optimizadas y el valor de cada uno de ellos se resumen en la **Tabla 5**.

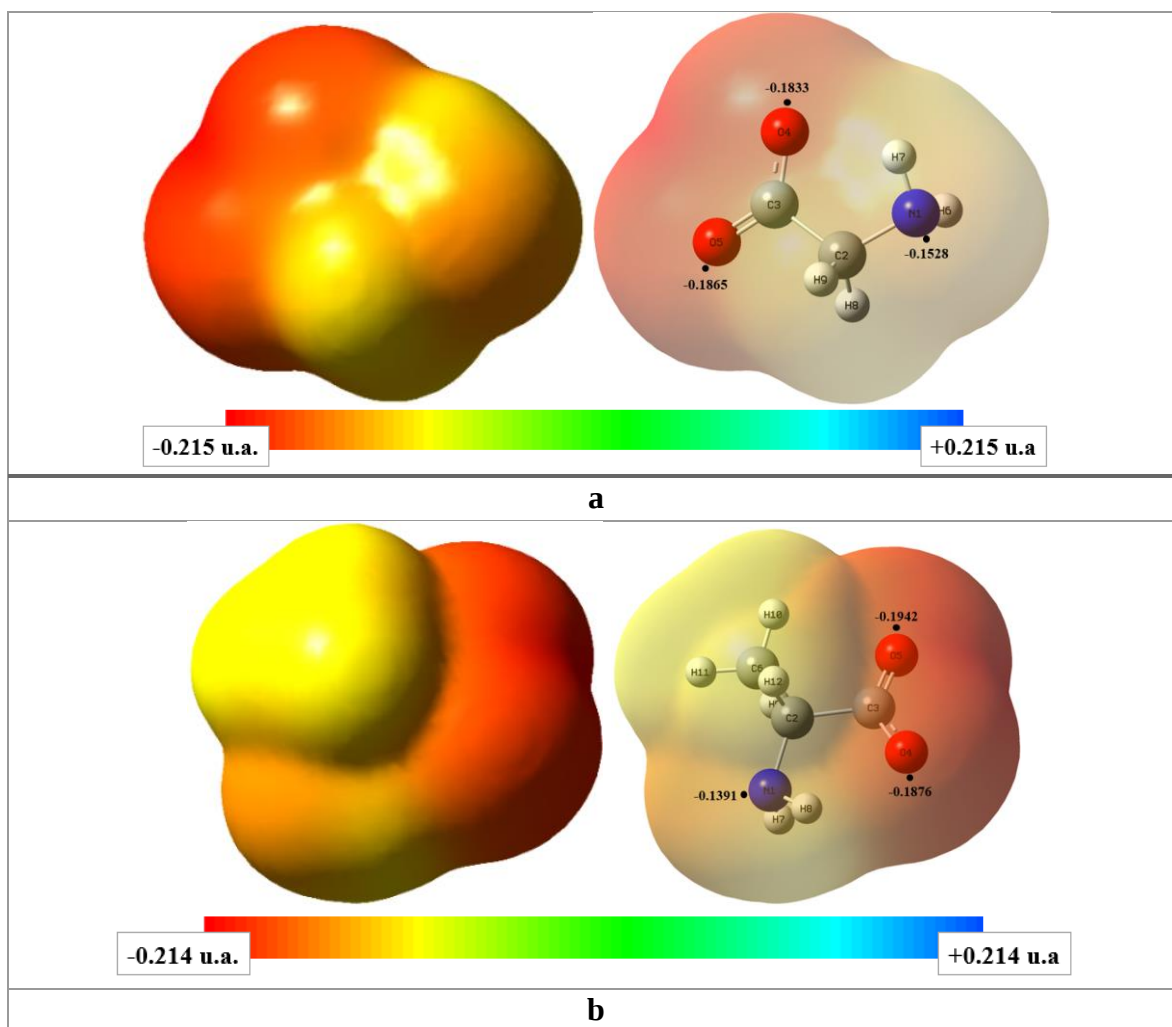
Tabla 5. Momentos dipolares obtenidos de las optimizaciones de los iones

Iones	Momento dipolar (Debye)	Polaridad
CO ₂	0	Apolar
Cho ⁺	3.9287	Polar
Gli ⁻	3.9146	Polar

Ala ⁻	4.5764	Polar
Sar ⁻	6.8842	Polar
Phe ⁻	12.1496	Polar
Pro ⁻	8.1193	Polar

La polaridad de una molécula juega un papel clave para descifrar las interacciones con otras especies. Las interacciones de Van de Waals por fuerzas dipolo-dipolo ocurren entre moléculas polares mediante interacciones electrostáticas, entre un polo positivo y uno negativo⁶². Los puentes de hidrógeno son un ejemplo de estas interacciones electrostáticas. El catión colina y los iones aniónicos son especies polares, por lo que las interacciones que se presenten entre ellos se regirán por fuerzas dipolo-dipolo.

4.1.2.2.3. Mapas de potencial electrostático molecular



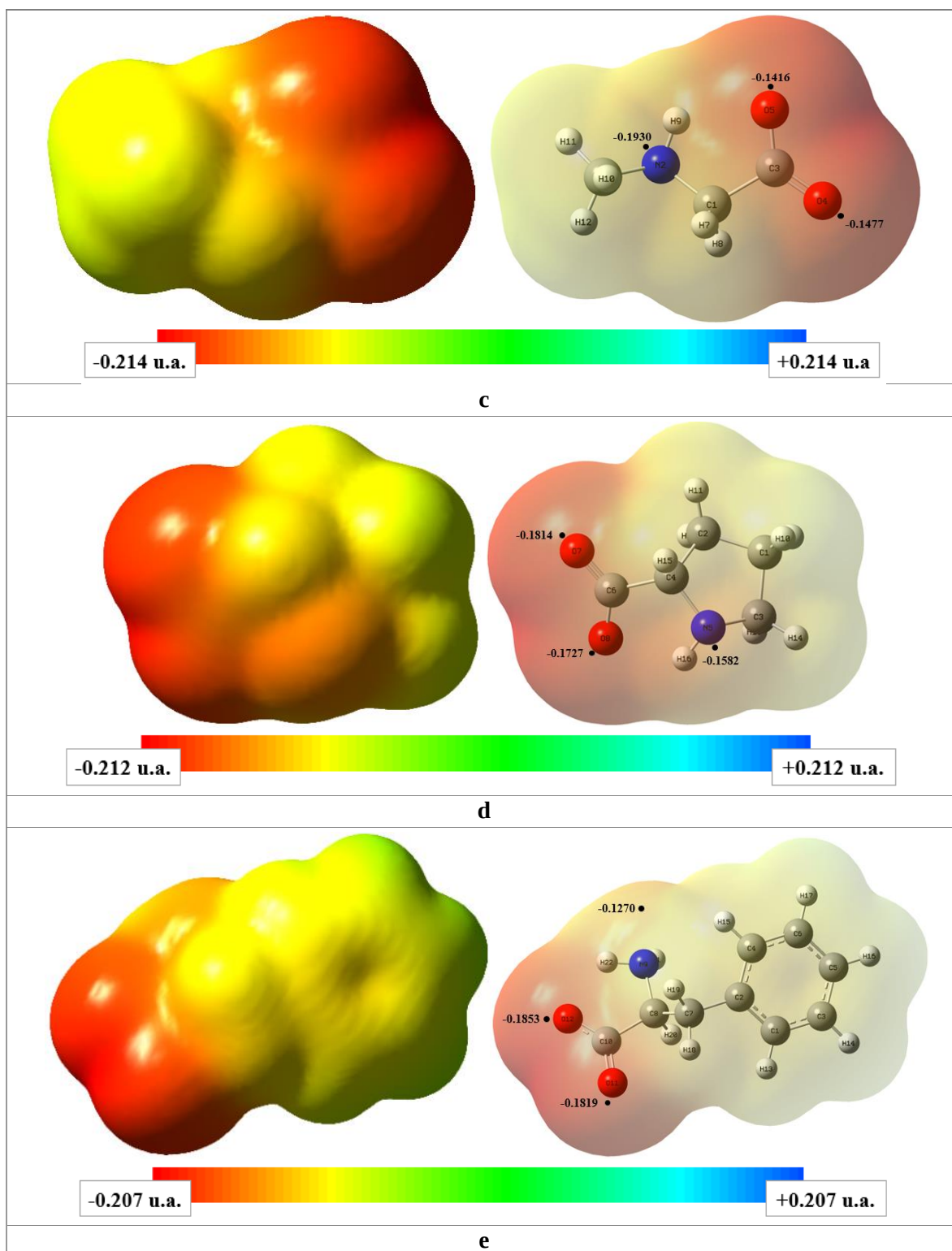
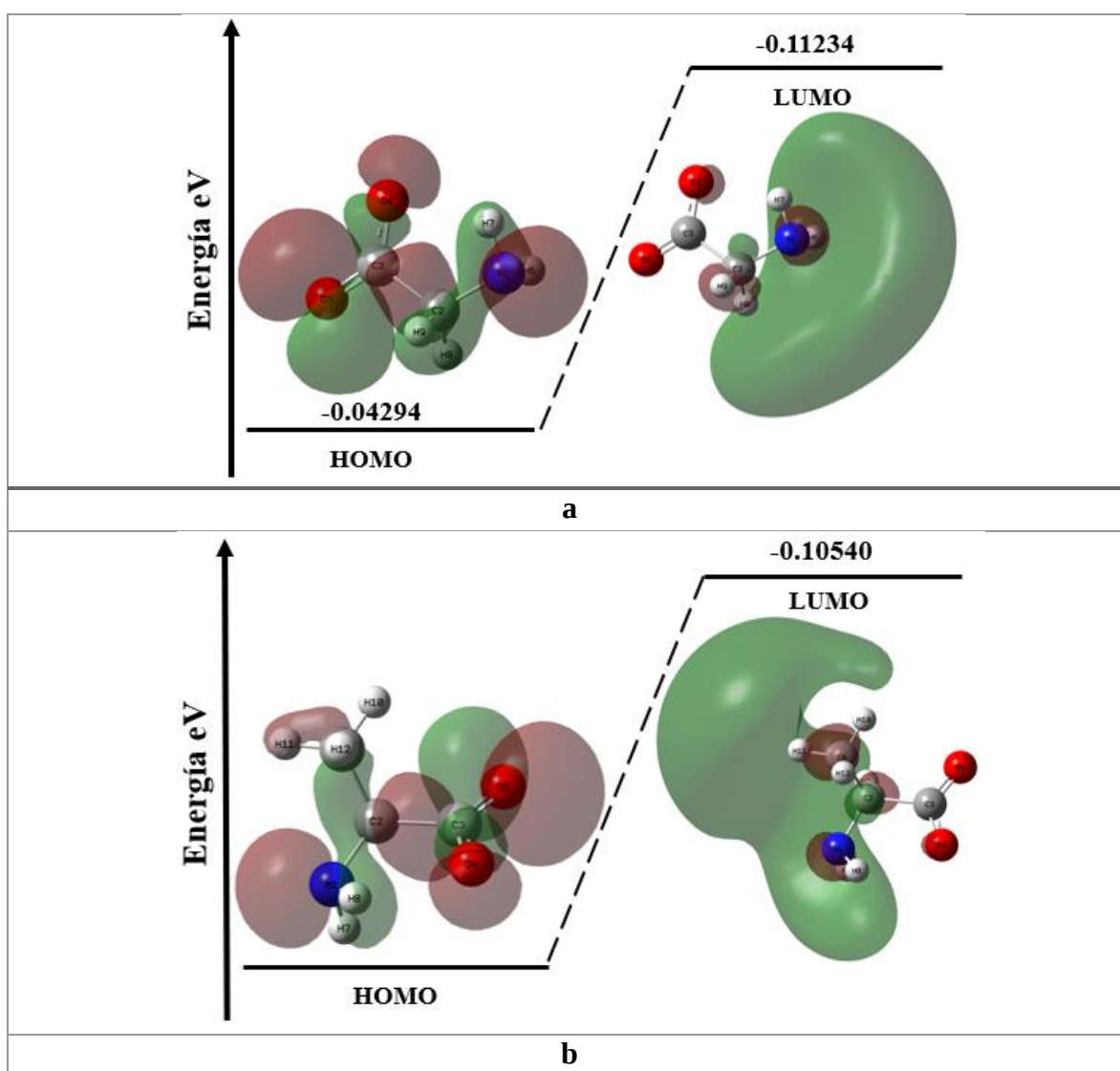


Figura 27. Mapas de potencial electrostático molecular. **a.** glicinato, **b.** alaninato, **c.** sarcosinato, **d.** prolinato, **e.** fenilalaninato

Los mapas MEP de la **Figura 27** para los aniones, muestran la mayor distribución de densidad electrónica en la región próxima a los oxígenos del grupo carboxi y con menor intensidad cerca al nitrógeno de la parte básica de los carboxilatos. Estas distribuciones de densidad electrónica resultan de la tendencia electronegativa presente en los átomos de oxígeno y nitrógeno, esta característica hace que los potenciales electrostáticos sean mínimos. Por tanto, se hace favorable la interacción con moléculas o iones con una tendencia electropositiva.

4.1.2.2.4. Orbitales moleculares frontera (FMO)



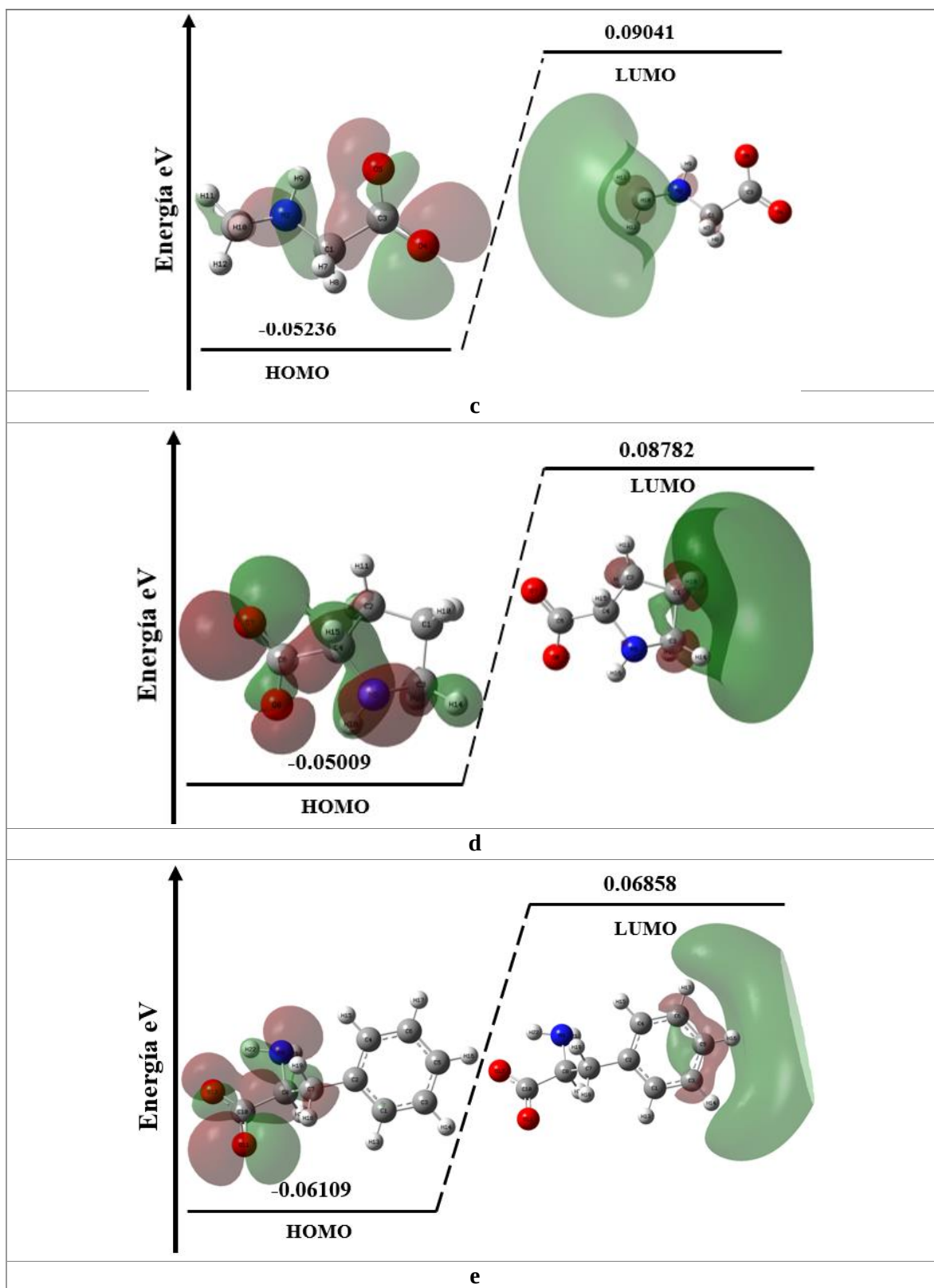


Figura 28. Orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO). *a.* glicinato, *b.* alaninato, *c.* sarcosinato, *d.* prolinato, *e.* fenilalaninato

Los orbitales más importantes son los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO. Estos orbitales determinan la forma en que la molécula interactúa con otras especies⁷⁴. La energía del orbital HOMO se distribuye en los iones debido a la presencia de regiones de abundancia de densidad electrónica próximas a los átomos de oxígeno y nitrógeno. Por otra parte, la energía del orbital LUMO se extiende en las regiones de menor densidad electrónica, siendo estas regiones las cadenas laterales (-R) específicas de cada carboxilato. Las energías de los orbitales moleculares frontera para la molécula de CO₂, catión colina y carboxilatos se resumen en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Valores Químico-cuánticos de las optimizaciones de los iones

Iones	Energía HOMO (eV)	Energía LUMO (eV)	Energía Gap ΔE_{L-H} (eV)
CO ₂	-0.38599	-0.0197	0.3662
Cho ⁺	-0.4329	-0.1543	0.2786
Gli ⁻	-0.0429	0.1123	0.1552
Ala ⁻	-0.0442	0.1054	0.1496
Sar ⁻	-0.0523	0.0904	0.1427
Phe ⁻	-0.0610	0.0685	0.1296
Pro ⁻	-0.0500	0.0878	0.1379

De los valores tabulados en la **Tabla 6**, se tiene el siguiente orden decreciente:

Energía Orbital HOMO [Gli⁻] > [Ala⁻] > [Pro⁻] > [Sar⁻] > [Phe⁻] > [Cho⁺]

Energía Orbital LUMO [Gli⁻] > [Ala⁻] > [Sar⁻] > [Pro⁻] > [Phe⁻] > [Cho⁺]

Energía de Gap ΔE_{L-H} [Cho⁺] > [Gli⁻] > [Ala⁻] > [Sar⁻] > [Pro⁻] > [Phe⁻]

La energía en FMO influye en el carácter nucleofílico o electrofílico del sistema. A una energía más alta en el orbital HOMO el compuesto presenta la característica de ceder electrones, por el contrario, un valor de energía bajo en el orbital LUMO le otorga la capacidad de aceptar electrones. Sin embargo, el valor de la energía Gap (ΔE_{L-H}) le atribuye la actividad de reacción, un valor menor de E_{Gap} la actividad de reacción incrementa³⁶.

En el análisis de los FMO de los iones, los aniones presentan valores mayores de energía en el orbital HOMO y LUMO por encima del valor presente en el catión colina. Esta característica hace favorable la formación de los LIs, y es que hipotéticamente se propone

que los aniones cederían electrones al catión colina que tendría la capacidad de aceptarlos. De igual manera, se presenta que, en el orbital LUMO de la colina, la energía es menor, además, la energía E_{Gap} es mayor, en comparación con los iones aniónicos. La propuesta hipotética resultante es que el catión colina no interactuaría con el CO_2 , por el contrario, los aniones tendrían el perfil energético adecuado para las posibles interacciones.

4.2. OPTIMIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Las estructuras más estables obtenidas de las optimizaciones para el catión y los aniones fueron elegidas como precursores en el diseño geométrico inicial de los LIs. Se ubicaron las regiones complementarias de densidad electrónica y seguidamente la estructura se optimizó empleando el método DFT en el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G(d, p).

Las interacciones presentes en la formación de los LIs son interacciones de tipo no enlazantes de hidrógeno, que se rigen por fuerzas dipolo-dipolo. Una interacción se considera óptima si la distancia de interacción cumple el criterio de van der Waals descrito en la **Ecuación 4**. Así mismo, en la literatura se establece que el ángulo formado entre los átomos involucrados en las interacciones de hidrógeno ($\text{X-H}\cdots\text{X}$) debe ser mayor de 90° ⁷⁵. La formación de los líquidos iónicos, se evaluó teniendo en cuenta los siguientes radios de van der Waals, para el átomo de hidrógeno de $1.0 \text{ \AA}$ (± 0.1)⁷⁶, para el oxígeno de $1.52 \text{ \AA}$ ⁷⁷ y para el nitrógeno de $1.55 \text{ \AA}$ ⁷⁸.

4.2.1. Energías de optimización de las estructuras de los líquidos iónicos

Teniendo en cuenta las regiones complementarias de densidades electrónicas de los mapas MEP se diseñó la estructura inicial de los LIs y seguidamente esta estructura se optimizó. En las **Figuras 43, 44, 45, 46 y 47 (Anexos)** se presentan los diagramas de optimización y en la **Tabla 7** se resumen los valores mínimos de energía resultantes en cada una de las optimizaciones.

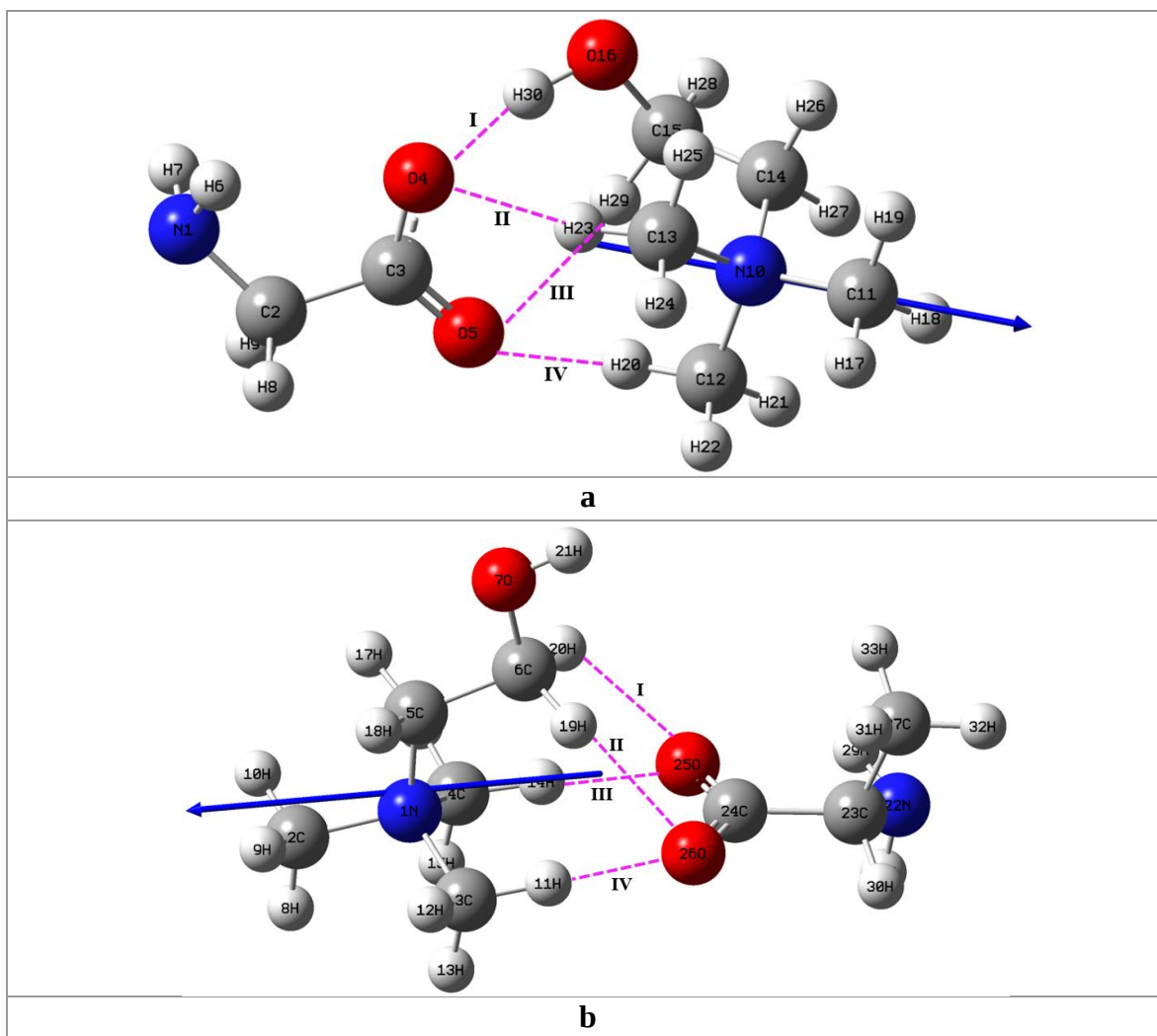
Tabla 7. Energías de optimización de los líquidos iónicos

Líquidos iónicos	Numero de optimizaciones	Energía mínima de optimización (kJ/mol)
Glicinato de colina	53	-2564.4707

Alaninato de colina	69	-2728.9488
Sarcosinato de colina	114	-2728.9482
Prolinato de colina	47	-3052.9502
Fenilalaninato de colina	72	-3695.9505

El número estructuras que se presentan en cada optimización depende de los grados de libertad de cada estructura. Los grados de libertad se asocian a las disposiciones geométricas que se pueden presentar en una molécula, ya sea debido a la capacidad de traslación (movimiento libre en el espacio), rotación (alrededor de su centro de masa) vibración (a medida que cambian las longitudes y los ángulos de sus enlaces)⁷².

4.2.2. Longitudes y ángulos de interacción en las estructuras optimizadas de los LI



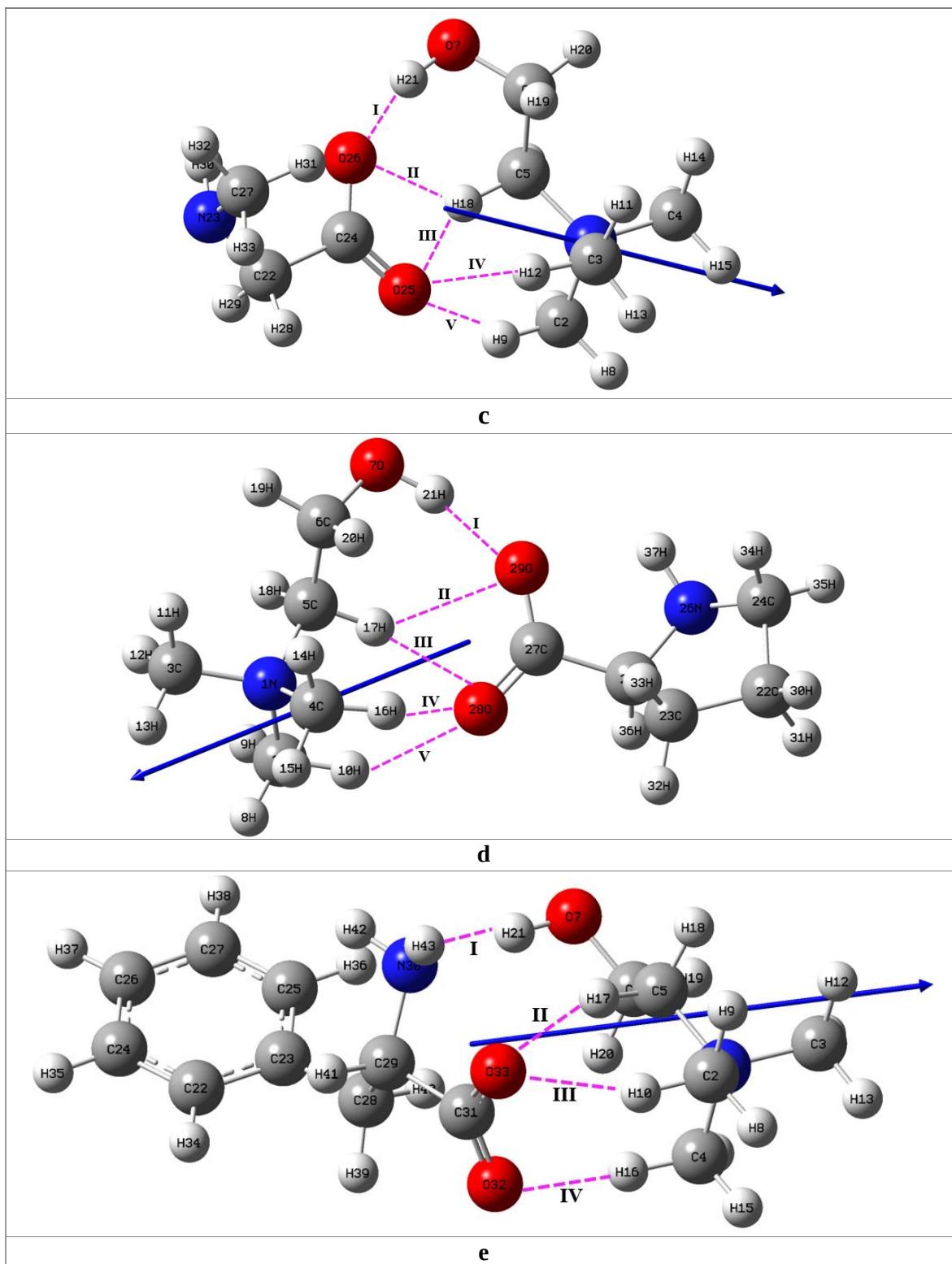


Figura 29. Interacciones no enlazantes de hidrógeno en los líquidos iónicos optimizados. **a.** glicinato de colina, **b.** alaninato de colina, **c.** sarcosinato de colina, **d.** prolinato de colina, **e.** fenilalaninato de colina.

En las estructuras optimizadas de los líquidos iónicos de la **Figura 29**, se presentan interacciones no enlazantes de hidrógeno con los átomos más electronegativos (oxígeno y nitrógeno). Las distancias y ángulos en las interacciones se resumen en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Parámetros estructurales en la optimización de los líquidos iónicos

Líquido iónico	N° interacción	Átomos	Longitud (Å)	Ángulo (X–H···X)
Glicinato de colina	I	H30···O4	1.6570	O16 – H30···O4 170.68°
	II	H23···O4	2.1831	C13 – H23···O4 169.95°
	III	H29···O5	2.3782	C15 – H29···O5 143.33°
	IV	H20···O5	1.9382	C12 – H20···O5 179.32°
Alaninato de colina	I	H20···O25	2.5185	C6 – H20···O25 124.46°
	II	H19···O26	2.3753	C6 – H19···O26 133.53°
	III	H14···O25	1.9050	C4 – H14···O25 178.92°
	IV	H11···O26	1.9103	C3 – H11···O26 179.39°
Sarcosinato de colina	I	H21···O26	1.7485	O7 – H21···O26 165.59°
	II	H18···O26	2.4637	C5 – H18···O26 130.89°
	III	H18···O25	2.1213	C5 – H18···O25 144.19°
	IV	H12···O25	2.0771	C3 – H12···O25 146.99°
	V	H9···O25	2.2984	C2 – H9···O25 139.80°
Prolinato de colina	I	H21···O29	1.7517	O7 – H21···O29 165.67°
	II	H17···O29	2.4644	C5 – H17···O29 131.11°
	III	H17···O28	2.1242	C5 – H17···O28 143.61°
	IV	H16···O28	2.0713	C4 – H16···O28 147.15°
	V	H10···O28	2.3060	C2 – H10···O28 139.51°
Fenilalaninato de colina	I	H21···N30	1.8683	O7 – H21···N30 173.94°
	II	H17···O33	2.0244	C5 – H33···O26 153.50°
	III	H10···O33	2.2515	C2 – H10···O33 144.12°
	IV	H16···O32	1.9808	C4 – H16···O32 166.91°

De los valores de la **Tabla 8**, se observa que cumplen el criterio de Van der Waals para interacciones no enlazantes O···H y N···H con valores de longitud menores a 2.52 Å y 2.55 Å respectivamente y ángulos de tipo X–H···X mayores a 90°. De acuerdo con literatura, esto

correspondería a la formación de interacciones de hidrógeno entre la colina y los diferentes aniones⁷⁵.

En las interacciones de hidrógeno, se encontró que En Los LIs $[\text{Gly}][\text{Cho}]^+$, $[\text{Ala}][\text{Cho}]^+$, $[\text{Phe}][\text{Cho}]^+$ se presentan 4 zonas de interacción de hidrógeno y los LIs $[\text{Sar}][\text{Cho}]^+$ y $[\text{Pro}][\text{Cho}]^+$ 5 zonas de interacción.

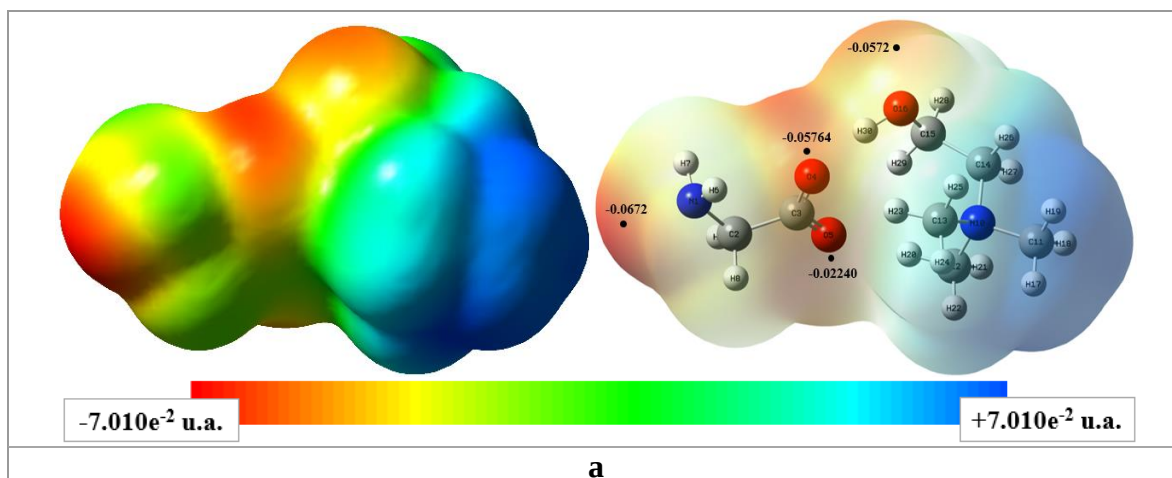
Los momentos dipolares de las estructuras optimizadas para los líquidos iónicos se representan con un vector azul y el valor de cada uno de ellos se resumen en la **Tabla 9**.

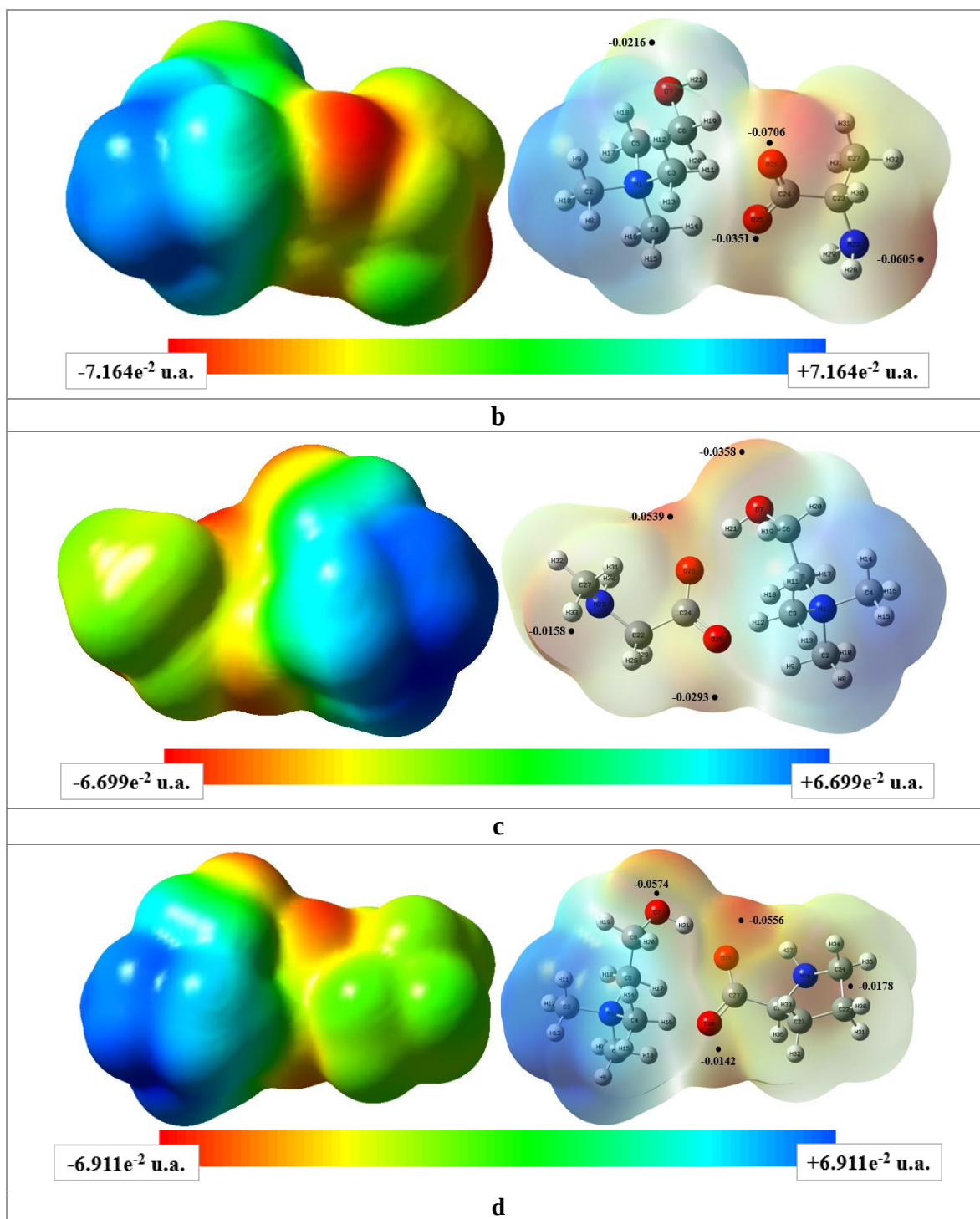
Tabla 9. Momentos dipolares obtenidos de las optimizaciones de los líquidos iónicos

Líquidos iónicos	Momento dipolar (Debye)	Polaridad
$[\text{Gly}][\text{Cho}]^+$	12.3143	Polar
$[\text{Ala}][\text{Cho}]^+$	11.6476	Polar
$[\text{Sar}][\text{Cho}]^+$	12.5831	Polar
$[\text{Pro}][\text{Cho}]^+$	12.6119	Polar
$[\text{Phe}][\text{Cho}]^+$	9.1645	Polar

Los 5 líquidos iónicos presentan la característica de ser compuestos polares. La interacción con una molécula de CO_2 se rige mediante fuerzas dipolo-dipolo inducido, este tipo interacciones ocurre entre moléculas polares y apolares. El dipolo de los LIs induce al dipolo del CO_2 , como resultado el dipolo inducido puede interactuar con otro dipolo mediante las fuerzas dipolo-dipolo⁶².

4.2.3. Mapas de potencial electrostático molecular





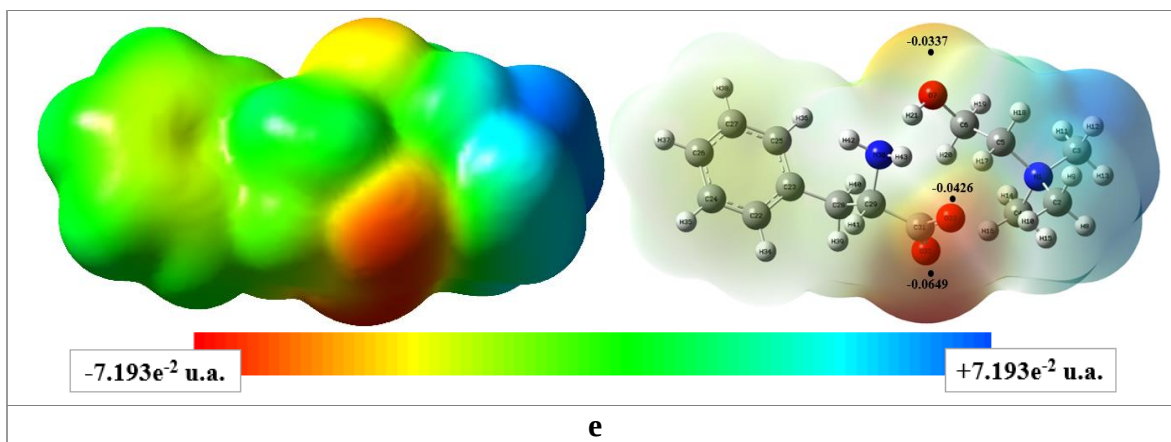
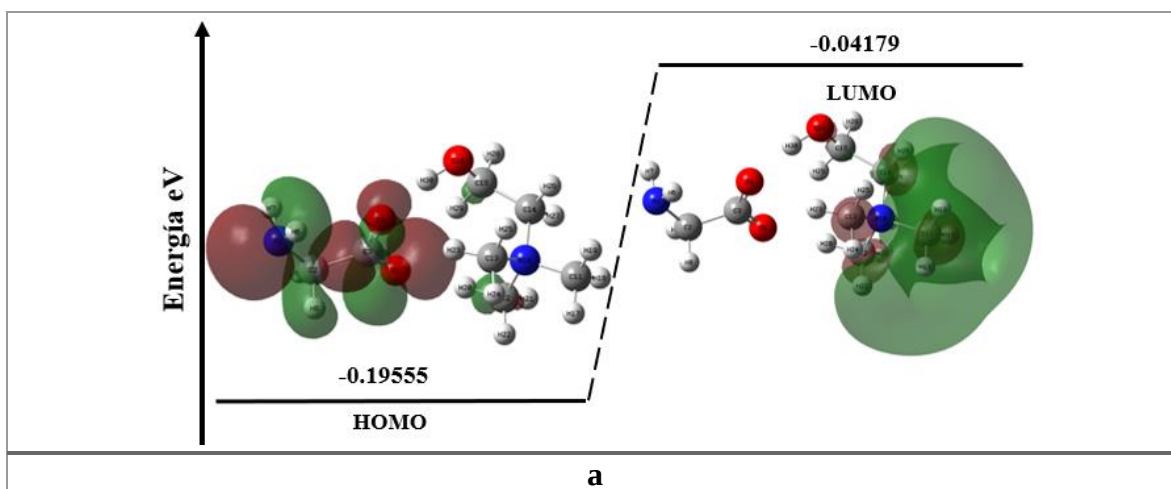


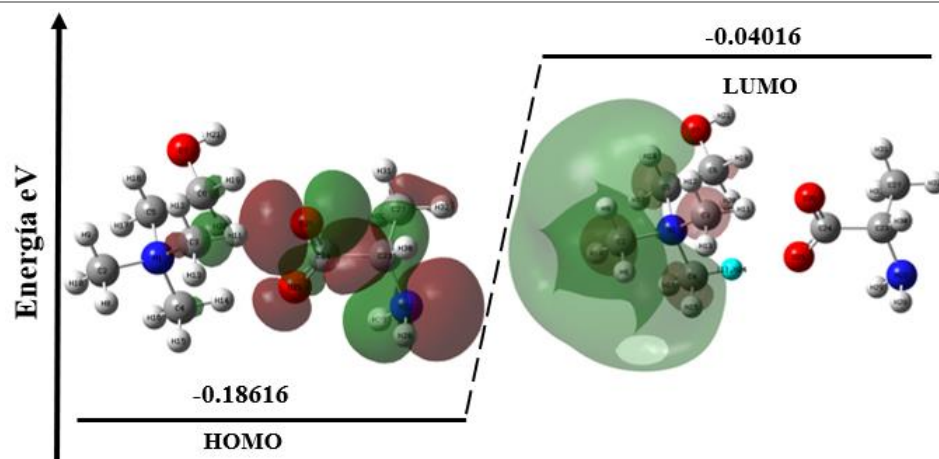
Figura 30. Mapas de potencial electrostático molecular de los líquidos iónicos. **a.** glicinato de colina, **b.** alaninato de colina, **c.** sarcosinato de colina, **d.** prolinato de colina, **e.** fenilalaninato de colina

Las interacciones no enlazantes de hidrógeno entre los pares iónicos, se presentaron entre el extremo positivo (colina) y negativo (aniones). En la **Figura 30**, los mapas MEP presentan 3 regiones de abundancia de densidad electrónica, los oxígenos y el nitrógeno del par aniónico. En los mapas MEP se pueden observar valores de potenciales electrostáticos en regiones próximas a los átomos.

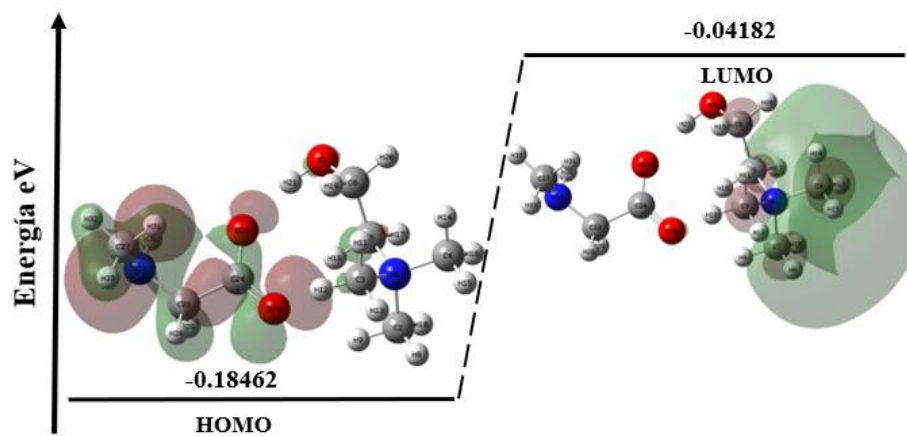
En los aniones de los LIs, los oxígenos y el nitrógeno presentan potenciales electrostáticos mínimos (abundancia de densidad electrónica). Así mismo, en la colina el oxígeno presenta un valor de potencial electrostático mínimo. El potencial electrostático máximo se presenta en el nitrógeno protonado y en los metilos (déficit de densidad electrónica).

4.2.4. Orbitales moleculares frontera (FMO)

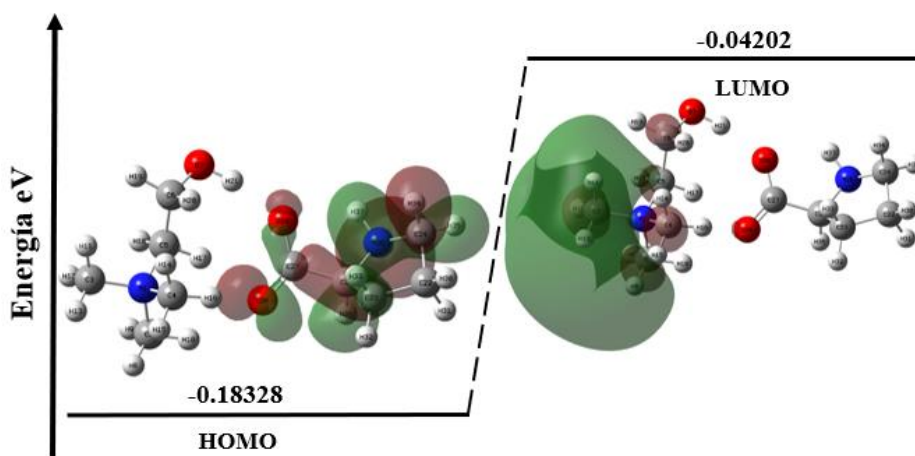




b



c



d

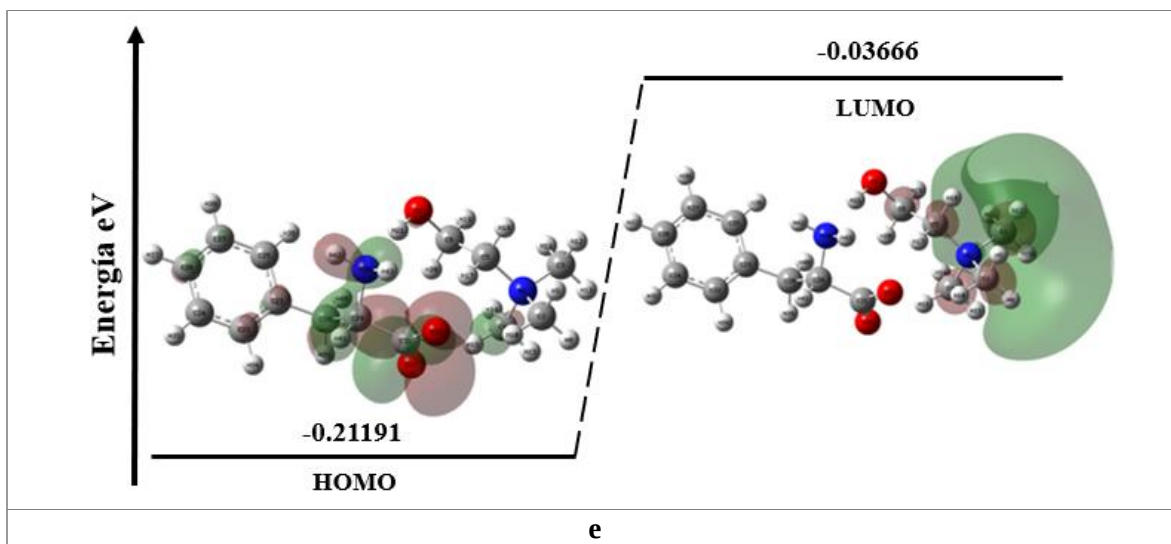


Figura 31. Orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) de los líquidos iónicos.
a. glicinato de colina, **b.** alaninato de colina, **c.** sarcosinato de colina, **d.** prolinato de colina, **e.** fenilalaninato de colina

En la **Figura 31**, se presentan los orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) para las estructuras optimizadas de los LIs. La energía del orbital HOMO se distribuye en los oxígenos y el nitrógeno del anión, estas regiones presentan un carácter nucleofílico cediendo densidad electrónica a una especie con carácter electrofílico. Por otra parte, la energía del orbital LUMO se distribuye de forma deslocalizada en los metilos de la colina, este orbital aporta el carácter electrofílico necesario para la interacción electrostática con una especie electronegativa al recibir electrones. En la **Tabla 10** se resumen las energías de los orbitales FMO de los 5 líquidos iónicos.

Tabla 10. Valores Químico-Cuánticos de las optimizaciones de los líquidos iónicos

LI	Energía Mínima de Optimización (kJ/mol)	Energía HOMO	Energía LUMO	Energía Gap ΔE_{L-H}
[Cho] ⁺ [Gli] ⁻	-2564.4707	-0.1955	-0.0417	0.1537
[Cho] ⁺ [Ala] ⁻	-2728.9488	-0.1861	-0.0401	0.1460
[Cho] ⁺ [Sar] ⁻	-2728.9482	-0.1846	-0.0418	0.1428
[Cho] ⁺ [Phe] ⁻	-3052.9502	-0.1832	-0.0420	0.1412
[Cho] ⁺ [Pro] ⁻	-3695.9505	-0.2119	-0.0366	0.1752

De los datos tabulados en la **Tabla 10** se presenta el siguiente orden decreciente de energías.

Energía Orbital HOMO ([Cho]⁺[Pro]⁻) > ([Cho]⁺[Sar]⁻) > ([Cho]⁺[Ala]⁻) > ([Cho]⁺[Gli]⁻) > ([Cho]⁺[Phe]⁻)

Energía Orbital LUMO ([Cho]⁺[Phe]⁻) > ([Cho]⁺[Ala]⁻) > ([Cho]⁺[Gli]⁻) > ([Cho]⁺[Sar]⁻) > ([Cho]⁺[Pro]⁻)

Energía Gap ΔE_{L-H} ([Cho]⁺[Phe]⁻) > ([Cho]⁺[Gli]⁻) > ([Cho]⁺[Ala]⁻) > ([Cho]⁺[Sar]⁻) > ([Cho]⁺[Pro]⁻)

El prolinato de colina presenta los mejores valores energéticos para la interacción con una especie electrofílica. La energía del orbital HOMO presenta el valor mayor de la serie de líquidos iónicos analizados, esta energía le confiere el carácter nucleofílico para interactuar con el CO₂. Así mismo, el prolinato de colina presenta el valor menor de energía Gap, del cual se podría estimar que sería el líquido iónico con una mejor actividad de reacción.

4.3. OPTIMIZACIÓN COMPLEJO [LI+ CO₂]

A partir de las siguientes características: los mapas MEP, FMO de los LIs (**29, 30, 31, 32 y 33**) y del CO₂, se evaluó la interacción presente entre una molécula de CO₂ y cada LI. Los mapas MEP de la **Figura 30** permiten elucidar las regiones nucleofílicas de los LIs que favorecerán la interacción con la región electrofílica del CO₂.

Para el diseño inicial del complejo [LI+CO₂], una molécula de CO₂ se ubicó en la proximidad de las regiones nucleofílicas. La estructura resultante inicial se optimizó empleando el método DFT en el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G(d, p).

Las estructuras de menor energía obtenidas de las optimizaciones de los líquidos iónicos y de la molécula de CO₂ se emplearon como base de cálculo para determinar las energías de interacción de los complejos.

4.3.1. Interacción del CO₂ en el nitrógeno nucleofílico de los líquidos iónicos

4.3.1.1. Diagramas de optimización de los complejos [LI+CO₂]

En las **Figuras 48, 49, 50, 51 y 52** se observan los diagramas de optimización vs energía, en los complejos [LI+CO₂] en el sitio de interacción de nitrógeno. En la **Tabla 11** se presentan las energías mínimas de optimización para cada complejo.

Tabla 11. Energías de optimización de los complejos [LI+CO₂], en el nitrógeno nucleofílico

Complejo	Energía Mínima de Optimización (kJ/mol)
[Cho] ⁺ [Gli] ⁻ + CO ₂	-3353.7919
[Cho] ⁺ [Ala] ⁻ + CO ₂	-3518.2681
[Cho] ⁺ [Sar] ⁻ + CO ₂	-3518.2667
[Cho] ⁺ [Phe] ⁻ + CO ₂	-4485.248
[Cho] ⁺ [Pro] ⁻ + CO ₂	-3842.2729

La optimización de los complejos [LI+CO₂], busca la estabilidad de la estructura por energía mínima de optimización. El número de optimizaciones de cada complejo dependerá de los grados de libertad presentes en cada estructura, ya sea por traslación, rotación o vibración. La optimización busca disminuir la energía de la estructura inicial hasta un valor mínimo de energía. En el proceso de optimización se puede observar algunos valores dispersos de energía que se deben al reacomodo de la estructura. Las energías de las estructuras optimizadas más estables para cada complejo [LI+CO₂] en el sitio activo del nitrógeno se emplearon para calcular la energía de interacción entre una molécula de dióxido de carbono y el líquido iónico correspondiente, teniendo en cuenta la **Ecuación 3**, los datos obtenidos para estas interacciones se presentan en la **Tabla 12**.

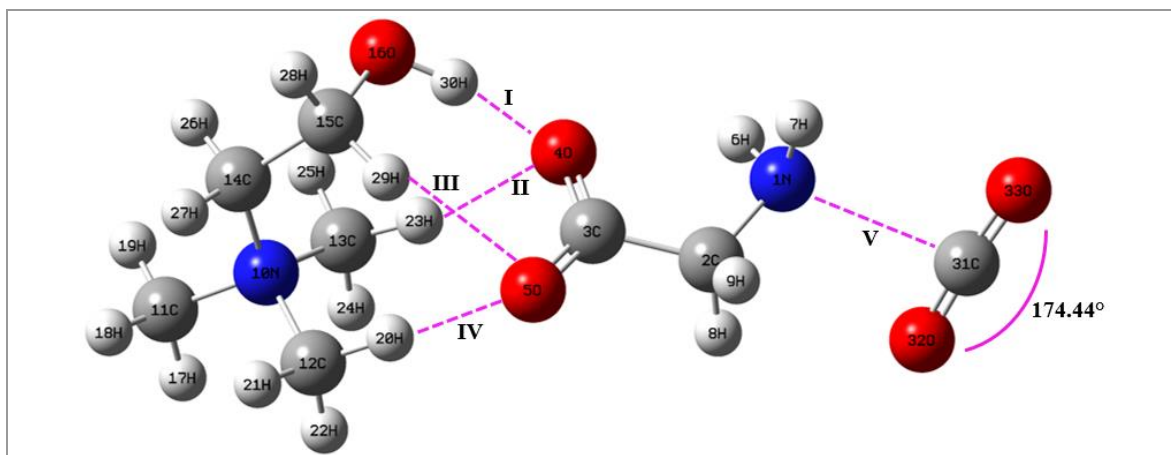
Tabla 12. Energías de interacción, molécula de CO₂ en el nitrógeno nucleofílico de los LIs

	Energía Mínima de Optimización (kJ/mol)				E. interacción (kJ/mol)
	Complejo	Anión	Catión	CO ₂	
[Cho] ⁺ [Gli] ⁻ + CO ₂	-3353.7919	-1188.1554	-1375.6251	-789.2986	-0.7125
[Cho] ⁺ [Ala] ⁻ + CO ₂	-3518.2681	-1353.7000	-1375.6251	-789.2986	-0.6442
[Cho] ⁺ [Sar] ⁻ + CO ₂	-3518.2667	-1352.6488	-1375.6251	-789.2986	-0.6940
[Cho] ⁺ [Phe] ⁻ + CO ₂	-4485.248	-2319.6728	-1375.6251	-789.2986	-0.6519
[Cho] ⁺ [Pro] ⁻ + CO ₂	-3842.2729	-1676.6564	-1375.6251	-789.2986	-0.6925

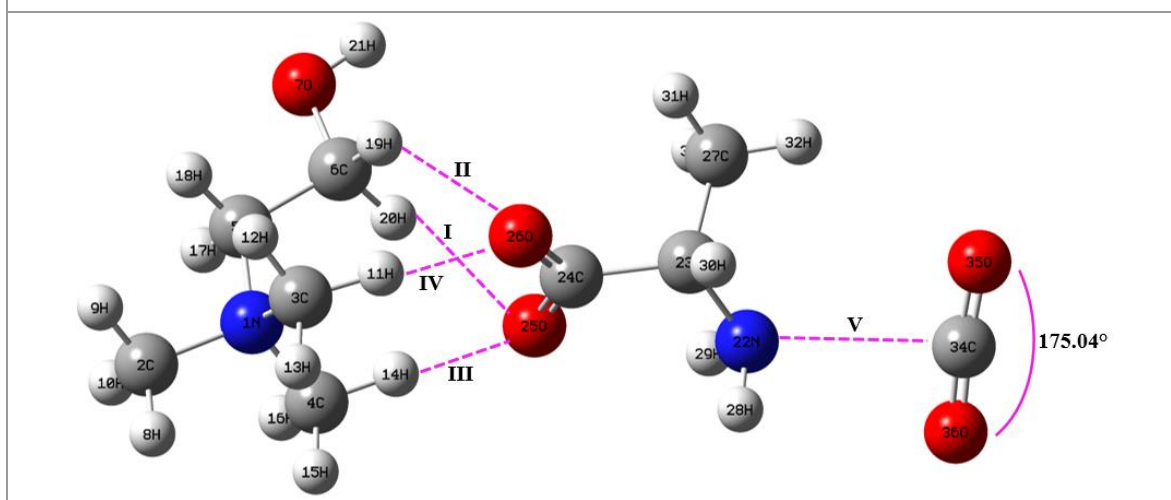
Los valores bajo en las energías de interacción obtenidas, favorecen la reacción de adición del CO₂, según estos datos la reactividad en la interacción de los líquidos iónicos con el CO₂ es de: ([Cho]⁺[Gli]⁻ + CO₂) > ([Cho]⁺[Sar]⁻ + CO₂) > ([Cho]⁺[Pro]⁻ + CO₂) > ([Cho]⁺[Phe]⁻ + CO₂) > ([Cho]⁺[Ala]⁻ + CO₂). El Glicinato de Colina sobresale por encima de los 4 líquidos iónicos restantes.

Como se mencionó anteriormente, los aniones presentan la mejor capacidad de interacción con el CO₂, por encima del catión colina, el orden de reacción observado según el análisis de FMO destaca que el Glicinato presenta la mejor capacidad de interacción con una molécula de CO₂, y esta hipótesis se ratifica mediante las energías de interacción. Pero, del análisis de FMO de los líquidos iónicos, se observó que el prolinato de colina sería el líquido iónico con las mejores características energéticas de interacción. Teniendo en cuenta las tendencias antes mencionadas, se puede deducir que la presencia de la colina desfavorece o favorece la capacidad de interacción de los LIs según corresponda.

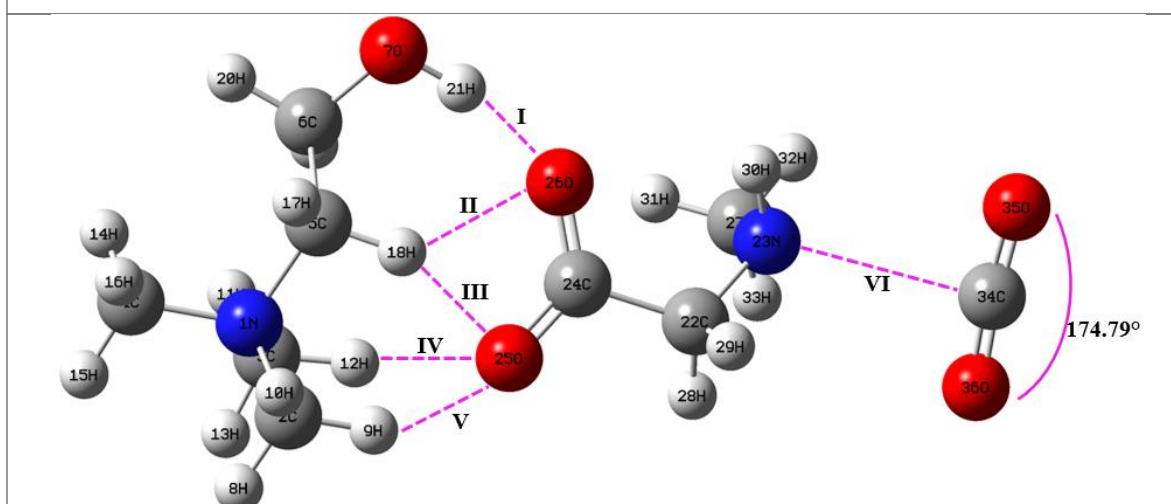
4.3.1.2. Longitudes y ángulos de interacción con el nitrógeno del LI en las estructuras optimizadas de los complejos [LI+CO₂]



a



b



c

interacciones de hidrógeno, destacando la interacción H21...N30 con una longitud de 1.8683 Å. Esta interacción en el complejo fenilalaninato de colina + CO₂ aumenta a 2.8683 Å y sobrepasa el límite de 2.55 Å, por lo tanto, esta interacción no es óptima y se suprime del resto. Esto se debe a la presencia de la molécula de CO₂ que se encuentra ubicada en la proximidad del nitrógeno N30.

La interacción de los LIs con una molécula de CO₂ se presenta entre el sitio nucleofílico de nitrógeno de los LIs con el electrofílico del CO₂, esta interacción es de tipo N...C, y la distancia límite según el criterio de van der Waals es de 3.25 Å. En la **Tabla 13** se resumen las distancias de interacción de los complejos de la **Figura 32**.

Tabla 13. Longitudes y ángulos en las interacciones de los complejos [LI+CO₂] en el nitrógeno nucleofílico de los LIs

Complejo	N° interacción	Longitud (Å)		Ángulo (X-H...X)		Ángulo O=C=O
Glicinato de colina + CO ₂	I	H30...O4	1.6652	O16 – H30...O4	170.20°	Inicial 180° Final 174.44°
	II	H23...O4	2.1913	C13 – H23...O4	170.09°	
	III	H29...O5	2.3728	C15 – H29...O5	143.91°	
	IV	H20...O5	1.9475	C12 – H20...O5	170.35°	
	V	N1...C31	2.8122	C2 – N1...C31	113.98°	
Alaninato de colina + CO ₂	I	H20...O25	2.4210	C6 – H20...O25	131.95°	Inicial 180° Final 175.04°
	II	H19...O26	2.4890	C6 – H19...O26	125.96°	
	III	H14...O25	1.9225	C4 – H14...O25	179.61°	
	IV	H11...O26	1.9050	C3 – H11...O26	178.14°	
	V	N22...C34	2.8767	C23 – N22...C34	127.49°	
Sarcosinato de colina + CO ₂	I	H21...O26	1.7512	O7 – H21...O26	165.80°	Inicial 180° Final 174.79°
	II	H18...O26	2.4795	C5 – H18...O26	130.66°	
	III	H18...O25	2.1195	C5 – H18...O25	144.30°	
	IV	H12...O25	2.0845	C3 – H12...O25	146.97°	
	V	H9...O25	2.3099	C2 – H9...O25	139.62°	
	VI	N23...C34	2.8510	C22 – N23...C34	112.86°	
	I	H21...O29	1.7585	O7 – H21...O29	165.68°	Inicial

Prolinato de colina + CO ₂	II	H17...O29	2.4601	C5 – H17...O29	131.58°	180°
	III	H17...O28	2.1468	C5 – H17...O28	142.16°	Final
	IV	H16...O28	2.0740	C4 – H16...O28	147.05°	174.00°
	V	H10...O28	2.3026	C2 – H10...O28	139.63°	
	VI	N26...C38	2.7375	C24 – N26...C38	111.72°	
Fenilalaninato de colina + CO ₂	I	H17...O33	2.0957	C5 – H17...O33	157.72°	Inicial
	II	H10...O33	2.1139	C2 – H10...O33	150.31°	180°
	III	H16...O32	1.9387	C4 – H16...O32	164.10°	Final
	IV	N30...C44	2.8161	C29 – N30...C44	118.49°	172.92°

Las distancias de interacción entre el nitrógeno nucleofílico del líquido iónico y el carbono electrofílico de la molécula de CO₂ se aproximan al valor reportado de 2.8122Å (*Ma et al.* 2021) en la interacción N...C entre LIs y CO₂⁶⁹ y presentan valores que se ajustan al criterio de van der Waals de la **Ecuación 4** de 3.25Å. Así mismo, la molécula de CO₂ presenta un cambio en su ángulo inicial de 180°, se observa una reducción del ángulo inicial hasta un valor característico para cada complejo, siendo valores que se acercan al ángulo reportado de 175.8° de la molécula de CO₂ en estado de transición, en la interacción con LIs diamino proticos⁶⁹. Este cambio en el ángulo del CO₂ posiblemente se debe a la influencia del nitrógeno nucleofílico. Como resultado la molécula de CO₂ ahora presente un momento dipolar diferente de 0, ratificando lo nombrado anteriormente, para la interacción entre el CO₂ y los LIs con fuerzas de tipo dipolo-dipolo inducido.

4.3.2. Interacción del CO₂ en el oxígeno nucleofílico de los líquidos iónicos

4.3.2.1. Diagramas de optimización

En la **Figura 36** se presentan los diagramas de las optimizaciones de los complejos [LI+CO₂] en el oxígeno nucleofílico. Los valores mínimos de energía de optimización se resumen en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Energías de optimización de los complejos [LI+CO₂], en el oxígeno nucleofílico

Complejo	Energía Mínima de Optimización (kJ/mol)
[Cho] ⁺ [Gli] ⁻ + CO ₂	-3353.7970

$[\text{Cho}]^+[\text{Ala}]^- + \text{CO}_2$	-3518.2762
$[\text{Cho}]^+[\text{Sar}]^- + \text{CO}_2$	-3518.2723
$[\text{Cho}]^+[\text{Phe}]^- + \text{CO}_2$	-4485.2788

En los diagramas energéticos de optimización el número de optimizaciones aumenta según los grados de libertad de la estructura (traslación, rotación o vibración) hasta obtener un valor mínimo de energía que le otorgará la estabilidad energética. En los complejos $[\text{LI}+\text{CO}_2]$ en la tendencia de los datos de energía de optimización no se observa la presencia de puntos con una alta diferencia energética dispersos en los diagramas.

Las energías de las estructuras optimizadas más estables para cada complejo $[\text{LI}+\text{CO}_2]$ se emplearon para calcular la energía de interacción entre una molécula de dióxido de carbono y el líquido iónico correspondiente, teniendo en cuenta la **Ecuación 3**. Los valores de energías de interacción calculadas se resumen en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Energías de interacción, molécula de CO_2 en el oxígeno nucleofílico de los LIs

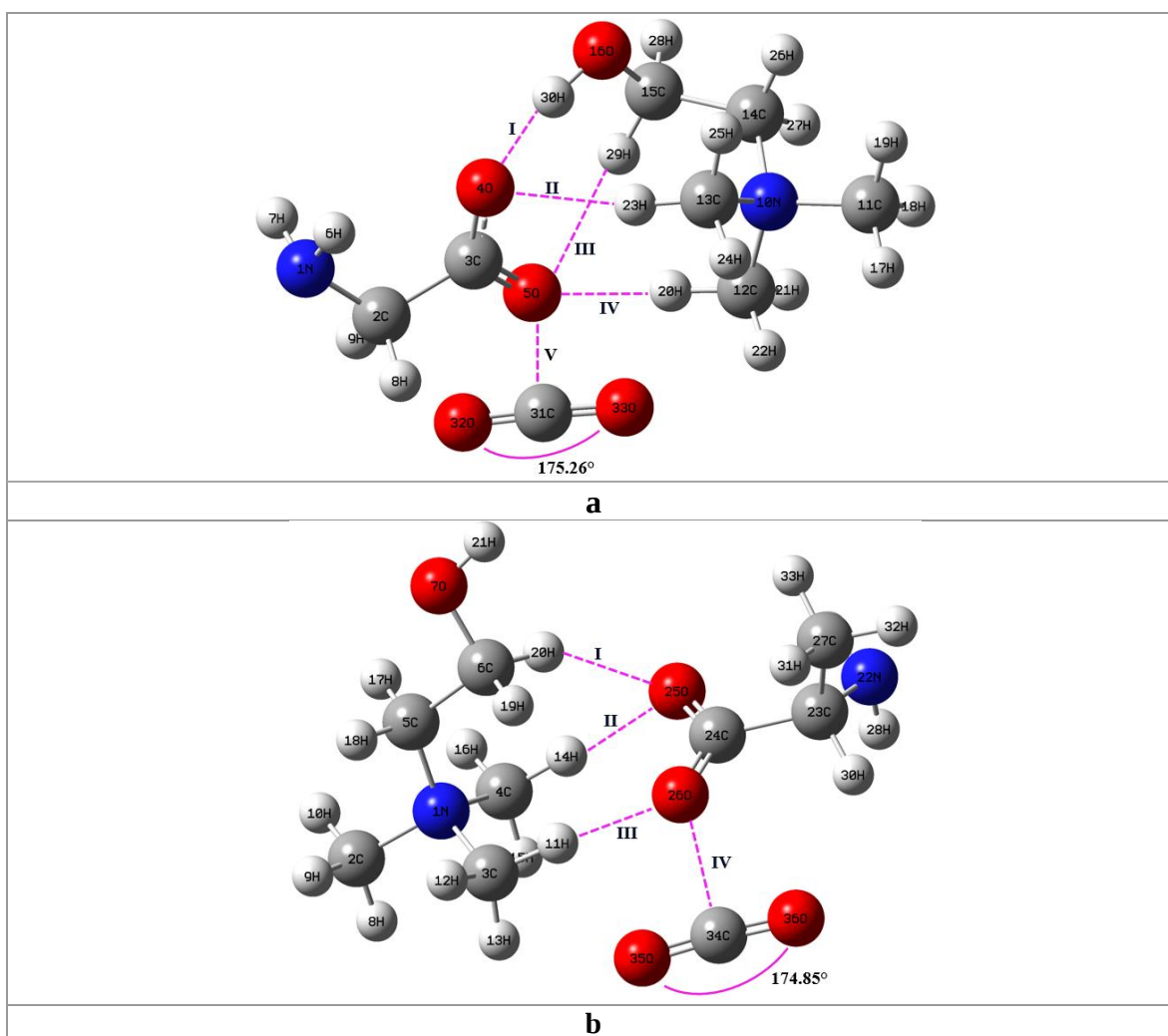
	Energía Mínima de Optimización (kJ/mol)				E. interacción (kJ/mol)
	Complejo	Anión	Catión	CO_2	
$[\text{Cho}]^+[\text{Gli}]^- + \text{CO}_2$	-3353.7970	-1188.1554	-1375.6251	-789.2986	-0.7177
$[\text{Cho}]^+[\text{Ala}]^- + \text{CO}_2$	-3518.2762	-1353.7000	-1375.6251	-789.2986	-0.6522
$[\text{Cho}]^+[\text{Sar}]^- + \text{CO}_2$	-3518.2723	-1352.6488	-1375.6251	-789.2986	-0.6996
$[\text{Cho}]^+[\text{Phe}]^- + \text{CO}_2$	-4485.2788	-2319.6728	-1375.6251	-789.2986	-0.6822

Los valores bajos de energía favorecen la reacción de adicción de CO_2 , se evaluaron 5 LIs, pero la optimización del complejo Prolinato de Colina con una molécula de CO_2 no termino correctamente, teniendo en cuenta las energías de interacción obtenidas se tiene un orden decreciente de reacción: $([\text{Cho}]^+[\text{Gli}]^- + \text{CO}_2) > ([\text{Cho}]^+[\text{Sar}]^- + \text{CO}_2) > ([\text{Cho}]^+[\text{Phe}]^- + \text{CO}_2) > ([\text{Cho}]^+[\text{Ala}]^- + \text{CO}_2)$, destacando que se presenta una similitud del orden de reacción de los LIs evaluados en el nitrógeno nucleofílico de la **Tabla 12**.

En el análisis de los FMO para los iones, se destaca que el anión Glicinato presenta las mejores características energéticas de interacción con el CO_2 . El análisis en los líquidos

iónicos muestra el mejor perfil del prolinato de colina. Pero, las energías de interacción en los complejos, posiciona al glicinato de colina como el líquido iónico óptimo para la interacción con el CO₂, de esta manera, se puede decir que el catión colina favorece y desfavorece a las interacciones del dióxido de carbono en los diferentes líquidos iónicos.

4.3.2.2. Longitudes y ángulos de interacción en las estructuras optimizadas de los complejos [LI+CO₂] en el oxígeno nucleofílico



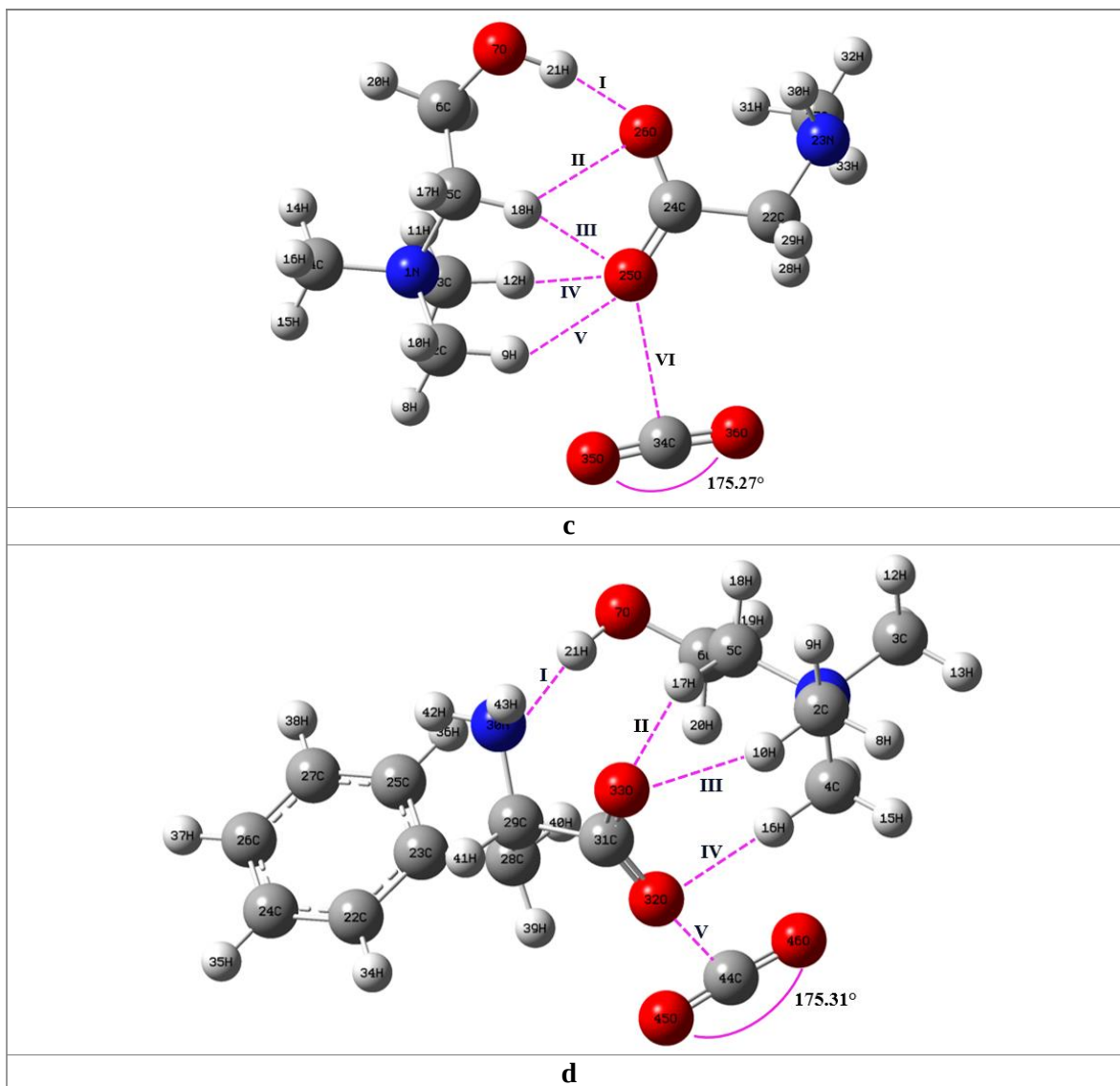


Figura 33. Posibles interacciones en los complejos $[LI+CO_2]$, sitio del oxígeno. **a.** glicinato de colina + CO_2 , **b.** alaninato de colina + CO_2 , **c.** sarcosinato de colina + CO_2 , **d.** prolinato de colina + CO_2 , **e.** fenilalaninato de colina + CO_2

En la **Figura 33**, se presentan las estructuras de los complejos $[LI+CO_2]$ optimizados. Las interacciones de hidrógeno para la formación de los LIs correspondientes que se encuentran resumidas en la **Tabla 8**, se conservan en para 3 de 4 complejos, aunque se presentan variaciones en las longitudes, pero sus valores aún se encuentran en el rango establecido por el criterio de van der Waals de 2.52 Å para interacciones $H\cdots O$ y 2.55 Å para $H\cdots N$. En la **Figura 29.b** se puede observar 4 interacciones de hidrógeno en el alaninato de colina. La interacción $H19\cdots O26$ en la estructura optimizada del alaninato de colina presentó una

distancia de 2.3753 Å, esta interacción en el complejo alaninato de colina + CO₂ aumenta a 2.8642 Å y sobrepasa el límite de 2.52 Å, siendo una interacción no óptima y se suprime del resto de interacciones.

La interacción de la región nucleofílica de oxígeno de los LIs con la región electrofílica de la molécula de CO₂, es de tipo O...C y la distancia límite según el criterio de van der Waals es de 3.22 Å. En la **Tabla 16** se resumen las distancias de interacción de los complejos de la **Figura 33**.

Tabla 16. Longitudes y ángulos en las interacciones de los complejos [LI+CO₂], sitio del oxígeno

Complejo	Nº interacción	Longitud (Å)		Ángulo (X-H...X)		Ángulo O=C=O
Glicinato de colina + CO ₂	I	H30...O4	1.6643	O16 – H30...O4	170.54°	Inicial 180° Final 175.26°
	II	H23...O4	2.2139	C13 – H23...O4	169.59°	
	III	H29...O5	2.4019	C15 – H29...O5	143.97°	
	IV	H20...O5	1.9761	C12 – H20...O5	171.09°	
	V	O5...C31	2.7095	C3 – O5...C31	140.80°	
Alaninato de colina + CO ₂	I	H20...O25	2.2248	C6 – H19...O26	150.30°	Inicial 180° Final 174.85°
	II	H14...O25	1.9609	C4 – H14...O25	178.91°	
	III	H11...O26	1.9328	C4 – H14...O25	173.81°	
	IV	O26...C34	2.6970	C24 – O26...C34	142.78°	
Sarcosinato de colina + CO ₂	I	H21...O26	1.7553	O7 – H21...O26	163.62°	Inicial 180° Final 175.27°
	II	H18...O26	2.4161	C5 – H18...O26	130.85°	
	III	H18...O25	2.2092	C5 – H18...O25	146.31°	
	IV	H12...O25	2.0961	C3 – H12...O25	151.53°	
	V	H9...O25	2.4720	C2 – H9...O25	138.76°	
	VI	O25...C34	2.7709	C24 – O25...C34	133.96°	
Fenilalaninato de colina + CO ₂	I	H21...N30	1.8577	O7 – H21...N30	174.08°	Inicial 180° Final 175.31°
	II	H17...O33	2.0403	C5 – H17...O33	154.71°	
	III	H10...O33	2.3069	C2 – H10...O33	143.91°	
	IV	H16...O32	2.0632	C4 – H16...O32	170.36°	
	V	O32...C44	2.8171	C29 – N30...C44	103.86°	

Las distancias de interacción entre el oxígeno nucleofílico de los líquidos iónicos y el carbono electrofílico de la molécula de CO₂ se aproximan a los datos repostados de 2.692Å (*Ma et al.*

2021) en la interacción O $\cdots$ C entre LI y CO₂⁶⁹. Así mismo, estas longitudes presentan valores que se ajustan al criterio de van der Waals de la **Ecuación 4** de 3.25Å. Además, la molécula de CO₂ presenta un cambio en su ángulo inicial de 180° con variaciones características para cada complejo, las cuales se acercan al ángulo reportado de 175.8° para la molécula de CO₂ en estado de transición en la interacción con LI diamino proticos⁶⁹. Este cambio en el ángulo del CO₂ posiblemente se debe a la influencia del oxígeno nucleofílico, y como resultado la molécula de CO₂ presenta un momento dipolar diferente de 0, lo cual evidencia la interacción entre el CO₂ y los LIs con fuerzas de tipo dipolo-dipolo inducido.

CONCLUSIONES

1. Del estudio de la interacción del CO_2 en líquidos iónicos de carboxilato de colina, las características energéticas y estructurales del glicinato de colina lo sitúan como el líquido que presenta la mejor interacción con el CO_2 .
2. El glicinato de colina fue el líquido iónico que presentó la mejor interacción con la molécula de CO_2 , tanto en el nitrógeno nucleofílico como en el oxígeno nucleofílico, al obtener los valores menores de energía de interacción de -0.7125kJ/mol y -0.7177kJ/mol respectivamente.
3. El análisis de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de los aniones mostró que el ion glicinato presenta el valor de energía mayor, este hecho le otorga la capacidad de ser el ion con un mejor perfil nucleofílico capaz de donar electrones para la interacción con el CO_2 .
4. Los parámetros estructurales como longitudes, ángulos de enlace e interacción fueron un punto clave en la evaluación de las interacciones dipolo-dipolo en los pares iónicos y en las interacciones dipolo-dipolo inducido con la molécula de CO_2 . Se observó que la influencia de estas regiones nucleofílicas influye en la deformación del ángulo de la molécula de CO_2 que pasa de ser una molécula apolar a presentar un momento dipolar diferente de 0.

RECOMENDACIONES

1. Como paso a seguir, se recomienda evaluar los parámetros termodinámicos de manera computacional de la interacción de CO₂ u otros gases de efecto invernadero en líquidos iónicos derivados de aminoácidos
2. Así mismo, evaluar 2 pares electrónicos de interacción de 2 moléculas de CO₂, ya que mediante este estudio se observó una buena capacidad de interacción en 2 sitios nucleofílicos de los líquidos iónicos.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Shahbazi, H.; Abolmaali, A. M.; Alizadeh, H.; Salavati, H.; Zokaei, H.; Zandavi, R.; Torbatian, S.; Yazgi, D.; Hosseini, V. An Emission Inventory Update for Tehran: The Difference between Air Pollution and Greenhouse Gas Source Contributions. *Atmos. Res.* **2022**, 275. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2022.106240>.
- (2) Sanchez-Peinado, W. D.; Amado-González, E.; Fuentes-Ordóñez, E. G. Technical-Economic Analysis of [Bmim][BF₄] for the Post-Combustion CO₂ Capture at “ Termocentro ” Thermoelectric Plant , Colombia. **2020**, 25 (December), 54–78.
- (3) Bocchini, S.; Castro, C.; Cocuzza, M.; Ferrero, S.; Latini, G.; Martis, A.; Pirri, F.; Scaltrito, L.; Rocca, V.; Verga, F.; Viberti, D. The Virtuous CO₂ Circle or the Three Cs : Capture , Cache , and Convert. **2017**, 2017.
- (4) Anderson, K. E.; Mielke, S. L.; Siepmann, J. I.; Truhlar, D. G. Bond Angle Distributions of Carbon Dioxide in the Gas , Supercritical , and Solid Phases †. *Phys. Chem.* **2009**, 113, 2053–2059. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp808711y>.
- (5) Dong, K.; Dong, X.; Jiang, Q.; Zhao, J. Assessing Energy Resilience and Its Greenhouse Effect: A Global Perspective. *Energy Econ.* **2017**, 104 (0140–9883), 105659. <https://doi.org/10.1016/J.ENERCO.2021.105659>.
- (6) Latini, G.; Signorile, M.; Rosso, F.; Fin, A.; Bordiga, S.; Bocchini, S.; Giordani, S.; Pirri, F.; Crocell, V. Efficient and Reversible CO₂ Capture in Bio-Based Ionic Liquids Solutions. *J. CO₂ Util.* **2022**, 55 (October 2021), 101815. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101815>.
- (7) Ukaogo, P. O.; Ewuzie, U.; Onwuka, C. V. 21. *Environmental Pollution: Causes, Effects, and the Remedies*; INC, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8>.
- (8) Yamaka, W.; Phadkantha, R.; Rakpho, P. Economic and Energy Impacts on Greenhouse Gas Emissions: A Case Study of China and the USA. *Energy Reports* **2021**, 7, 240–247. <https://doi.org/10.1016/J.EGYR.2021.06.040>.

- (9) Global, T.; Cycle, C. *Anthropogenic Alterations to the Global Carbon Cycle and Climate Change*, Chapter 11.; Elsevier Inc. All rights reserved, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820244-9.00011-1>.
- (10) Lacis, A. A. Atmospheric CO₂: Principal Control Knob Governing Earth's Temperature. *Sci. AAAS* **2013**, 356 (2010), 356–359. <https://doi.org/10.1126/science.1190653>.
- (11) Treut, L.; Somerville, R.; Cubasch, U.; Ding, Y.; Mauritzen, C.; Mokssit, A.; Peterson, T.; Prather, M.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K. B.; Tignor, M.; Kingdom, U. Historical Overview of Climate Change Science. *Cambridge Univ. Press. Cambridge, United Kingdom New York, NY, USA* **2007**.
- (12) Voz de América - Redacción. Los gases de efecto invernadero vuelven a batir un récord <https://www.vozdeamerica.com/a/cambio-climatico-gases-efecto-invernadero-baten-recordf/3049879.html>.
- (13) Lai, X.; Gu, H.; Chen, Q.; Tang, X.; Zhou, Y.; Gao, F.; Han, X.; Guo, Y.; Bhagat, R.; Zheng, Y. Investigating Greenhouse Gas Emissions and Environmental Impacts from the Production of Lithium-Ion Batteries in China. *J. Clean. Prod.* **2022**, 372. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.133756>.
- (14) Chemical Society. La curva de Keeling www.acs.org/landmarks.
- (15) Jensen, M. P.; Allen, C. D.; Eguchi, T.; Hilton, W. A.; Hof, C. A. M.; Dutton, P. H. Environmental Warming and Feminization of One of the Largest Sea Turtle Populations in the World. *Curr. Biol.* **2018**, 28 (1), 154-159.e4. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.11.057>.
- (16) Bindoff, N.L., W.W.L. Cheung, J.G. Kairo, J. Arístegui, V.A. Guinder, R. Hallberg, N. Hilmi, N. Jiao, M.S. Karim, L. Levin, S. O'Donoghue, S.R. Purca Cuicapusa, B. Rinkevich, T. Suga, A. Tagliabue, and P. W. Changing Ocean, Marine Ecosystems, and Dependent Communities. In: IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Ni. *Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA*. 2019, pp 447–587.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1017/9781009157964.007>.

- (17) Oppenheimer, M., B.C. Glavovic , J. Hinkel, R. van de Wal, A.K. Magnan, A. Abd-Elgawad, R. Cai, M. Cifuentes-Jara, R.M. DeConto, T. Ghosh, J. Hay, F. Isla, B. Marzeion, B. Meyssignac, and Z. S. Sea Level Rise and Implications for Low-Lying Islands, Coasts and Communities. In: IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, . *Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA*. 2019, pp 321–445. <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/9781009157964.006>.
- (18) Velicogna, I.; Mohajerani, Y.; Geruo, A.; Landerer, F.; Noel, B.; Rignot, E.; Sutterley, T.; Den, M. Van; Wessem, J. M. Van; Wiese, D. Continuity of Ice Sheet Mass Loss in Greenland and Antarctica from the GRACE and GRACE Follow-On Missions . *Am. Geophys. Union* **2020**, 1–16. <https://doi.org/10.1029/2020GL087291>.
- (19) Vadikkeetil, Y.; Subramaniam, Y.; Murugan, R.; Ananthapadmanabhan, P. V.; Mostaghimi, J.; Pershin, L.; Batiot-Dupeyrat, C.; Kobayashi, Y. Plasma Assisted Decomposition and Reforming of Greenhouse Gases: A Review of Current Status and Emerging Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, 161. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112343>.
- (20) Mitchell, R. B. I NTERNATIONAL E NVIRONMENTAL A GREEMENTS : A Survey of Their Features , Formation , and Effects. *Mahidol Univ.* **2003**. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.28.050302.105603>.
- (21) NATIONS, U. UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE UNITED NATIONS. In *UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE*; 1992; pp 1–33.
- (22) Gao, Y.; Gao, X.; Zhang, X. The 2 ° C Global Temperature Target and the Evolution of the Long-Term Goal of Addressing Climate Change — From the United Nations Framework Convention on Climate Change to the Paris Agreement. *Engineering* **2017**, 3 (2), 272–278. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.01.022>.
- (23) Diana Ivanova, M. B. Implications of Shrinking Household Sizes for Meeting the 1.5

- °C Climate Targets. *Ecol. Econ.* **2022**, 202 (0921–8009).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2022.107590>.
- (24) Zhou, Y. M.; Feng, Y. S. The Strategy and Technology Selection for Non-CO₂ Greenhouse Gas Emission Control. *Adv. Clim. Chang. Res.* **2014**, 5 (1), 28–33.
<https://doi.org/10.3724/SP.J.1248.2014.028>.
- (25) Weng, Y.; Xue, M.; Cui, X.; Li, X.; Key, S.; Pollution, P. IPTC-19173-MS Methane Emissions in China ' s Oil and Gas Production : Impacts and Control Measures Introduction. *Int. Pet. Technol. Conf.* **2019**, No. IPTC-19173-MS.
- (26) Wilbanks, T. J.; Kates, R. W. Global Change in Local Places: How Scale Matters. *Clim. Change* **1999**, 43 (3), 601–628. <https://doi.org/10.1023/A:1005418924748>.
- (27) Karakurt, I.; Aydin, G.; Aydiner, K. Sources and Mitigation of Methane Emissions by Sectors : A Critical Review. *Renew. Energy* **2012**, 39 (1), 40–48.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.09.006>.
- (28) Graziosi, F.; Arduini, J.; Furlani, F.; Giostra, U.; Cristofanelli, P.; Fang, X.; Schmidbauer, N.; Vollmer, M. K.; Young, D.; Maione, M. European Emissions of the Powerful Greenhouse Gases Hydro Fl Uorocarbons Inferred from Atmospheric Measurements and Their Comparison with Annual National Reports to UNFCCC. *Atmos. Environ.* **2017**, 158, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.029>.
- (29) Tsai, W.; Chen, H.; Hsien, W. A Review of Uses , Environmental Hazards and Recovery / Recycle Technologies of Perfluorocarbons (PFCs) Emissions from the Semiconductor Manufacturing Processes. **2002**, 15, 65–75.
- (30) Parthiban, A.; Ashwin, A.; Gopal, R.; Siwayanan, P.; Chew, W. Disposal Methods , Health Effects and Emission Regulations for Sulfur Hexafluoride and Its by-Products. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 417 (May), 126107.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126107>.
- (31) Weiss, R. F.; Mu, J.; Salameh, P. K.; Harth, C. M. Nitrogen Trifluoride in the Global Atmosphere. **2008**, 35 (October), 1–3. <https://doi.org/10.1029/2008GL035913>.
- (32) Ptak, S.; Zarski, A.; Kapusniak, J. The Importance of Ionic Liquids in the Modification

- of Starch and Processing of Starch-Based Materials. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (20), 1–19. <https://doi.org/10.3390/MA13204479>.
- (33) Herrmann, S.; Streb, C. New Synthetic Routes to Polyoxometalate Containing Ionic Liquids: An Investigation of Their Properties. *New Synth. Routes to Polyoxometalate Contain. Ion. Liq. An Investig. their Prop.* **2015**, 1–122. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-08796-8>.
- (34) Rhodes, C. J. Progress in Science Current Commentary Ionic Liquids and Green Futures. *Sci. Prog.* **2011**, *94*, 211–219. <https://doi.org/10.3184/003685011X13051285144048>.
- (35) Shukla, S. K.; Khokarale, S. G.; Bui, T. Q.; Mikkola, J. P. T. Ionic Liquids: Potential Materials for Carbon Dioxide Capture and Utilization. *Front. Mater.* **2019**, *6* (2296–8016), 6–42. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00042>.
- (36) Wang, B.; Zhu, M.; Liu, M.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Ma, J. Design of Novel Dual Functional Ionic Liquids and DFT Study on Their CO₂ Absorption Mechanism. *J. Mol. Liq.* **2022**, *366*, 120340. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.120340>.
- (37) Huang, Z.; Karami, D.; Mahinpey, N.; Tn, A. B. Chemical Engineering Research and Design Study on the Efficiency of Multiple Amino Groups in Ionic Liquids on Their Sorbents Performance for Low-Temperature CO₂ Capture. *Chem. Eng. Res. Des.* **2021**, *167*, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.01.016>.
- (38) Lavanya, R.; Srinivasadesikan, V.; Lin, M.; Padmini, V. Development of an Optical Biosensor for the Determination of Choline in Human Biofluids. *J. Mol. Struct.* **2023**, *1280* (0022–2860), 135040. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2023.135040>.
- (39) Verma, C.; Obot, I. B.; Bahadur, I.; Sherif, E. M.; Ebenso, E. E. Choline Based Ionic Liquids as Sustainable Corrosion Inhibitors on Mild Steel Surface in Acidic Medium: Gravimetric, Electrochemical, Surface Morphology, DFT and Monte Carlo Simulation Studies. *Appl. Surf. Sci.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.035>.
- (40) Latini, G.; Signorile, M.; Rosso, F.; Fin, A.; Bordiga, S.; Bocchini, S.; Giordani, S.;

- Pirri, F.; Crocell, V. Efficient and Reversible CO₂ Capture in Bio-Based Ionic Liquids Solutions. **2022**, 55 (July 2021). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101815>.
- (41) Noorani, N.; Mehrdad, A.; Ahadzadeh, I. CO₂ Absorption in Amino Acid-Based Ionic Liquids: Experimental and Theoretical Studies. *Fluid Phase Equilib.* **2021**, 547, 113185. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113185>.
- (42) Ramondo, F.; Muzio, S. Di. Reaction Mechanism of CO₂ with Choline-Amino Acid Ionic Liquids: A Computational Study. *Entropy* **2022**, 24, 1–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/e24111572>.
- (43) Mammino, L. Computational Chemistry and Green Chemistry: Familiarizing Chemistry Students with the Modes and Benefits of Promising Synergies. *Sustain. Chem. Pharm.* **2022**, 29, 100743–100750. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100743>.
- (44) He, L.; Bai, L.; Dionysiou, D. D.; Wei, Z.; Spinney, R.; Chu, C.; Lin, Z.; Xiao, R. Applications of Computational Chemistry, Artificial Intelligence, and Machine Learning in Aquatic Chemistry Research. *Chem. Eng. J.* **2021**, 426 (May), 131810. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131810>.
- (45) Lusk, M. T.; Mattsson, A. E.; Editors, G. High-Performance Computing for Materials Design to Advance Energy Science. **2011**, 36 (March), 169–174. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.30>.
- (46) Slater, J. C. *A Simplification of the Hartree-Fock Method*; 1935; Vol. 376.
- (47) Geerlings, P.; Proft, F. De; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Phys.* **2003**, 103, 1793–1873. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>.
- (48) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *Chem. Phys.* **1996**, 0 (96), 12974–12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>.
- (49) Tirado-rives, J.; Jorgensen, W. L. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules. *theory Comput.* **2008**, 4, 297–306. <https://doi.org/10.1021/ct700248k>.

- (50) Dunning, T. H.; Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations . I . The Atoms Boron through Neon and Hydrogen Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations . I . The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *Chem. Phys.* **1989**, *1007*, 90. <https://doi.org/10.1063/1.456153>.
- (51) Piela, L. *Chapter 3. Chasing the Correlation Dragon: Density Functional Theory (DFT)*, Ideas of Q.; Piela, L., Ed.; Ideas of Quantum Chemistry, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-44-464248-6.00011-9>.
- (52) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A.; Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Selfconsistent Molecular Orbital Methods . XX . A Basis Set for Correlated Wave Functions Self-Consistent Molecular Orbital Methods . XX . A Basis Set for Correlated Wave Functions. *Chem. Phys.* **1980**, 650. <https://doi.org/10.1063/1.438955>.
- (53) Cao, B.; Du, J.; Liu, S.; Zhu, X.; Sun, X. Carbon Dioxide Capture by Amino-Functionalized Ionic Liquids : DFT Based Theoretical Analysis Substantiated by FT-IR Investigation †. *RSC Adv.* **2016**, 6, 10462–10470. <https://doi.org/10.1039/C5RA23959A>.
- (54) Hyuk-Yong Kwon, Zachary Morrow, C. T. Kelley, and E. J. Interpolation Methods for Molecular Potential Energy Surface Construction. *J. Phys. Chem. A* **2021**, 9725–9735. <https://doi.org/DOI: 10.1021/acs.jpca.1c06812>.
- (55) Guevara, D. L. ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES ENTRE LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE IMIDAZOLIO Y PIRIDINIO Y COMPUESTOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS, Universidad Veracruzana, 2016.
- (56) Fernández Vega, L., Ruidiaz Buelvas, M. A., Pérez Hincapié, L., & Pérez-Gamboa, A. Propiedades Estructurales, Espectroscópicas y Ópticas de 4-(6- (Dimetilamino) Benzo [d] Tiazol-2-Il) Benzonitrilo Como Modelo de Sistema D-E-A Por Métodos Computacionales, Universidad Autónoma del Caribe, 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.15665/rp.v16i1.1548>.
- (57) Iniesta Chavez, V. Estudio Computacional de Las Interacciones No Covalentes de

Purinas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2020.

- (58) Jincheng Yu, Neil Qiang Su, and W. Y. Describing Chemical Reactivity with Frontier Molecular Orbitals. *JACS Au* **2022**, 2, 1383–1394. [https://doi.org/DOI: 10.1021/jacsau.2c00085](https://doi.org/DOI:10.1021/jacsau.2c00085).
- (59) Morco, R. P.; Musa, A. Y.; Wren, J. C. The Molecular Structures and the Relationships between the Calculated Molecular and Observed Bulk Phase Properties of Phosphonium-Based Ionic Liquids. *Solid State Ionics* **2014**, 258, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.02.004>.
- (60) Wang, B.; Zhu, M.; Liu, M.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Ma, J. Design of Novel Dual Functional Ionic Liquids and DFT Study on Their CO₂ Absorption Mechanism. *J. Mol. Liq.* **2022**, 366, 120340. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.120340>.
- (61) Hadjittofis, E.; Das, S. C.; Zhang, G. G. Z.; Heng, J. Y. Y. Chapter 8. Interfacial Phenomena. In *Developing Solid Oral Dosage Forms*; Elsevier Inc., 2017; pp 225–252. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802447-8.00008-X>.
- (62) J.H. Adair, E. Suvaci, J. S. Surface and Colloid Chemistry. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier; 2001; pp 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01622-3>.
- (63) Lü, R.; Wang, S.; Lu, Y. 1-Propyl-4 , 5-Dibromo-3-Methylimidazolium Bromide. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 505 (4–6), 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.027>.
- (64) Abelian, A.; Dybek, M.; Wallach, J.; Gaye, B.; Adejare, A. Pharmaceutical Chemistry. *Remington: The Science and Practice of Pharmacy*. 2021, pp 105–128. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820007-0.00006-4>.
- (65) Jesus, G. A. “ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE LOS FUNCIONALES MINNESOTA EN LOS SISTEMAS MOLECULARES ORGÁNICOS CT-7 (C₃₃H₃₁IN₂O₂), CT-500 (C₄₃H₅₉IN₂O₄) y CT-525(C₄₀H₄₁IN₂O₂) PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES, CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS DEPARTAMENTO DE

ESTUDIOS DE POSGRADO, 2013.

- (66) A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. W. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Phys.* **1988**, 899–926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>.
- (67) Gaussian.com. Using GaussView 6 <https://gaussian.com/gv6main/>.
- (68) John Pople. Gaussian. Ciencias de la computación y robótica: Pittsburgh, Pensilvania 1970. <https://doi.org/doi:10.1002/jcc.20049>.
- (69) Ma, J.; Wang, Y.; Yang, X.; Zhu, M.; Wang, B. DFT Study on the Chemical Absorption Mechanism of CO₂ in Diamino Protic Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem.* **2021**, 125, 1416–1428. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08500>.
- (70) Calcara, M.; Caricaterra, M. CO₂ Dipole Moment: A Simple Model and Its Implications for CO₂-Rock Interactions. *Minerals* **2023**, 13, 81. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/min13010087>.
- (71) Santra, M.; Kunzru, D.; Rabari, D. A Stability Analysis of Choline Chloride: Urea Deep Eutectic Solvent Using Density Functional Theory. *Comput. Theor. Chem.* **2022**, 1217 (October), 113921. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113921>.
- (72) Ochterski, J. W.; Ph, D. *Thermochemistry in Gaussian*; 2022.
- (73) Armakovic, S.; Armakovic, S. J.; Alsenoy, C. Van; Anto, P. L. Spectroscopic Investigations, DFT Calculations, Molecular Docking and MD Simulations of 3-[(4-Carboxyphenyl) Carbamoyl]-4-Hydroxy-2-Oxo-1,2-Dihydroxy Quinoline-6-Carboxylic Acid. *J. Mol. Struct.* **2022**, 1264, 133315. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133315>.
- (74) M. Sucheta, A.G. Pramod, Mohamed Zikriya, K. Mohammed Salma, N. Venugopal, R. Chaithra, D. Harshitha, S. Amudan, C.G. Renuka, S. M. Frontier Molecular Orbital, Molecular Structure and Thermal Properties of 2,4,6,8-Tetramethyl-2,3,6,7-Tetrahydro-s-Indacene-1,5-Dione Using DFT Calculation. *Mater. Today Proceedings*, **2022**, 62, 5241–5244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.215>.

- (75) Glu, C. À.; Zhang, Y.; Chen, X.; Wang, H.; Diao, K.; Chen, J. Journal of Molecular Structure : THEOCHEM DFT Study on the Structure and Cation – Anion Interaction of Amino Acid Ionic Liquid. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, 952 (1–3), 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.03.033>.
- (76) Mandal, P. K.; Arunan, E. Hydrogen Bond Radii for the Hydrogen Waals Radius of Hydrogen. *Chem. Phys.* **2014**, 3880 (2001), 9–12. <https://doi.org/10.1063/1.1343905>.
- (77) M. Tredwell, V. G. Fluorine in Medicinal Chemistry: Importance of Chirality. In *Comprehensive Chirality*; ScienceDirect, 2012; pp 70–85. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095167-6.00106-3>.
- (78) Murray, J. S.; Politzer, P. *Molecular Surfaces , van Der Waals Radii and Electrostatic Potentials in Relation to Noncovalent Interactions **; 2009; Vol. 82.