

**EVALUACIÓN DE LA CAPTURA DE GASES
HIDROFLUOROCARBONADOS R-32, R-125, R-134a EN LIQUIDOS
IONICOS FLUORADOS MEDIANTE METODOS COMPUTACIONALES**

WILSON FABIAN RAMIREZ MORENO



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PAMPLONA, COLOMBIA
2022**

**EVALUACIÓN DE LA CAPTURA DE GASES
HIDROFLUOROCARBONADOS R-32, R-125, R-134a EN LIQUIDOS
IONICOS FLUORADOS MEDIANTE METODOS COMPUTACIONALES**

WILSON FABIAN RAMIREZ MORENO

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

Tutores

ELISEO AMADO GONZALEZ

Químico, MSc., PhD.
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

LEONARDO STEYMAN REYES FERNÁNDEZ

Químico
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PAMPLONA, COLOMBIA
2022**

DEDICATORIA

Este trabajo de grado se realizó con la ayuda de Dios, y mis amados padres Luis Alfonso Ramírez y María Yolanda Moreno quienes, con su amor, paciencia, esfuerzo y apoyo incondicional, me permitieron cumplir esta meta, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer a las adversidades porque Dios está conmigo siempre.

Quiero agradecer a mis hermanos Milena, Oscar y Yetsi por su cariño, durante todo este proceso, gracias por estar conmigo en todo momento. A mis abuelos por siempre esperar de mí lo mejor, a toda mi familia porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hicieron de mí una mejor persona, siempre me acompañan en todos mis sueños y metas. A mis profesores y compañeros de carrera que siempre han estado brindándome su conocimiento y apoyo en esta ardua tarea, que es la investigación.

Quiero también dedicar este trabajo de grado a todas las personas que me han dado ánimo, fortaleza y apoyo cuando más los necesito, por extender su mano en momentos difíciles y por el amor brindado cada día, para cumplir esta meta. ¡Muchas gracias!

AGRADECIMIENTOS

Mi profundo agradecimiento a todo el personal del semillero de investigación IBEAR, por confiar en mí, abrirme las puertas y permitirme realizar todo el proceso investigativo dentro de su laboratorio.

De igual manera, mis agradecimientos a la Universidad de Pamplona, a toda la Facultad de Ciencias Básicas, a mi director de tesis el Dr. Eliseo Amado González y mi cotutor, el Qco. Leonardo Steyman Reyes, que, durante todo este proceso, fueron quienes me orientaron y dirigieron, con sus conocimientos, enseñanzas y colaboración permitieron el desarrollo de este trabajo.

Finalmente quiero expresar mi más grande y sincero agradecimiento a mis profesores, que con sus enseñanzas y valiosos conocimientos hicieron que pueda crecer día a día como profesional, gracias a cada uno de ustedes por su paciencia, dedicación, apoyo incondicional y amistad.

1. TABLA DE CONTENIDO

Dedicatoria	4
Agradecimientos	5
Lista de Tablas	8
Lista de Figuras	10
Lista de Abreviaturas	13
Resumen	15
Abstract.....	16
2. Introducción	17
3. Marco Referencial.....	20
3.1 Los Gases de Efecto Invernadero (GEI).....	20
3.2 HFCs(F-gases)	20
3.2.1 Tipos de HFCs(F-Gases)	22
3.3 Problemáticas de las Emisiones de Gases Fluorados	24
3.4 Aplicaciones de los HFCs.....	29
3.5 Líquidos Iónicos (LIs).....	29
3.6 Líquidos Iónicos Fluorados(LIFs).....	31
3.6.1 Propiedades de LIFs	31
3.6.2 Aplicaciones.....	32
3.7 Captura de HFCs mediante LIFs.....	33
3.8 Química Computacional	35
3.8.1 Métodos de Calculo	36
3.8.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	37
3.8.2.1 Funcional B3LYP	38
3.8.3 Funciones de tipo Gaussiano	38
3.8.3.1 Base 6-311++G**	40
3.8.4 Error de superposición de base	40
3.8.5 Geometría, Carga y Multiplicidad.....	41
3.8.6 Propiedades electrónicas	41
3.8.6.1 Potencial Electrostático Molecular (MEP).....	41
3.8.6.2 Orbitales Moleculares Frontera	42
3.8.7 Gaussian Y Gaussian View	42
3.8.8 Coste de calculo.....	43
4. Objetivos.....	45
4.1 Objetivo General.....	45
4.2 Objetivos Especificos	45
5. Metodología	46

5.1	Optimizacion de Geometrias.....	47
5.1.1	Optimizacion de los Iones:.....	47
5.1.2	Optimizacion de los LIFs:.....	47
5.1.3	Optimización de los HFCs.....	48
5.1.4	Optimización del Complejo LIFs-HFCs.....	48
5.2	Energias de Interacción del Sistema.....	49
5.3	Moleculares de Frontera HOMO y LUMO y Potencial Electrostatico molecular(MEP).....	49
6.	Resultados y Análisis.....	51
6.1	Optimización de geometrías.....	51
6.1.1	Optimización de iones.....	51
6.1.1.1	Cationes:.....	51
6.1.1.2	Aniones.....	57
6.1.2	Optimización de los HFCs.....	61
6.1.3	Optimización de LIFs.....	66
6.1.3.1	Energías de interacción y formación de los LIFs.....	79
6.1.4	Optimización de los complejos LIFs-HFCs.....	84
6.1.4.1	Energías de interacción de los complejos LIFs-HFCs.....	107
7.	Conclusiones.....	114
8.	Recomendaciones.....	115
9.	Anexos.....	116
9.1	anexo A Optimización de aniones y cationes.....	116
9.2	Anexo B Optimización de los HFCs.....	116
9.3	Anexo C Optimización de los LIFs.....	116
9.4	Anexo D Optimizacion de los complejos LIF _s -HFC _s	117
9.5	Anexo E: Puentes de Hidrogeno.....	119
9.6	Anexo F Optimización de Geometrías.....	119
9.7	Cronograma y Actividades.....	122
10.	Bibliografía.....	124

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Gases industriales de efecto invernadero globales , nombre industrial, formula química, tiempo de vida media, y tiempo de vida por destrucción con OH ³⁶	21
Tabla 2 HFCs usados en este trabajo.	23
Tabla 3 Estructuras de aniones y cationes de LIFs usados por Sosa et al ¹ para captura de HFCs (R-32, R-125 y R-134 ^a).	31
Tabla 4 Estructuras de Aniones y cationes de LIFs usados en este trabajo para captura de HFCs.....	46
Tabla 5 Energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO y las energías gap(ΔE) en eV de los cationes y aniones mediante el método semi-empírico PM6	61
Tabla 6 Energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO y las energías gap(ΔE^*) en eV de los HFCs, con DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	65
Tabla 7 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [C ₂ C ₁ Im][BETI] mediante DFT de Gaussian 09 ⁹¹	69
Tabla 8 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [C ₂ C ₁ Im][NTf ₂] mediante DFT de Gaussian 09 ⁹¹	71
Tabla 9 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [C ₂ C ₁ Py][BETI] mediante DFT de Gaussian 09 ⁹¹	73
Tabla 10 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [C ₂ C ₁ Py][NTf ₂] mediante DFT de Gaussian 09 ⁹¹	75
Tabla 11 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [P ₂₂₂₂][BETI] mediante DFT de Gaussian 09 ⁹¹	77
Tabla 12 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [P ₂₂₂₂][NTf ₂] mediante DFT de Gaussian 09 ⁹¹	79
Tabla 13 Energía de formación (E) y la entropía(S) en kJ/mol de los LIFs calculado usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09.	79
Tabla 14 Frecuencias vibracionales calculadas mediante DFT en el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09 para cada LIFs.....	83
Tabla 15 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía para cada LIFs-HFCs] mediante DFT en Gaussian 09 ⁹¹	91
Tabla 16 Resultados fisicoquímicos obtenidos para los 18 complejos de LIFs-HFCs por Gaussian 09 usando DFT en el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	107
Tabla 17 Frecuencias vibracionales calculadas mediante DFT en el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09 para cada complejo LIFs-HFCs.....	112
Tabla 18 Energías totales y momentos dipolares de aniones y cationes de estudio mediante PM6.....	116
Tabla 19 Energías totales y momentos dipolares de los HFCs mediante DFT ..	116

Tabla 20 Energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO, las energías gap(ΔE^*) en eV y momento dipolar en Debye de los 6 LIFs, con DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	116
Tabla 21 Energías de enlace para los LIFs calculadas mediante BSSE con DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	116
Tabla 22 Frecuencias Vibracionales reportadas para el anión [NTf ₂]*	117
Tabla 23 Frecuencias Vibracionales reportadas para el catión imidazolio y piridino ¹⁰³	117
Tabla 24 Energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO y las energías gap(ΔE) en eV de los complejos LIFs-HFCs mediante el método DFT, en el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	118
Tabla 25 Energías de enlace calculadas mediante de los complejo LIFs-HFCs usando DFT mediante el método DFT, en el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	118
Tabla 26 Propiedades de los diferentes tipos de puentes de hidrógeno (D=Donador, A=Aceptor) ¹⁰⁸	119
Tabla 27 Cronograma y Descripción de Actividades	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ciclo circular para manejo de F-gases propuesto por Gomes et al ⁵	17
Figura 2 Principales gases HFCs usados en la industria de la refrigeración ³⁸ ...	23
Figura 3 Espectros de transmitancia y absorción de halocarburos y HFCs ⁴⁴	24
Figura 4 Cambios de temperatura previstos a partir de las emisiones de halocarbonos y gases fluorados ⁴⁶	25
Figura 5 Contribución relativa de los diferentes gases de efecto invernadero al calentamiento global ⁵¹	26
Figura 6 Cambios atmosféricos observados para halocarbonos sustitutos de la red de muestreo en matraz NOAA/GML. ⁵⁴	27
Figura 7 Forzamiento radiativo de la atmósfera debido a los GEI de larga vida, respecto de 1750, correspondiente a la actualización de 2020 del índice AGGI de la NOAA ⁸	27
Figura 8 Proyección en consumo de HFCs, fuerza climática y tendencias de emisiones desde el 2000 al 2050 ^{7,55}	28
Figura 9 Diagrama de las vías de degradación atmosférica para los HFCs y otras emisiones seleccionadas ⁵³	28
Figura 10 Aplicaciones y tecnologías de refrigeración y aires acondicionados ⁵⁶	29
Figura 11 Aplicaciones de los gases HFCs ⁷	¡Error! Marcador no definido.
Figura 12 Cationes empleados en este estudio para los LIFs ^{59,60}	30
Figura 13 LI como alternativa verde ⁶³	30
Figura 14 Aplicaciones de los LIFs ⁶⁵	32
Figura 15 Química computacional aplicada a la captura de F-gases mediante LIFs (Autor).....	35
Figura 16 Métodos de química computacional basados en la mecánica cuántica y la mecánica clásica (Jensen, 2007).....	36
Figura 17 Escala de colores para representar cargas atómicas.....	42
Figura 18 Logo de GAUSSIAN y su interfaz gráfica, tomado de: https://gaussian.com/	42
Figura 19 Pantalla de ejecución de Gaussian 09 ⁹¹	43
Figura 20 Interfaz GaussView 6.0.16 del software Gaussian ⁹³	43
Figura 21 Optimización de los cationes y aniones.....	47
Figura 22 Optimización de los LIFs.....	47
Figura 23 Optimización de los HFCs R-32, R-125 y R-134a.....	48
Figura 24 Optimización de los complejos LIFs-HFCs.....	48
Figura 25 Obtención de orbitales HOMO y LUMO.....	49
Figura 26 Display del resultado Surface/contours para la molécula de tetrafluoroetano en el fichero .chk.....	50
Figura 27 Numeración de átomos para los cationes: a) 1-etil-3 metilimidazolio [C ₂ C ₁ Im], b) 1-etil-3-metilpiridino [C ₂ C ₁ Py] y c) tetraetilfosfonio[P ₂₂₂₂], sin optimización.....	51
Figura 28 Resultados de optimización del catión 1-etil-3-metilimidazolio [C ₂ C ₁ Im]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Gráfica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.....	52
Figura 29 Resultados de Optimización del catión 1-etil-3-metilpiridino[C ₂ C ₁ Py]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d)	

Distribución de cargas de Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.	54
Figura 30 Resultados de Optimización del catión tetraetilfosfonio [P_{2222}]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas de Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.	56
Figura 31 Numeración de átomos para los aniones: a) Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida [BETI] y, b) bis(trifluorometilsulfonil)imida [NTf ₂] sin optimizar	57
Figura 32 Resultados de Optimización del anión Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida [BETI]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas de Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.	58
Figura 33 Resultados de optimización del anión Bis(trifluorometilsulfonil)imida [NTf ₂]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.....	59
Figura 34 Numeración de átomos para los HFCs: a) Difluorometano(R-32), b) Pentafluoroetano(R-125) y c) 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) sin optimizar. ...	61
Figura 35 Resultados de optimización del Difluorometano(R-32) a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas de Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	62
Figura 36 Resultados de optimización del Pentafluoroetano (R-125): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	64
Figura 37 Resultados de optimización del 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	65
Figura 38 Numeración de átomos para los LIFs: a) [C ₂ C ₁ Im][BETI], b) [C ₂ C ₁ Im][NTf ₂], c) [C ₂ C ₁ Py][BETI], d) [C ₂ C ₁ Py][NTf ₂], e) [P ₂₂₂₂][BETI], f) [P ₂₂₂₂][NTf ₂], sin optimizar.	67
Figura 39 Resultados de optimización del LIFs Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([C ₂ C ₁ Im][BETI]): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO-LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	68
Figura 40 Resultados de optimización del LIFs Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([C ₂ C ₁ Im][NTf ₂): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO-LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	70

Figura 41 Resultados de optimización del LIFs Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([C ₂ C ₁ Py][BETI]): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	72
Figura 42 Resultados de optimización del LIFs Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilpiridino([C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	74
Figura 43 Resultados de optimización del LIFs Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida de tetraetilfosfonio([P ₂₂₂₂][BETI]): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	76
Figura 44 Resultados de optimización del LIFs Bis(trifluorometilsulfonil)imida de tetraetilfosfonio ([P ₂₂₂₂][NTf ₂): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i>	78
Figura 45 Energías de formación obtenidas en (kJ/mol) de los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09.	80
Figura 46 Energías de interacción obtenidas en (kJ/mol) de los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09. incluyendo el valor de BSSE	80
Figura 47 Espectros IR de los 6 LIFs calculados usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09.	82
Figura 48 Estructuras sin optimizar y optimizadas de los 18 complejos LIFs-HFCs usando DFT en el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09 ⁹¹	90
Figura 49 MEP de los 18 complejos LIFs-HFCs obtenidos mediante DFT en el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09 ⁹¹	99
Figura 50 Resultados de orbitales HOMO Y LUMO para los complejos LIFs- HFCs usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> (isosuperficie de 0.02 u. a.).....	106
Figura 51 Energías de formación obtenidas en (kJ/mol) de los 18 complejo complejos LIFs-HFCs, usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09.	108
Figura 52 Energías de interacción obtenidas en (kJ/mol) para el gas R-32 con los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09. incluyendo el valor de BSSE	109
Figura 53 Energías de interacción obtenidas en (kJ/mol) para el gas R-125 con los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09. incluyendo el valor de BSSE	109
Figura 54 Energías de interacción obtenidas en (kJ/mol) para el gas R-134a con los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09. incluyendo el valor de BSSE	110
Figura 55 Espectros IR de los 18 complejos LIFs-HFCs, agrupados en función del catión y el anión, calculados usando DFT mediante el nivel de teoría <i>B3LYP/6-311++G**(d, p)</i> de Gaussian 09.	112
Figura 56 Construcción de las geometrías de interés cationes, aniones y LIFs	120
Figura 57 Opciones de Calculated Setup (GaussView).....	120

Figura 58 Opciones de la pantalla Method de la opción de GaussView que se utilizó	121
Figura 59 Pantalla de ejecución de Gaussian 09	121
Figura 60 Visualización de las pantallas de resultados .log y .chk para las geometrías a optimizar	122
Figura 61 Pantalla de energía de total (Total Energy).....	122

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Término
HFCs	Hidrofluorocarbonados
PFCS	Perfluorocarbonados
CE	Economía circulas (circular economy)
CFC	clorofluorocarbonados
SAO	Sustancias agotadoras de ozono
GEI	Gases de Efecto Invernadero
F-GEI	Gases de efecto invernadero fluorados
GWP	Potencial calentamiento global (Global Warming Potentials)
EPA	Agencia de protección ambiental (Environmental Protection Agency)
IPCC	Panel Internacional para el Cambio Climático
WMO	Organización metereologia muncial (World Meteorological Organization)
NOAA	Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica
VAG	Vigilancia de la Atmósfera Global
OMM	Organización Meteorológica Mundial
AGGI	índice anual de gases de efecto invernadero
UE	Unión Europea
LI	Líquidos iónicos
LIFs	Líquidos Iónicos Fluorados
R-32	Difluorometano
R-125	Pentafluoroetano
R-134a	1,1,1,2-tetrafluoroetano
[C ₂ C ₁ Im]	1-etil-3-metilimidazolio
[C ₂ C ₁ Py]	1-etil-3-metilpiridino
[P ₂₂₂₂₂]	Tetraetilfosonio
[NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida
[BETI]	Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida
DFT	Teoria funcional de densidad (Density Funtional Teory)
LYP	Funcional Hibrido (Lee Yang Parr)
B3LYP	Funcional de 3 parámetros con intercambio de Becke y correlación de Lee, Yang y Parr
GTO	Orbitales tipo gausiiano (Gaussian type orbitals)
PGTO	Orbitales tipo primitivos Gaussiano (primitive Gaussian type orbitals)

CGTO	Orbitales tipo contraído Gaussiano (contracted Gaussian type orbitals)
HBA	Aceptores de enlaces de hidrogeno (Hydrogen Bond Acceptor)
HBD	Donadores de enlace de hidrogeno (Hydrogen Bond Donor)
DM	Dinámica molecular
MQ	Mecánica cuántica
MC	Mecánica clásica
QC	Química computacional
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
DLS	Dispersión de luz dinámica
ITC	Calorimetría de valoración isotérmica
ECV	Evaluación de Ciclo de vida
SAFT	Teoría de fluidos de asociación estadística (Statistical Associating Fluid Theory)
OMS	Organización mundial de la salud
ONU	Organización de las naciones unidas (United Nations Organization)
Orbitals STO	Orbitales de tipo Slater
BSSE	Error de superposición base (Basis Set Superposition Error)
FIR	Infrarrojo lejano (Far InfraRed)
PES	Superficie de potencial electrostático (Potential Energy Surface)
MEP	Potencial electrostático Molecular (Molecular Electrostatic Potential)
DES	Disolventes eutécticos profundos
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MP6	Método Møller-Plesset de sexto orden
u. a	Unidades atómicas (Atomic units)

RESUMEN

Los gases hidrofluorocarbonados (HFCs) son principalmente emitidos por los aires acondicionados, y otras actividades antropogénicas¹. Contribuyen al efecto invernadero (F-GEI), debido a su alto potencial de calentamiento (Global Warming Potential). El diseño de alternativas requiere del reciclaje de los compuestos de bajo a moderado GWP de las mezclas de refrigerantes actuales representando un desafío para la industria de la refrigeración. Sin embargo, no existe una tecnología desarrollada y estandarizada disponible para recuperarlos, y una vez que el ciclo de vida del equipo de refrigeración ha terminado, la mayoría de los gases son incinerados². El impacto ambiental de los HFCs requiere el desarrollo de tecnologías verdes para mitigarlos. Los LIFs surgieron como un absorbente alternativo debido a sus propiedades únicas y excepcionales³. Los gases HFCs, difluorometano (R-32), pentafluoroetano (R-125) y el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) han sido capturados con los LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, a base del catión imidazolio y piridino⁴.

En este trabajo se realiza una optimización de las geometrías mediante la teoría funcional de Densidad (Densidad Funcional Teoría) en el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G(d,p)* de Gaussian 09 y Gaussian view, para los gases HFCs (R-32, R-125 y R-134a) con los LIFs (LIFs) reportados en literatura como son $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$ y $[C_2C_1Py][BETI]$. Además, se proponen los LIFs $[P_{2222}][BETI]$ y $[P_{2222}][NTf_2]$ como potenciales solventes para la captura de HFCs. Por tanto, la optimización geométrica del catión, anión, catión-anión gas HFCs y del complejo LIFs-gas se realiza mediante un análisis mecano-cuántico que permite evaluar las interacciones de los enlaces H de cada gas HFCs con los LIFs. Finalmente, se calcula y compara las energías de enlace de estos sistemas moleculares, llegando a la conclusión que los mejores LIFs que podrían capturar los HFCs R-32, R-125 y R-134a en función a sus energías de enlace son el $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, y $[C_2C_1Py][BETI]$, respectivamente, calculadas haciendo uso del BSSE mediante DFT en el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d,p)* de Gaussian 09. Mediante el análisis vibratorio de los complejos $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[P_{2222}][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, $[P_{2222}][BETI]$ con los HFCs R-32, R-125 y R-134a, se obtienen los espectros simulados de la captura de los gases por los LIFs.

Palabras Claves: Química computacional, gases hidrofluorocarbonados, líquidos iónicos fluorados, DFT.

ABSTRACT

Hydrofluorocarbon gases (HFCs) are mainly emitted by air conditioners, and other anthropogenic activities¹. They contribute to the greenhouse effect (F-GHG), due to their high Global Warming Potential (GWP). The design of alternatives requires the recycling of low to moderate GWP compounds from current refrigerant mixtures representing a challenge for the refrigeration industry. However, there is no developed and standardized technology available to recover them, and once the life cycle of the refrigeration equipment is over, most of the gases are incinerated². The environmental impact of fluorinated gases (F-gases) requires the development of green technologies to mitigate them. Fluorinated ionic liquids (LIFs) emerged as an alternative absorbent due to their unique and exceptional properties³. The gases HFCs, difluoromethane(R-32), pentafluoroethane(R-125) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane(R-134a) have been captured with fluorinated ionic liquids (FILs) [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Py][BETI], based on the imidazolium and pyridine cation^{5,6}.

In this work, an optimization of the geometries is carried out by Density Functional Theory (DFT) at the level of theory *B3LYP/6-311++G (d, p)* of Gaussian 09 and Gaussian view, for HFCs gases (R-32, R-125 and R-134a) with fluorinated ionic liquids (FILs) reported in literature such as [C₂C₁Im] [NTf₂], [C₂C₁Py] [NTf₂], [C₂C₁Im] [BETI] y [C₂C₁Py] [BETI]. In addition, FILs [P₂₂₂₂] [BETI] and [P₂₂₂₂] [NTf₂] are proposed as potential solvents for the capture of HFCs. Therefore, the geometric optimization of the cation, anion, cation-anion gas HFCs and the LIFs-gas complex is carried out by means of a mechano-quantum analysis that allows to evaluate the interactions of the H bonds of each HFCs gas with the LIFs based on the imidazolium, pyridine and phosphonium cations. Finally, the binding energies of these molecular systems are calculated and compared, concluding that the best ionic liquids that could capture the hydrofluorocarbon gases R-32, R-125 and R-134a depending on their bond energies are [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][BETI], and [C₂C₁Py][BETI], respectively, calculated using the BSSE by DFT at the theory level *B3LYP/6-311++G**(d, p)* gaussian 09. By vibratory analysis of the complexes [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [P₂₂₂₂][NTf₂], [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Py][BETI], [P₂₂₂₂][BETI] with the hydrofluorocarbon gases R-32, R-125 and R-134a, the simulated spectra of the capture of the gases by the FILs are obtained.

Keywords: Computational chemistry, hydrofluorocarbon gases, ionic liquids, FILs, DFT.

2. INTRODUCCIÓN

En el contexto de la lucha contra el cambio climático, el impacto de los HFCs de efecto invernadero (F-gas), y en particular de los hidrofluorocarbonos (HFCs) utilizados en la industria de la refrigeración, es una de las principales preocupaciones a corto plazo⁷. Estos gases son capaces de alcanzar un potencial de calentamiento global (GWP) 23.000 veces mayor que el valor de CO₂ y tienen una larga vida atmosférica⁸. Se prevé que la contribución de los HFCs se triplique de casi el 2% a alrededor del 6% de las emisiones de gases de efecto invernadero para el 2050⁹. Según el análisis más reciente de los datos obtenidos mediante la red de observación in situ del programa de Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG) de la Organización Meteorológica Mundial (OMM), exhiben las concentraciones globales de hidrofluorocarbonos (HFCs) más abundantes HFC-134a, HFC-125, HFC-32, HFC-152a, y HFC-227ea se han incrementado rápidamente con el tiempo; este aumento puede atribuirse al mayor uso de los HFCs como sustitutos de los halocarburos (CFC, HCFC) a partir de finales de los años ochenta y principios de los noventa⁸.

El difluorometano(R-32), pentafluoroetano(R-125) y el 1,1,1,2-tetrafluoroetano(R-134a), son algunos de los llamados HFCs de efecto invernadero (F-GEI), que absorben y emiten radiación en determinadas longitudes de onda¹⁰. Los F-GEI en la atmósfera reducen la pérdida neta de radiación infrarroja hacia el espacio, al absorber y reflejar la radiación que emana de la superficie terrestre, con el aumento de la temperatura, que genera la destrucción de la capa de ozono¹¹. El problema ocasionado por las emisiones de F-GEI a la atmósfera se ha incrementado en las últimas décadas, acompañado del crecimiento poblacional, el cual impacta directamente en una mayor demanda de energía, así como las fuentes para obtenerla¹². Por consiguiente, se requiere de una economía menos intensiva en carbono que permita reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y atenuar el cambio climático, cumpliendo así con los objetivos del Acuerdo de París de 2015¹³. Para ello, se debe aprender de la naturaleza y cerrar los ciclos biológicos como requisito clave para una economía sostenible o circular (**Figura 1**) por sus siglas en inglés *circular economy* (CE)¹⁴.

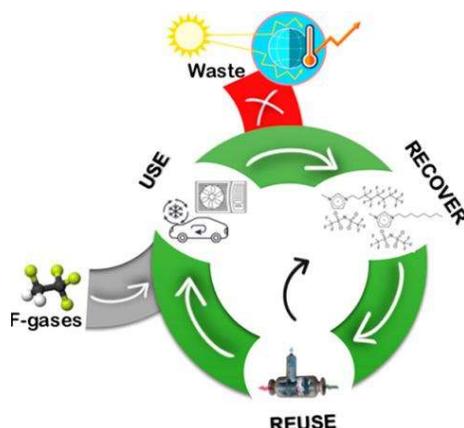


Figura 1 Ciclo circular para manejo de F-gases propuesto por Gomes et al⁵.

El concepto de sostenibilidad no es nuevo y ha sido ampliamente utilizado desde que fue presentado por la Asamblea General de las Naciones Unidas (1987)¹⁵. Este modelo se implementó para convertir la cadena de suministro lineal a ciclo cerrado y aumentar la eficiencia de los recursos, el mayor tiempo posible, haciendo uso de una transición del sistema económico lineal de combustibles fósiles a la bioeconomía¹⁶. Una propuesta prometedora es la captación de gases de efecto invernadero, generadas por actividades humanas¹⁷. Así la mejora de las tecnologías de separación reducirá el consumo de energía y la propagación de las emisiones de tecnologías negativas como la incineración de HFCs.⁷

La regulación más estricta con respecto al uso de HFC, como consecuencia de su alto Potencial de Calentamiento Global (GWP), representa un desafío para la industria de la refrigeración. El diseño de alternativas requiere del reciclaje de los compuestos de bajo a moderado GWP de las mezclas de refrigerantes actuales¹⁸. Sin embargo, no existe una tecnología desarrollada y estandarizada disponible para recuperarlos, y una vez que el ciclo de vida del equipo de refrigeración ha terminado, la mayoría de los gases son incinerados². Los LIFs surgieron como un absorbente alternativo de la compleja separación de mezclas de gases fluorados². En este contexto, se han estudiado de manera experimental, la captura de HFCs como R-32, R-125 y R-134a, mediante LIFs que tienen cadenas alquílicas fluoradas con al menos 4 átomos de carbono, presentando una reducida presión de vapor y baja inflamabilidad, así como características fisicoquímicas y toxicológicas que pueden ser ajustadas por selección de diferentes combinaciones de aniones y cationes^{5,19}.

En el grupo de investigación en energía, transformación química y medio ambiente (IBEAR), en su línea de investigación sobre LIs, ha existido un fuerte interés en él estudió de las propiedades fisicoquímicas de los LIs del catión 1-etil-3-metilimidazolio²⁰, el etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio a 308,15 °K²¹, el metilsulfato 1,3-dimetilimidazolio a 318,15 °K²¹. También se ha estudiado el equilibrio líquido-líquido de mezclas ternarias de hidrocarburos con LIs de imidazolio. En cuanto a los coeficientes de actividad del NaCl se han calculado para mezclas de butirato de 2-Hidroxiethylammonio + H₂O at 298.15 °K²², y para mezclas de LIs [Emim][MeSO₃] + H₂O y [Emim][EtSO₄] + H₂O at 298.15 °K²³. Se ha estudiado la conductancia de yoduros asimétricos de butil-trietilammonio en mezclas de tolueno-acetonitrilo a 25 °C²⁴. Los índices de refracción, densidad y propiedades en exceso de mezclas binarias de etanol, con hexano, heptano, octano y agua a (293.15, 298.15, 303.15, y 308.15) °K²⁵. De igual forma se calcularon para los solventes hidroxílicos con etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio metilsulfato de 1-metil-3-metilimidazolio de 298,15 k a 318,5 °K²⁵.

En este proyecto se simulará la captura de los gases HFCs, difluorometano(R-32), pentafluoroetano(R-125) y el 1,1,1,2-tetrafluoroetano(R-134a), mediante LIFs (LIFs) reportados en literatura como son [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py] [NTf₂], [C₂C₁Im][BETI] y [C₂C₁Py][BETI]. Además, se proponen los LIFs [P₂₂₂₂][BETI] y [P₂₂₂₂][NTf₂] como potenciales solventes para la captura de HFCs; haciendo uso de la química computacional (QC) que nos provee de herramientas que permiten dilucidar este tipo de interacciones, así como conocer la energía asociada a la formación de complejos LIFs-gases. Por tanto, la optimización geométrica del catión, anión, catión-anión gas HFCs y del complejo LIFs-gas se realiza mediante un análisis mecano-cuántico en Gaussian 09 y Gaussian view por DFT en el nivel

de teoría *B3LYP/6-311++G (d, p)*, que permite evaluar las interacciones de los enlaces H de cada gas HFCs con los LIFs a base de los cationes de imidazolio, piridino y fosfonio. Finalmente, se calcula y compara estos sistemas moleculares mediante los mapas de potencial electrostáticos, los orbitales HOMO-LUMO y el análisis vibratorio de los complejos [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [P₂₂₂₂][NTf₂], [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Py][BETI], [P₂₂₂₂][BETI] con los HFCs R-32, R-125 y R-134a, se obtienen los espectros simulados de la captura de los gases por los LIFs.

3. MARCO REFERENCIAL

3.1 LOS GASES DE EFECTO INVERNADERO (GEI)

Son los componentes gaseosos de la atmósfera, tanto naturales como antropógenos, que absorben y emiten radiación en determinadas longitudes de onda del espectro de radiación infrarroja emitido por la superficie de la Tierra, la atmósfera y las nubes. Esta propiedad produce el efecto invernadero. En la atmósfera de la Tierra, los principales GEI son:

- **Dióxido de carbono (CO₂):** con una concentración de 420.23 ppm promedio mensual en la atmósfera, es uno de los principales resultados de la actividad antropogénica como deforestación y transporte²⁶.
- **Metano (CH₄):** presente en los gases asociados con hidrocarburos y el principal producto de rumiantes. El metano tiene un potencial de calentamiento mayor a 80 veces el del CO₂²⁷.
- **Óxidos de nitrógeno (NO_x) se incluyen (NO₂ y NO):** Resultan de procesos catalíticos principalmente en las plantas de energía termoquímicas²⁸.
- **Ozono (O₃):** Se produce naturalmente durante las tormentas y reacciones fotoquímicas. El O₃ tiene un efecto positivo al protegernos de los UV pero, si se respira tiene efectos adversos para la salud²⁹.
- **Trifluorometano (CHF₃):** se encuentra entre los denominados fluorocarbonados electrónicos. El CHF₃ se utiliza en la fabricación de los chips de silicio y como un supresor de fuego y atrapa el calor 11.700 veces más que el CO₂³⁰.
- **Hexafluoro de sulfuro (SF₆):** Se produce en la industria eléctrica como aislante. El poder de calentamiento es de 23500 veces mayor que el CO₂³¹.
- **Clorofluorocarbonados (CFCs):** estos gases son señalados como los principales responsables del cambio de temperatura y los fenómenos climáticos en la estratósfera antártica³².
- **Perfluorocarbonados (PFC):** estos gases pueden permanecer en la atmosfera entre 10000 y 50000 años³³. Estos gases se clasifican en cuatro grupos hidrofluorocarbonados (HFCs), Perfluorocarbonados (PFCs), hexafluoruro (SF₆) y Nitrotrifluoruro (NF₃). Su principal fuente es la industria electrónica y en menor medida la producción de aluminio³⁴.
- **Trifluoruro de Nitrógeno (NF₃):** es un gas que se escapa de la clasificación de efecto de invernadero porque no está incluido en el grupo de gases de Kyoto (UNFCCC). El NF₃ tiene un impacto de efecto de invernadero mayor que los PFCs o SF₆. Sin embargo, su importancia industrial lo mantiene protegido³⁵.

3.2 HFCS(F-GASES)

Son una familia de gases artificiales compuestos principalmente por átomos de hidrógeno y flúor (**Tabla 1**), generalmente incoloros e inodoros a temperatura ambiente. Actualmente son utilizados para sustituir a otros gases refrigerantes, como los halocarburos (CFC y HCFC) que afectan a la capa de ozono. Sin embargo, al igual que los otros gases usados como sustitutos, los HFCs también son considerados gases de efecto invernadero (GEI), con un efecto de calentamiento

global hasta 23.000 veces mayor que el dióxido de carbono (CO₂), y sus emisiones están aumentando considerablemente en las últimas décadas⁸.

Tabla 1 Gases industriales de efecto invernadero globales , nombre industrial, fórmula química, tiempo de vida media, y tiempo de vida por destrucción con OH³⁶.

Nombre industrial	Fórmula química	Total de vida (años)	OH tiempo de vida (años)
Metanos halogenados			
HFC-41	CH ₃ F	2,8	2,9
HFC-32*	CH ₂ F ₂	5,2	5,5
HFC-23*	CHF ₃	222	245
PFC-14*	CF ₄	Gt; 50 000	
HCFC-31	CH ₂ ClF	1,3	1,3
HCFC-22*	CHClF ₂	11,9	12,8
HCFC-21	CHCl ₂ F	1,7	1,8
CFC-11*	CCl ₃ F	45	
CFC-12*	CCl ₂ F ₂	100	
CFC-13*	CClF ₃	640	
Bromodifluorometanos	CHBrF ₂	5,2	6
Halon-1301*	CBrF ₃	65	
Halon-1211*	CBrClF ₂	16	
Halon-1202*	CBr ₂ F ₂	2,9	
Etanos Halogenados			
HFC-152a*	CH ₃ CHF ₂	1,5	1,6
HFC-143	CH ₂ FCHF ₂	3,5	3,7
HFC-143a*	CH ₃ CF ₃	47,1	55
HFC-134	CHF ₂ CHF ₂	9,7	10,5
HFC-134a*	CH ₂ FCF ₃	13,4	14,3
HFC-125*	CHF ₂ CF ₃	28,2	32
PFC-116 (Perfluoroetano)*	CF ₃ CF ₃	Gt; 10 000	
HCFC-141b*	CH ₃ CCl ₂ F	9,2	10,7
HCFC-142b*	CH ₃ CClF ₂	17,2	19,3
HCFC-133a	CH ₂ ClCF ₃	4,3	4,5
HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	1,3	1,4
HCFC-123a	CHClF ₂ CF ₂ Cl	4	4,3
HCFC-123b	CHF ₂ CCl ₂ F	6,2	~ 7
HCFC-124*	CHClF ₂ CF ₃	5,9	6,3
HCFC-124a	CHF ₂ CClF ₂	9,1	~ 10
CFC-113*	CCl ₂ FCClF ₂	85	
CFC-113a*	CCl ₃ CF ₃	~ 45	
CFC-114*	CClF ₂ CClF ₂	190	
CFC-114a*	CCl ₂ FCF ₃	~ 100	
CFC-115*	CClF ₂ CF ₃	1020	
Halon-2311 (Haloetanos)	CHClBrCF ₃	1	1,1
Halon-2402*	CBrF ₂ CBrF ₂	20	
Propanos Halogenados			
HFC-263fb	CH ₃ CH ₂ CF ₃	1,2	1,2

HFC-245ca	CH ₂ FCF ₂ CHF ₂	6,5	6,9
HFC-245ea	CHF ₂ CHFCHF ₂	3,2	3,4
HFC-245eb	CH ₂ FCHF ₂ CF ₃	3,1	3,3
HFC-245fa*	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	7,7	8,2
HFC-236cb	CH ₂ FCF ₂ CF ₃	13,1	14,3
HFC-236ea	CHF ₂ CHF ₂ CF ₃	11	11,9
HFC-236fa*	CF ₃ CH ₂ CF ₃	242	253
HFC-227ea*	CF ₃ CHF ₂ CF ₃	38,9	44,5
PFC-218 (Perfluoropropano)*	CF ₃ CF ₂ CF ₃	2600	
PFC-c218 (Perfluorociclopropano)	c-C ₃ F ₆	~ 3000	
HCFC-243cc	CH ₃ CF ₂ CCl ₂ F	19,5	27,1
HCFC-234fb	CF ₃ CH ₂ CCl ₂ F	49	117
HCFC-225ca	CHCl ₂ CF ₂ CF ₃	1,9	2
HCFC-225cb	CHClFCF ₂ CClF ₂	5,9	6,3
Alcanos altamente Halogenados			
HFC-365mfc*	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	8,7	9,3
HFC-356mcf	CH ₂ FCH ₂ CF ₂ CF ₃	1,3	1,3
HFC-356mff	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃	8,3	8,9
HFC-338pcc	CHF ₂ CF ₂ CF ₂ CHF ₂	12,9	14
HFC-329p	CHF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	28,4	32
PFC-C318 (Perfluorociclobutano)*	c-C ₄ F ₈	3200	
PFC-31-10 (Perfluorobutano)	C ₄ F ₁₀	2600	
HFC-43-10mee*	CF ₃ CHFCH ₂ CF ₂ CF ₃	16,1	17,9
HFC-458mfcf	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₃	22,9	25,5
PFC-41-12 (Perfluoropentano)	C ₅ F ₁₂	4100	
HFC-55-10mcff	CF ₃ CF ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₂	7,5	8
PFC-51-14 (Perfluorohexano)	C ₆ F ₁₄	3100	
PFC-61-16 (Perfluoroheptano)	C ₇ F ₁₆	~ 3000	
PFC-71-18	C ₈ F ₁₈	~ 2000	
Éteres Halogenados			
HFE-143a	CH ₃ OCF ₃	4,8	5,1
HFE-134	CHF ₂ OCHF ₂	24,4	28,4
HFE-227ea	CF ₃ OCHF ₂ CF ₃	51,6	60
otros compuestos fluorados			
Trifluorometilsulfuro pentafluorado*	SF ₅ CF ₃	650–950	
Hexafluoruro de Azufre*	SF ₆	3200	
Trifluoruro de nitrógeno*	NF ₃	500	
Fluoruro de Sulfato*	SO ₂ F ₂	36	Gt;300
Los gases observados en la atmósfera tienen asterisco (*)			

3.2.1 TIPOS DE HFCs(F-GASES)

Hay 4 categorías principales de gases fluorados: hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs), hexafluoruro de azufre (SF₆) y trifluoruro de nitrógeno (NF₃)³⁷.



Figura 2 Principales gases HFCs usados en la industria de la refrigeración³⁸.

1. **Los hidrofluorocarbonos (HFCs)** son el grupo más común de F-GEI y se utilizan en diversos sectores y aplicaciones, por ejemplo, como refrigerantes en equipos de refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor; agentes espumantes; disolventes, y en extintores de incendios y aerosoles (Tabla 2)³⁹.

Tabla 2 HFCs usados en este trabajo.

Designación de gas	Formula química	Estructura química
R-32 Difluorometano	CH_2F_2	
R-125 Pentafluoroetano	C_2HF_5	
(R-134a) 1,1,1,2-tetrafluoroetano	CH_2FCF_3	

2. **Los perfluorocarbonos (PFCs)** compuestos que solo tienen átomos de carbono y flúor y están caracterizados por tener una alta estabilidad, baja toxicidad y un Potencial de Agotamiento de Ozono-ODP de cero se utilizan generalmente en el sector de la electrónica (limpieza plasmática de obleas de silicio) y la industria cosmética y farmacéutica (extracción de productos naturales como nutracéuticos y aromas). También en el sector de la refrigeración (sustitutos del CFC, en combinación con otros gases)⁵.
3. **El hexafluoruro de azufre (SF_6)** se utiliza principalmente como gas aislante y para extinguir el arco de conmutación en equipos de conmutación de alta tensión. También como gas protector en la producción de magnesio y aluminio en la producción de magnesio y aluminio⁹.
4. **Trifluoruro de nitrógeno (NF_3)**, utilizado como agente grabado en electrónica como así como la fabricación de obleas de silicio.⁷ Dado que NF_3 no estaba cubierto originalmente por el Protocolo de Kyoto, y es uno de los gases industriales más nuevos en nuestro grupo de gases F, fue el menos examinado

en la literatura. Sin embargo, se sabe que las concentraciones atmosféricas de NF_3 se han multiplicado por 40 entre 1992 y 2007⁴⁰.

La frase "HFCs de efecto invernadero" se utiliza colectivamente para el grupo de hidrofluorocarbonos (HFC), el grupo de perfluorocarbonos (PFC), hexafluoruro de azufre (SF_6) y trifluoruro de nitrógeno (NF_3)⁴¹. Los tres primeros de estos grupos estaban regulados por el Protocolo de Kyoto y los cuatro están regulados por el Acuerdo de París⁴². Los Hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y el hexafluoruro de azufre (SF_6), fueron inicialmente usados para reemplazar algunas Sustancias Agotadoras de Ozono (SAO), más sin embargo estos poderosos gases contribuyen a la destrucción de capa de ozono³⁹. En la parte superior de la **Figura 3** se presenta la fracción de radiación transmitida por la atmósfera para un espectro de energías infrarrojas y muestra la existencia de una "ventana atmosférica" entre los 700 a 1200 número de onda, donde hay poca absorción. En la parte inferior se muestra que los CFC, HCFC, HFC y los PFC, son buenos absorbentes de radiación infrarroja, en parte, porque muchos de ellos absorben energía en la región de longitudes de onda donde la energía no es absorbida por el dióxido de carbono ni el vapor de agua⁴³.

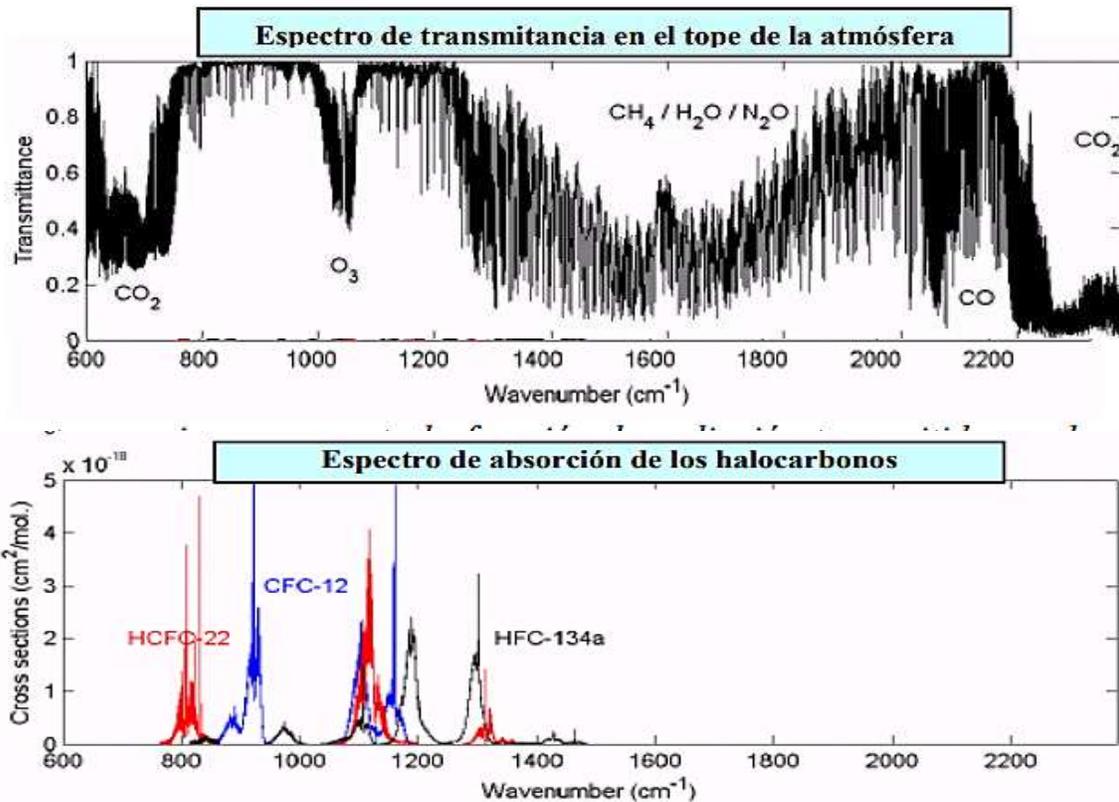


Figura 3 Espectros de transmitancia y absorción de halocarburos y HFCs⁴⁴.

3.3 PROBLEMÁTICAS DE LAS EMISIONES DE GASES FLUORADOS

A diferencia de muchos otros gases de efecto invernadero, los HFCs no tienen fuentes naturales y solo provienen de actividades relacionadas con el ser humano⁶. Se emiten a través de su uso como sustitutos de sustancias que agotan la capa de ozono (SAO) y a través de una variedad de procesos industriales, como la fabricación de aluminio y semiconductores. Muchos HFCs tienen un potencial de

calentamiento global (GWP) muy alto⁴¹, que puede ser de cientos a miles de veces mayor que el dióxido de carbono (CO₂), por lo que pequeñas concentraciones atmosféricas pueden tener efectos desproporcionadamente grandes en las temperaturas globales^{38,45}.

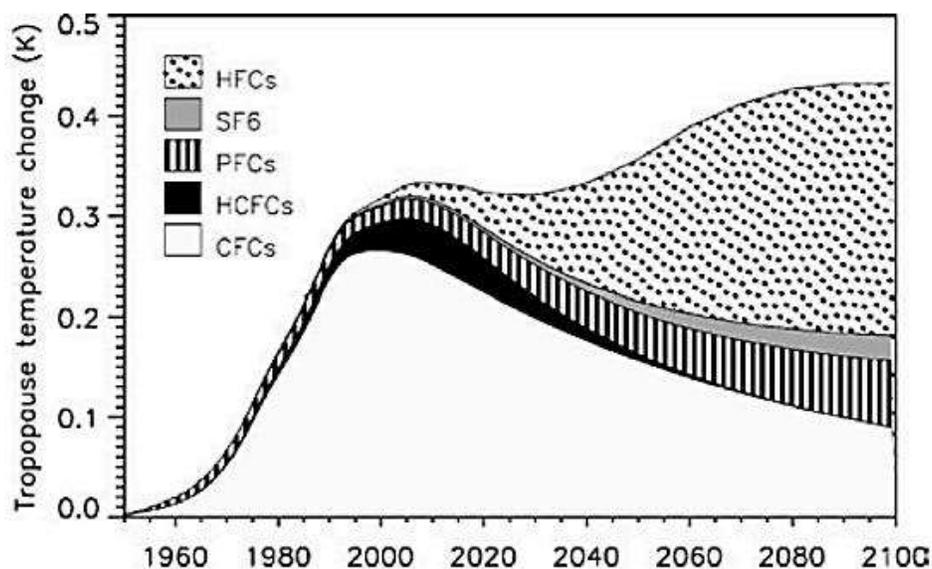


Figura 4 Cambios de temperatura previstos a partir de las emisiones de halocarbonos y gases fluorados⁴⁶.

Toda la clase de halocarbonos, incluidos los CFC y los HCFC, podrían aumentar entre un 12 y un 69 % (de 0,8 Gt de CO₂e a 10 Gt de CO₂e) entre 2005 y 2100⁴⁷ causando un cambio de temperatura de casi medio grado, como se muestra en la **Figura 4**. La preocupación por estos efectos a nivel mundial hizo necesario tomar medidas en la Enmienda de Kigali, que entró en vigor el 1 de enero de 2019, agregando los HFCs a la lista de sustancias controladas en virtud del Protocolo de Montreal⁹. La reducción gradual prevista de los HFC podría ahorrar alrededor de 80 Gt de CO₂ equivalente hasta 2050 y es una contribución significativa a la lucha contra el cambio climático⁸. El “código de regulación federal” de estados unidos reporta que los gases que tienen mayores GWP (Global Warming Potentials) son los PFCs, seguidos por los CFCs, y los HFCs⁴⁸. Sin una intervención integral y sostenida, el crecimiento descontrolado de las emisiones de HFCs podría compensar todos los avances obtenidos por el Mecanismo de Desarrollo Limpio del Protocolo de Kioto⁴⁹, o compensar la piedra angular de la gobernanza climática internacional existente, comprometidas con determinación nacional del Acuerdo de París de 2015⁴².

Los HFCs fueron desarrollados para eliminar el problema de Cl, que causa la destrucción de la capa de ozono estratosférico. El F no daña la capa de ozono, por lo que fue preferido. Sin embargo, como sabemos ahora, muchos F-gases tienen altos potenciales de calentamiento global y contribuciones significativas al forzamiento radiativo como se observa en la Figura⁵⁰.

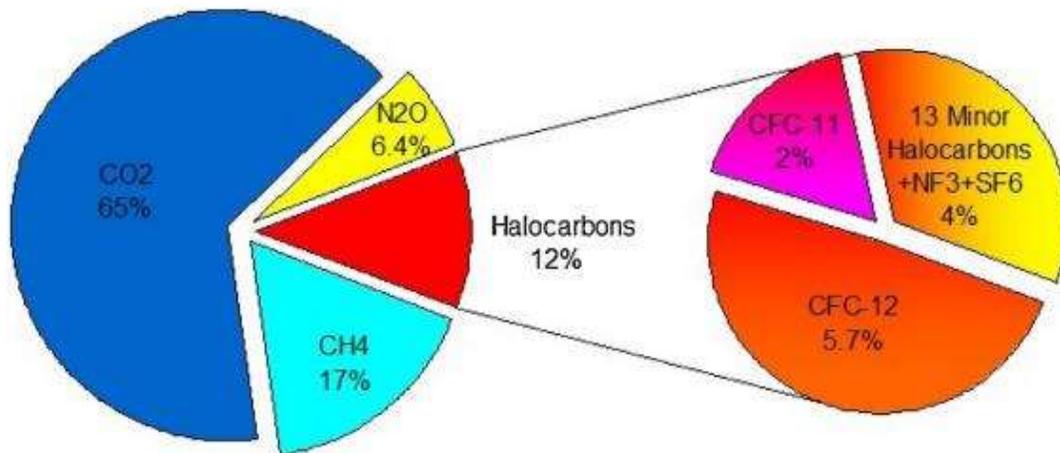


Figura 5 Contribución relativa de los diferentes gases de efecto invernadero al calentamiento global⁵¹.

Todos los gases F son químicamente estables, duraderos y radiactivamente activos, lo que los hace ideales para fines industriales y, a menudo, duraderos, pero no ideales a partir de un potencial de calentamiento global en el que la atmósfera necesita descomponerlos⁵². La mayoría de los gases F tardan mucho tiempo en descomponerse porque tienen una estructura molecular que sobrevive intacta hasta que se encuentra con una intensa radiación ultravioleta en la estratosfera superior, que contribuye a reducir la pérdida neta de radiación infrarroja hacia el espacio, al absorber y reflejar la radiación que emana de la superficie terrestre, lo que provoca el aumento de la temperatura del planeta, con la excepción de los HFC de vida más corta que se degradan en la troposfera⁵³. Generalmente, cuanto más "F" tiene un compuesto, mayor es su GWP y forzamiento radiativo⁷.

La mayoría de los HFCs están bien mezclados en la atmósfera y se propagan por todo el mundo después de su emisión, llegando a ser eliminados de la atmósfera solo cuando son destruidos por la luz solar en la atmósfera superior lejana⁵³. Según la EPA (Environmental Protection Agency) el uso de hidrofluorocarbonos (HFCs) está creciendo debido a la eliminación de las SAO y al aumento del uso de equipos de refrigeración y aire acondicionado en todo el mundo³⁸. El difluorometano(R-32), pentafluoroetano(R-125) y el 1,1,1,2-tetrafluoroetano(R-134a) son hidrofluorocarburos (HFC), que se están usando en la industria y la comunidad científica como alternativas aceptables a la eliminación de las SAO⁶. Como los HFC no contienen cloro, se creía anteriormente que no afectaban directamente al ozono estratosférico, pero al igual que los HCFC, los HFCs destruyen la atmósfera⁵⁰. Según el análisis más reciente de los datos obtenidos mediante la red de observación in situ del programa de Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG) de la Organización Meteorológica Mundial (OMM), donde se coordinan las observaciones sistemáticas, los análisis de los GEI y de otras especies traza por mediciones regulares y cuidadosas del aire de lugares remotos, exponiendo que las concentraciones globales de hidrofluorocarbonos (HFC) más abundantes HFC-134a, HFC-125, HFC-32, HFC-152a, y HFC-227ea han aumentado rápidamente con el tiempo(Figura 6). Este aumento puede atribuirse al mayor uso de los HFC como sustitutos de los halocarburos (CFC, HCFC) a partir de finales de los años ochenta y principios de los noventa.⁸.

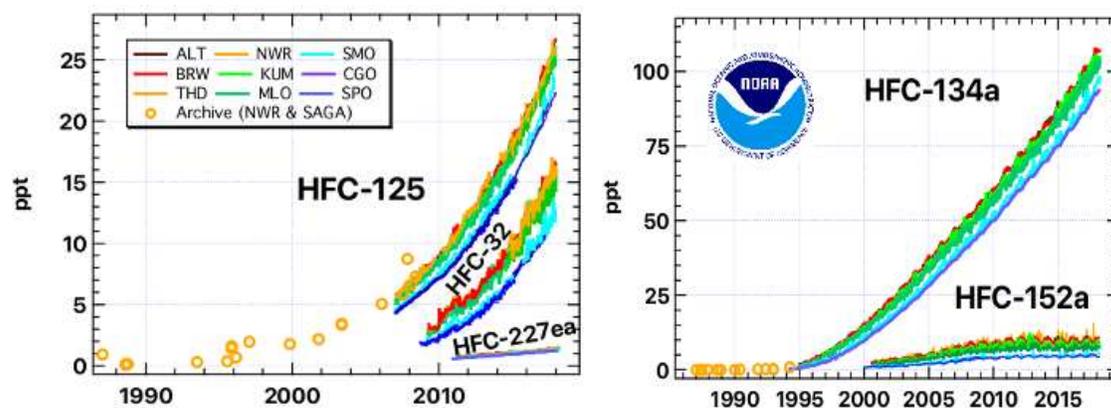


Figura 6 Cambios atmosféricos observados para halocarbonos sustitutos de la red de muestreo en matraz NOAA/GML.⁵⁴

Por otro lado, el índice anual de gases de efecto invernadero (AGGI) de la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA) muestra que, entre 1990 y 2020, el forzamiento radiativo debido a los GEI de larga vida aumentó en un 47% (**Figura 7**). La concentración de HFCs ha crecido en las últimas décadas desde los 0,008 a 0,041 Wt/m² contribuyendo en un 11% al forzamiento radiativo de la atmósfera como se expone en la **Figura 7**. Este aumento en la concentración de HFCs en la atmósfera ha provocado que la temperatura media del planeta se esté elevando¹¹. Según el Panel Internacional para el Cambio Climático (IPCC), si bien este aumento ya es inevitable, se han establecido varios escenarios, entre los cuales se establece un límite en la concentración atmosférica de 504 ppm de CO_{2e} para evitar que la temperatura media se eleve más de 3°C para el año 2100⁵³.

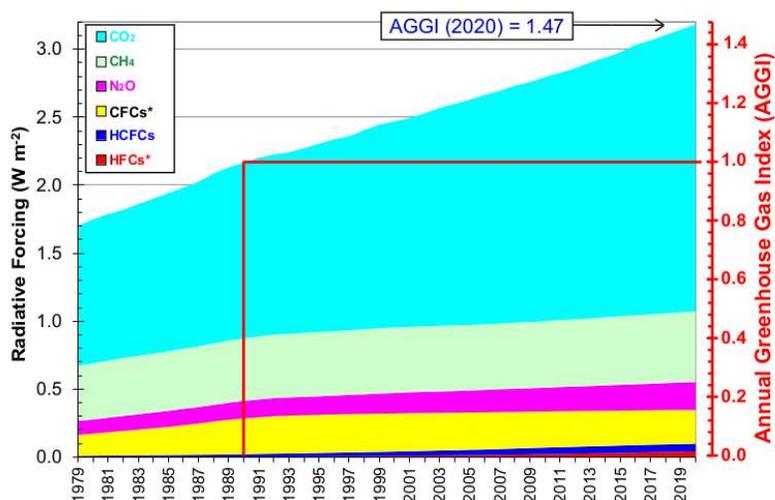


Figura 7 Forzamiento radiativo de la atmósfera debido a los GEI de larga vida, respecto de 1750, correspondiente a la actualización de 2020 del índice AGGI de la NOAA⁸

En cuanto a las emisiones de gases fluorado en la Unión Europea (UE), estos casi se duplicaron entre 1990 y 2014, en contraste con las emisiones de todos los demás gases de efecto invernadero, que se redujeron, sin embargo, gracias a la legislación de la UE sobre gases fluorados, las emisiones de estos se han reducido desde 2015. Para el año 2030 se propone reducir las emisiones de HFCs de la UE en dos tercios en comparación con los niveles de 2014. El ahorro de emisiones acumulado previsto es de 1,5 Gt de CO₂-equivalente para 2030 y 5 Gt para 2050¹⁰.

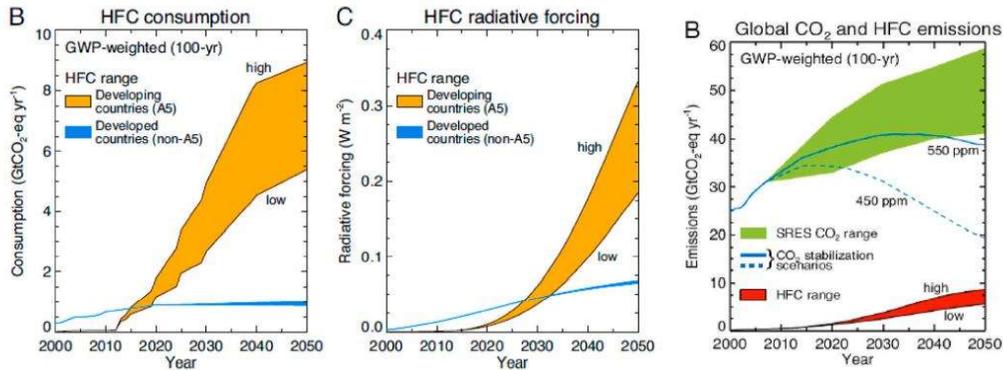


Figura 8 Proyección en consumo de HFCs, fuerza climática y tendencias de emisiones desde el 2000 al 2050^{7,55}.

En el futuro, se espera que estas tendencias disminuyan, con HFC el consumo crece en un factor de cinco de 2010 a 2050 y casi 0.3 del cambio de temperatura global atribuible a ellos durante el mismo (Ver **Figura 8**, dos paneles naranjas). El panel de color verde de la **Figura 8** muestra que los HFCs podrían representar hasta un tercio de emisiones equivalentes de CO₂ permitidas en 2050 si se quieren cumplir los objetivos de mitigación del cambio climático. Por lo tanto, un estudio concluyó que "el rápido aumento de la demanda de servicios de refrigeración y refrigeración, en particular en los países en desarrollo, amenazan con aumentar considerablemente las emisiones de HFCs en las próximas décadas"⁷.

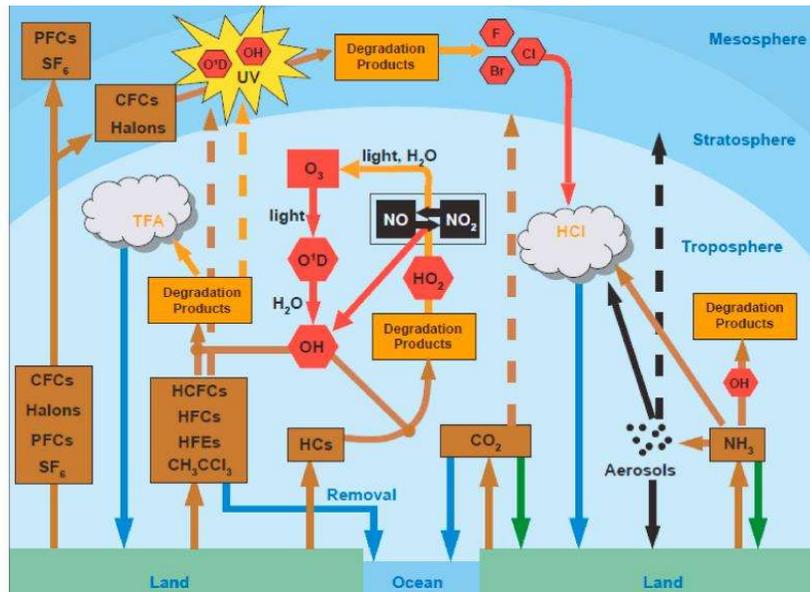


Figura 9 Diagrama de las vías de degradación atmosférica para los HFCs y otras emisiones seleccionadas⁵³.

La creciente concentración de F-gases en la atmósfera da como resultado un aumento casi sin paliativos en la absorción, creando una llamada "ventana atmosférica" que atrapa el calor dentro del clima de la tierra⁴¹. Y dado que los F-gases tienen diferentes GWP, vidas atmosféricas y son una de las únicas clases de emisiones que pueden causar calentamiento a diferentes niveles de la atmósfera simultáneamente, como indica la **Figura 9**. Crean ventanas atmosféricas a través de la troposfera, pero también la estratosfera y la mesosfera³⁹.

3.4 APLICACIONES DE LOS HFCS

- **Sustitución de sustancias que agotan la capa de ozono.** Los hidrofluorocarbonos se utilizan como refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes espumantes, solventes y retardadores de fuego. La principal fuente de emisiones de estos compuestos es su uso como refrigerantes (**Figura 10**), por ejemplo, en sistemas de aire acondicionado tanto en vehículos como en edificios⁵⁰.

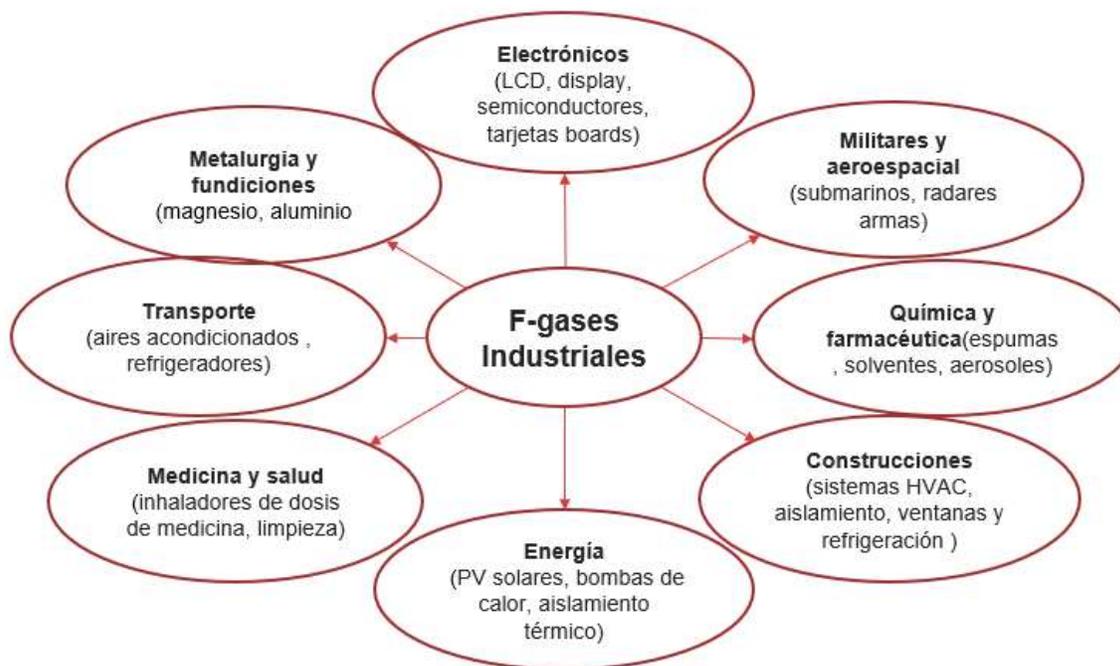


Figura 10 Aplicaciones de los gases HFCs⁷..

- **Industria.** Los perfluorocarbonos se producen como subproducto de la producción de aluminio y se utilizan en la fabricación de semiconductores. Los PFC generalmente tienen una vida útil prolongada en la atmósfera y GWP cercanos a 10,000. El hexafluoruro de azufre se utiliza en el procesamiento de magnesio y la fabricación de semiconductores, así como también como gas trazador para la detección de fugas³¹, en otras cosas (**Figura 10**).
- **Transmisión y Distribución de Electricidad:** El hexafluoruro de azufre se utiliza como gas aislante en equipos de transmisión eléctrica, incluidos los disyuntores. El GWP de SF₆ es de 22.800, lo que lo convierte en el gas de efecto invernadero más potente que ha evaluado el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático^{38,53}.

3.5 LÍQUIDOS IÓNICOS (LIs)

Los LIs son compuestos con un anión y catión, que pueden ser diseñados para interés de la investigación, lo cual les da una gran ventaja en su aplicabilidad como solvente (**Figura 11**). Debido a su gran estabilidad térmica y química se pueden emplear en procesos a altas temperaturas hasta de 300 °C, temperaturas superiores a esta, inducen su descomposición⁵⁷. Los LIs son disolventes que tienen mejores propiedades fisicoquímicas en comparación con los disolventes orgánicos convencionales, gracias a su naturaleza iónica y su composición son capaces de

disolver compuestos polares, no polares, orgánicos, inorgánicos y materiales poliméricos⁵⁸.

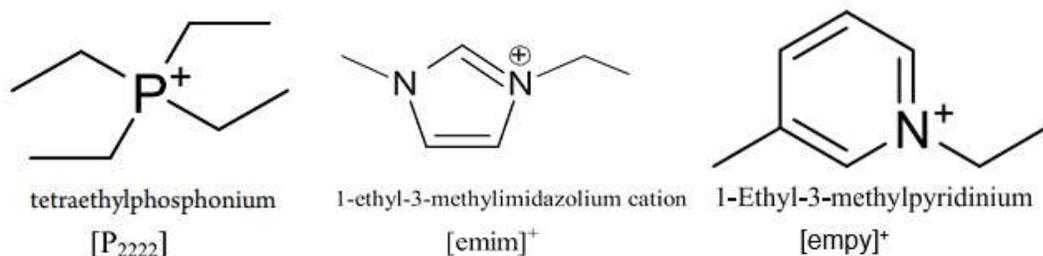


Figura 11 Cationes empleados en este estudio para los LIFs^{59,60}.

Se les considera disolventes verdes de diseño debido a que sus propiedades se pueden ajustar o modificar variando el catión y/o el anión, además de que no generan emisiones contaminantes a la atmósfera (**Figura 12**)⁶¹. Estas propiedades únicas han permitido su uso como alternativas verdes a los compuestos orgánicos volátiles en diversas áreas, por ejemplo, se han utilizado LIs de imidazolium como disolventes en reacciones de Diels-Alder estereoselectivas⁶².



Figura 12 LI como alternativa verde⁶³.

El primer reporte de la síntesis de un LI, fue el nitrato de etilamonio, se presentó en 1914 cuando Paul Walden probaba nuevos explosivos para reemplazar a la nitroglicerina⁶⁴. Posteriormente, en 1934, se generó la primera patente para la aplicación industrial de LIs en la preparación de soluciones de celulosa; esta fue una de las primeras aplicaciones de los LIs en la disolución de compuestos orgánicos. Después de la Segunda Guerra Mundial, en 1951, se reportó el uso de mezclas de cloruro de aluminio (III) y bromuro de 1-etilpiridinio para la electrodeposición del aluminio; estos cloroaluminatos orgánicos fueron estudiados con más detalle durante la década de los 70's y fueron patentados por la Fuerza Aérea de los Estados Unidos para su uso como electrolitos de baterías, sin embargo, tales sales presentaban la desventaja de hidrolizarse rápidamente, por lo que requerían de una atmósfera de gas inerte¹⁹.

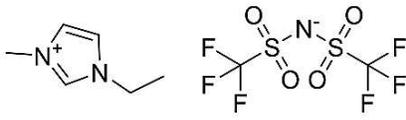
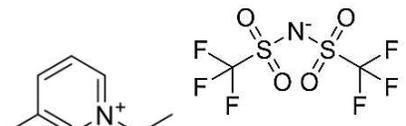
En general, la densidad del líquido iónico disminuye con la longitud de la cadena de alquilo en el catión imidazolium y para un catión dado, la densidad suele aumentar con la masa molecular de los aniones⁶¹. Con respecto a la estabilidad térmica del líquido iónico, esta aumenta con el tamaño del anión y en el caso de la capacidad calorífica, ésta aumenta con la temperatura y con el número de átomos que componen al líquido iónico. Muchos de los LIs son higroscópicos y se ha observado que la presencia de agua, aún en trazas, modifica considerablemente la magnitud de la densidad, viscosidad, difusividad y conductividad electrolítica del

compuesto. Una de las características más atractivas de los LI es que sus propiedades se pueden ajustar mediante una cuidadosa selección de cationes y aniones para lograr las propiedades deseadas para cada aplicación específica⁵⁸

3.6 LÍQUIDOS IÓNICOS FLUORADOS(LIFS)

Se definen como LIFs con longitudes de cadena fluoradas iguales o superiores con al menos cuatro átomos de carbono forman tres dominios nanosegregados, polar, no polar y fluorado (**Tabla 3**). Estos tres dominios exhiben comportamientos completamente diferentes y una capacidad única para solubilizar e interactuar con tres restos totalmente diferentes al mismo tiempo². Esta nanosegregación aumenta el número de diferentes conformaciones de estos solventes, lo que facilita las interacciones con diferentes solutos y aumenta su solubilización y sintonizabilidad⁶⁵.

Tabla 3 Estructuras de aniones y cationes de LIFs usados por Sosa et al¹ para captura de HFCs (R-32, R-125 y R-134^a).

Designación del Líquido Iónico	Estructura Química
Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio [C ₂ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	
Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilpiridinio [C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]	

La selección de las cadenas alquílicas de cadena larga juega un papel importante en la captura de gases⁶⁶, también se puede incluir cadenas funcionalizadas mediante grupos fluorados⁶⁷ o cadenas laterales para incrementar aún más la solubilidad⁶⁸. En este trabajo se utilizan 6 LIFs [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [P₂₂₂₂₂][NTf₂], [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Py][BETI], [P₂₂₂₂₂][BETI]. a base del catión imidazolio, piridino y fosfonio, para evaluar la captura de HFCs mediante estudios computacionales usando Gaussian 9 y Gaussian View (**Tabla 4**).

3.6.1 PROPIEDADES DE LIFS

El uso de LIFs permiten combinar las propiedades únicas de dos familias no convencionales:

- (i) Los biomateriales altamente fluorados, que tienen una excelente inercia química-biológica, ofrecen componentes y herramientas únicos para la ingeniería de sistemas supramoleculares estables y autoensamblados⁶; y
- (ii) Los LI, con su solvatación sintonizable, presión de vapor extremadamente baja y potencial más ecológico. Además, los LIFs que contienen cadenas cortas de alquilo perfluorado no son tóxicos en cuatro líneas celulares humanas diferentes, son totalmente solubles en agua¹.
- (iii) No poseen una regla general específica para las temperaturas de fusión y descomposición. Sin embargo, si los LIFs se analizan como familias separadas, se pueden observar algunos efectos consistentes⁶⁹.

- (iv) Su toxicidad depende considerablemente del catión. Particularmente, la presencia de cationes a base de imidazolio induce toxicidad dependiendo de la longitud de la cadena de catión alquilo⁶⁵
- (v) La fluidez de los LIFs depende principalmente del anión⁶⁵

Estas numerosas propiedades intrínsecas hacen que los LIFs sean muy atractivos para los procesos de separación, con su amplia gama de posibles variaciones en el tamaño del dominio fluorado y los diferentes tipos de interacciones (van der Waals, coulombico y enlaces de hidrógeno) permite el diseño de un solvente tres en uno ideal para la separación de GEI fluorados. Esto ha impulsado al estudio del efecto del uso de LI con átomos de flúor en el anión para aumentar la capacidad de absorción de los gases fluorados¹.

3.6.2 APLICACIONES

Además de las aplicaciones de los LIFs como solventes de uso industrial y catalizadores de reacciones homogéneas en síntesis orgánica e inorgánica, los LIFs también han sido objeto de estudio en:

- Separaciones de gases, ya sea como medio de almacenamiento inerte para el transporte de gases como el dióxido de carbono o bien como medio de tratamiento y purificación de gas natural⁶⁵.
- En procesos de separación más eficientes para el reciclaje/recuperación de los PFC utilizados en un amplio número de aplicaciones industriales⁷⁰.
- Captura de Gases de invernadero por mecanismos de solvatación⁷¹.
- Evaluar la importancia de las interacciones moleculares dispersivas y el tamaño de los dominios apolares (dominados por interacciones moleculares dispersivas) en los LIs puros o mezclas con LI⁷².
- Aplicaciones biomédicas, en el campo de los sucedáneos de sangre artificiales de primera generación. Estos productos, adecuados solo como portadores de oxígeno y a menudo denominados terapias de oxígeno, se encuentran ahora en ensayos clínicos. Su potencial es enorme, especialmente en cirugía con su riesgo de pérdida de sangre extensa, y ya se han desarrollado una variedad de sustitutos. Los perfluorocarbonos son compuestos orgánicos inertes totalmente fluorados que pueden disolver grandes volúmenes de gases respiratorios(**Figura 13**)⁶⁵.

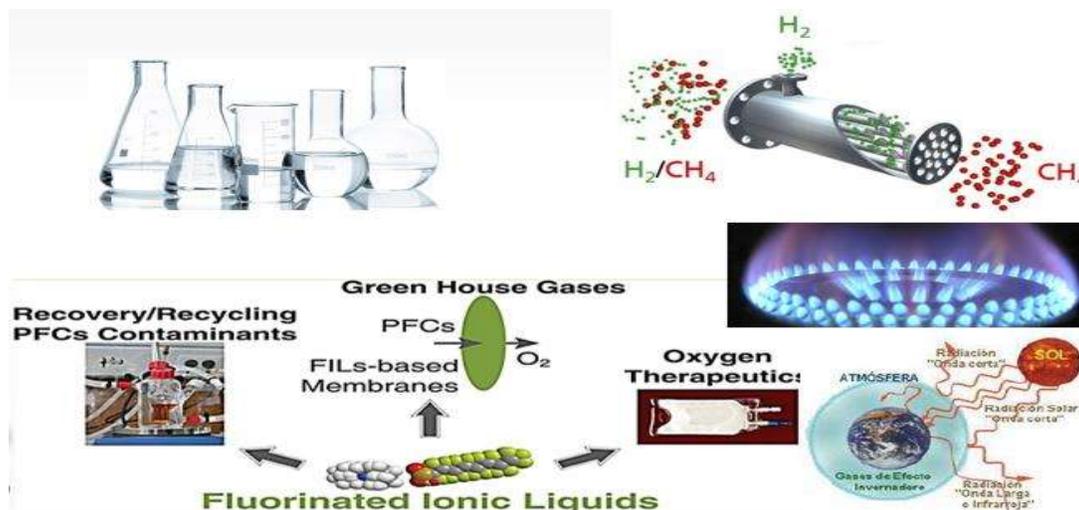


Figura 13 Aplicaciones de los LIFs⁶⁵.

3.7 CAPTURA DE HFCS MEDIANTE LIFS

El grupo de investigación de Pereiro et al., en 2013 realizó por primera vez estudios de citotoxicidad de LIFs, explorando la posibilidad de reemplazar (parcial o totalmente) los PFC con LIFs seleccionados en emulsiones terapéuticas de oxígeno, obteniendo que los LIF son más capaces de solubilizar los gases respiratorios que las emulsiones de PFC y también mostraron un buen comportamiento como surfactante, facilitando notablemente la estabilización de dispersiones de perfluorocarbonos en un LI convencional⁶⁵.

En 2013 Pereiro, Pastoriza-Gallego et al, estudiaron las transiciones sólido-líquido en LIFs utilizando calorimetría diferencial de barrido, reología y técnicas de modelado molecular como un paso esencial hacia la comprensión de su dinámica y la termodinámica y el desarrollo de aplicaciones potenciales, estudiando dos LIFs: perfluorobutanosulfonato de 1-hexil-3-metilimidazolio, [HMIm][(PFBu)SO₃], y perfluorobutanosulfonato de tetrabutilamonio, [NB₄][(PFBu)SO₃]. Los datos calorimétricos y reológicos experimentales los analizaron teniendo en cuenta la posible mesoescala estructural de los dos LIFs. Arrojando resultados de la simulación en donde indican la posible formación de tres dominios nanosegregados (polar, no polar y fluoroso) que pueden tener un profundo impacto en la investigación de líquidos iónicos. En el caso de [HMIm][(PFBu)SO₃], los tres tipos de dominios mesoscópicos pueden actuar como piezas de rompecabezas intercambiables que permiten la formación de múltiples tipos de cristales e inducir las tendencias calorimétricas y reológicas observadas⁷³.

Pereiro et al.⁷¹ estudió, los LIFs (LIFs) novedosos y no tóxicos que son totalmente miscibles en agua y podrían usarse en aplicaciones biológicas, donde los compuestos de fluorocarbono presentan una desventaja porque su solubilidad acuosa (agua y fluidos biológicos) es en la mayoría de los casos demasiado baja. El comportamiento de autoagregación de LI funcionalizados con perfluorosulfonato en soluciones acuosas los caracterizaron mediante valoración conductimétrica, calorimetría de valoración isotérmica (ITC), mediciones de tensión superficial, dispersión de luz dinámica (DLS), mediciones de viscosidad y densidad, y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los parámetros interfaciales y de agregación los calcularon mediante medidas de conductimetría, calorimetría y tensión superficial para estudiar varias propiedades termodinámicas y superficiales que demostraron que los nuevos LI funcionalizados con perfluorosulfonato tienen una actividad superficial y un comportamiento de agregación mejorados, formando distintas estructuras autoensambladas⁷¹.

La creciente concienciación sobre el impacto medioambiental de los HFCs (F-gases) utilizados en refrigeración está impulsando el desarrollo de tecnologías para recuperarlos y reciclarlos. Por tal razón Sosa et al., determinaron las isotermas de equilibrio de absorción de un solo componente a 303,15 K de HFCs utilizados en refrigeración doméstica (R-32: difluorometano, R-125: pentafluoroetano y R-134a: 1,1,1,2-tetrafluoroetano) en diferentes LI mediante un método gravimétrico, mostrando que los LI que contienen una cadena lateral de alquilo fluorado con cuatro átomos de carbono, es decir, los LIFs, tienen una mayor capacidad de absorción de gas que los LI convencionales que no contienen flúor. Todos los LI que estudiaron mostraron una selectividad ideal hacia el R-134a. Los LI convencionales que contienen flúor dieron una mejor selectividad para la separación de las mezclas binarias R-134a/R-125 y R-32/R-125, y los LIF revelaron mejores selectividades para la mezcla R-134a/R-32. Estos resultados proporcionan un conocimiento fundamental del comportamiento de estos nuevos disolventes

alternativos e información clave para su aplicación en la separación de mezclas de F-gases de refrigerantes comerciales¹.

Viera et al., estudiaron las aplicaciones farmacológicas de varios LIFs (LIFs) novedosos, totalmente miscibles con agua y con un excelente comportamiento como tensioactivo. El uso de estos nuevos LIFs como sistemas de administración de fármacos puede mejorar la biodisponibilidad, la estabilidad y la eficacia de las proteínas terapéuticas.⁷⁴ Gomes et al diseñaron cinco LIs con diferentes cadenas de alquilo hidrogenadas o fluoradas en los iones para mejorar la absorción del refrigerante 1,1,1,2-tetrafluoroetano, comúnmente conocido como R134a, midiendo la solubilidad del gas entre 303 y 343 °K hasta 3,5 bar y siguió el orden $[C_2C_1Im][NTf_2] < [C_8C_1Im][NTf_2] < [C_8C_1Im][BETI] < [C_8H_4F_{13}C_1Im][NTf_2] < [C_8H_4F_{13}C_1Im][BETI]$. Llegando a la conclusión que la solubilidad de R134a aumenta en LIFs que tienen partes fluoradas en los iones, un comportamiento que podría estar relacionado con una entropía más favorable de la solvatación. La absorción de R134a siempre es selectiva hacia gases atmosféricos como el nitrógeno, los LI con partes fluoradas son más selectivos para separar R134a del etano (C_2H_6), mientras que sus contrapartes hidrogenadas son más adecuadas para separar R134a del perfluoroetano (C_2F_6). En general, este estudio proporciona una perspectiva integral sobre cómo se puede explorar la fluoración de LIs para reciclar selectivamente los HFCs de efecto invernadero⁵.

En el contexto del desarrollo de nuevos procesos de separación para separar hidrofluorocarbonos (HFC) en el uso de refrigerantes, Zakrzewska et al combinaron los datos experimentales nuevos y recientes con modelos precisos utilizando la ecuación de estado SAFT para evaluar la viabilidad de la absorción de R134a en nuevos LIFs (LIF) y disolventes eutécticos profundos (DES). El estudio se completó con la síntesis de seis DES basados en la combinación de $[C_2mim][Cl]$ como aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA), y $[HC_4F_9CO_2]$ y $[HC_4F_9SO_3]$ como donantes de enlaces de hidrógeno (HBD) para estudiar la solubilidad de R134a desde un enfoque teórico experimental. Lo que ayudo a proporcionar nuevos datos experimentales, incluida la densidad, la viscosidad y la solubilidad de los gases fluorados, para estos sistemas⁷⁵.

Hospital-Benito et al utilizaron una metodología basada en COSMO/Aspen Plus para evaluar el rendimiento de LIF/LI como absorbentes en la escala de proceso de dos gases HFCs, el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R 134a) y difluorometano (R-32). Los resultados de la columna de absorción en modo de equilibrio revelaron que el comportamiento de los LIF/IL es similar en las mismas condiciones, alcanzando mayores eficiencias en el caso de absorber R-134a a una alta presión parcial de F-gas. Los cálculos basados en la velocidad en la columna de embalaje demostraron un control cinético con LIF/IL altamente viscosos, revelando mayores diferencias de rendimiento entre los absorbentes LIF/IL. También evaluaron la etapa de regeneración en condiciones casi industriales. Las condiciones de funcionamiento de la columna de absorción las optimizaron con una columna de altura de 10 m y diámetro que varió de 1,1 a 1,2 m a 10 bar de presión total, alcanzando el 90% de recuperación de gas F con un rango L/G de 6–10. Finalmente, el análisis económico preliminar reveló costos operativos para recuperar el 90% del gas F de 70 \$/ton (R-134a) y 130 \$/ton (R-32) con el LIF/IL que reveló el mejor comportamiento, el triflato de 1-etil-3-metilimidazolio³

Jiang et al, investigaron sistemáticamente la relación estructura-propiedad entre los comportamientos termodinámicos y las interacciones débiles en los sistemas F-

gas/LIF, mediante la captura eficiente de HFCs como el hexafluoroetano (R116) y el 1,1,1,2- tetrafluoroetano (R134a). se centraron en dos cationes, 1-octil-3-metilimidazolio ([OMIM]⁺) y 1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)-3-metilimidazolio ([FOMIM]⁺), y dos aniones, bis(trifluorometilsulfonyl)amida ([Tf₂N]) y bis(pentafluoroetilsulfonyl)amida ([BETI]). Los resultados indicaron que, si bien tanto el catión fluorado como el anión pueden mejorar la solubilidad de los HFCs, la contribución del catión fluorado al aumento de la solubilidad es mayor que la del anión fluorado.⁷⁶

Jovell et al también utilizó el paquete termodinámico COSMO-RS integrado en un simulador de proceso Aspen Plus para evaluar el rendimiento de un LIF para recuperar difluorometano (R-32) de la mezcla comercial R-407F. La sostenibilidad ambiental del proceso de recuperación (escenario de economía circular) se analizó con un enfoque de evaluación del ciclo de vida (ECV), comparando los resultados obtenidos con la producción convencional de R-32 (escenario de referencia). Los resultados revelaron una recuperación del 30%, del 98 % en peso de R-32 adecuado para una mayor reutilización con una reducción de la carga ambiental en el rango del 86-99% en comparación con la producción del R-32². Este estudio puede guiar el desarrollo de nuevas tecnologías de recuperación de HFCs para mejorar los impactos ambientales de estos compuestos desde una perspectiva de economía circular⁷⁷.

3.8 QUÍMICA COMPUTACIONAL

La Química Computacional (QC) fundamenta sus métodos en la aplicación de una serie de algoritmos y aproximaciones que permiten resolver las ecuaciones para describir los sistemas microscópicos⁷⁸. La calidad de los resultados depende directamente de la calidad de las aproximaciones: cuanto más sofisticadas sean éstas, más aceptables serán los valores obtenidos. No obstante, ha de tenerse siempre en cuenta que no es posible abordar un sistema sin aproximaciones y cuanto menor sea el número de éstas, más complicado resultará el cálculo⁷⁹. Igual ocurre al incrementar la complejidad de los sistemas; cuanto mayor es el tamaño de éste (mayor número de átomos) más aumenta el número de variables a tener en cuenta y más se dificulta su resolución⁷⁹ (**Figura 14**).

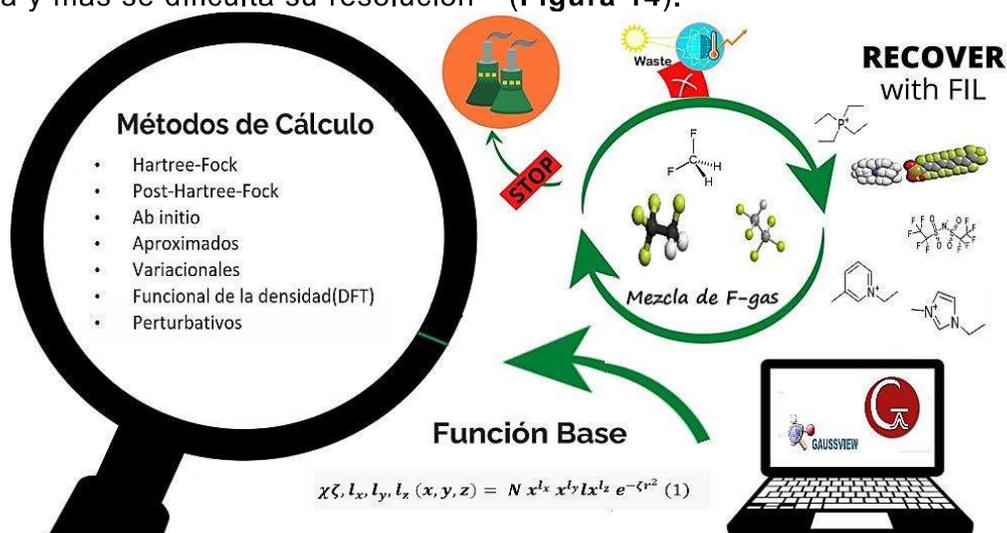


Figura 14 Química computacional aplicada a la captura de F-gases mediante LIFs (Autor)

Así, la QC es capaz de simular estructuras y reacciones numéricamente, basada total o parcialmente en leyes fundamentales de la física, permitiendo así el estudio de compuestos intermediarios inestables y de estados de transición. Hace uso de la Mecánica Clásica (MC) y de la Mecánica Cuántica (MQ) para resolver ecuaciones. La primera, MC, aplica la segunda ley de Newton para estudiar sistemas químicos; es determinista, lo que le permite integrar la ecuación de Newton con respecto al tiempo y no considera explícitamente los electrones, es decir, el cálculo está enfocado a los núcleos; Mecánica Molecular y Dinámica Molecular son métodos que presentan este tratamiento de sus ecuaciones. Por su parte, la MQ, que es la correcta descripción matemática del comportamiento de los electrones y su efecto químico, se enfoca en resolver la ecuación de Schrödinger, ecuación (1), para describir una molécula tratando directamente la estructura electrónica del sistema. De aquí se obtienen diferentes métodos de estructura electrónica, los cuales se dividen según la forma en la que se resuelva la ecuación Schrödinger: métodos ab initio, semi-empíricos y teoría funcionales de la densidad.⁸⁰

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

3.8.1 MÉTODOS DE CALCULO

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 semi-empíricos (**Figura 15**)⁷⁸. Los métodos ab initio, del latín “desde el principio”, es el nombre que reciben los cálculos computacionales que son directamente derivados de principios teóricos, sin tener en cuenta datos experimentales. Se utilizan aproximaciones matemáticas para que el proceso de cálculo sea el menor posible, simplificando o buscando una solución aproximada para los modelos matemáticos que describen estos sistemas.⁸¹

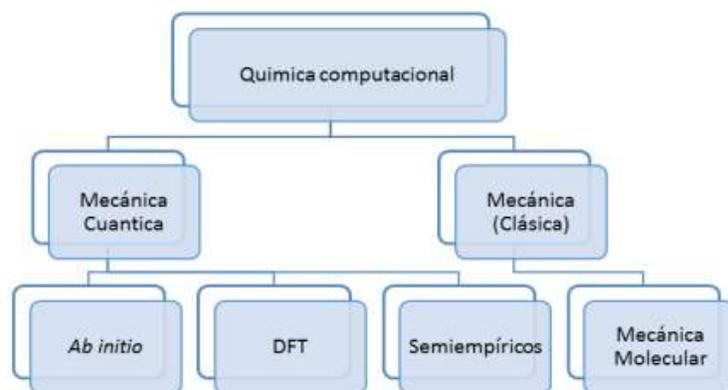


Figura 15 Métodos de química computacional basados en la mecánica cuántica y la mecánica clásica (Jensen, 2007)

1. **Métodos de Hartree-Fock:** usan funciones con un único determinante. Los únicos parámetros variacionales en este caso son los coeficientes de desarrollo de los orbitales moleculares en la base de cálculo⁷⁸.
2. **Métodos ab initio:** son aquellos en los que las únicas aproximaciones son las que se siguen del tipo de función de onda empleado, sin incluir aproximaciones adicionales⁷⁹.
3. **Métodos aproximados:** son métodos en los que se introducen aproximaciones adicionales con el propósito de aligerar el cálculo. Destacan

los llamados semiempíricos y los de pseudopotenciales. Se usan para cálculos en sistemas muy grandes⁷⁸.

4. **Métodos variacionales:** están basados en el método variacional, es decir, son aquellos en los que los parámetros incluidos en la función de onda se determinan con la condición de mínimo de la energía electrónica⁷⁹.
5. **Métodos de funcional de la densidad:** también llamados métodos DFT. Son métodos en los que la ecuación de Schrödinger original se sustituye por otra aproximada de acuerdo con la Teoría del funcional de la densidad. Son muy empleados porque permiten tratar sistemas relativamente grandes recogiendo más correlación que el Hartree-Fock.
6. **Métodos perturbativos:** basados en la teoría de perturbaciones. Parten de una función calculada en un sistema que guarde alguna semejanza con el que se quiere estudiar, y la usan como punto de partida para estimar las del sistema de interés. Funcionan tanto mejor cuanto más parecidos son ambos sistemas.⁸²

3.8.2 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

Hohenberg y Kohn en 1964, en su teorema prohíbe que dos sistemas diferentes tengan la misma densidad, pero no garantiza que, dada una densidad ρ , exista al menos un sistema con esa densidad, es decir los funcionales quedarían indefinidos (primer teorema de Hohenberg – Kohn)⁸³.

Al corresponder esta densidad electrónica al cuadrado de la función de onda (densidad de probabilidad) integrado a lo largo de $N - 1$ coordenadas electrónicas, resulta presentar únicamente tres variables sea cual sea el tamaño del sistema, mientras tanto, manejar la función de onda implica el manejo de $3N$ variables + N espines. Asimismo, el segundo teorema de Hohenberg – Kohn establece que solo puede calcularse la energía mínima del sistema al emplear la densidad electrónica exacta de éste (lo cual en esencia remite al principio variacional). Pese a conocerse la existencia de esta correlación, el *funcional* (formulación matemática para obtener un valor numérico a partir de una función y no directamente de las variables) que conecta la densidad electrónica y la función de onda no es conocido⁷⁹. Por ello, toda aplicación de la DFT implica el diseño previo de un funcional adecuado. Sin embargo, la formulación inicial de Hohenberg y Kohn es insuficiente; en ésta se asume un modelo de gas electrónico uniforme basado en la teoría de Thomas – Fermi – Dirac que no predice la existencia de enlace y por ende no puede tratar moléculas (además de introducir un error importante en las predicciones de energía para los sistemas que pueden manejarse). Este problema fue abordado por Kohn y Sham en 1965 introduciendo el concepto de orbital – tal que la teoría resulte aplicable a sistemas químicos no monoatómicos – y tratando la energía cinética – principal problema del tratamiento anterior – como suma de un término calculable exactamente y otro de corrección para obtener mejores predicciones⁸⁴. En este tratamiento se obvia la interacción electrónica a la hora de calcular la energía cinética al introducir ésta un error pequeño en el valor final que se introduce en un término adicional de correlación –intercambio:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

Donde T_S es la energía cinética, E_{ne} la energía de interacción núcleo–electrones, J la energía potencial eléctrica coulombica y E_{xc} la energía de correlación–

intercambio, todos ellos funcionales de ρ . Se toma la expresión anterior como definición para E_{xc} ; término que no puede definirse de forma alternativa, por su carácter puramente mecanocuántico, el cual se determina a través del principio variacional. Las ecuaciones de Kohn–Sham ecuación (3) son de pseudovalores propios que generan un juego de orbitales de Kohn–Sham.

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (3)$$

Si conociéramos el funcional $E[\rho]$ exacto, los valores propios de las ecuaciones de Kohn–Sham corresponderían con las energías exactas de los orbitales moleculares (tal que la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) corresponde con la energía de ionización del sistema cambiada de signo: teorema de Koopmans. La energía total obtenida por DFT conociendo el funcional exacto sería la energía exacta, incluyendo la correlación electrónica, no obtenible con métodos de gasto computacional. No obstante, como ya hemos dicho este funcional exacto es *desconocido* y han de tomarse aproximaciones que obviamente darán también energías aproximadas. Entre éstas, se pueden destacar:

1. **Métodos corregidos por gradiente (LYP).** Se desecha el modelo de gas electrónico uniforme, asumiendo la dependencia de la energía de correlación no sólo de la densidad electrónica sino de las derivadas de ésta. Se han propuesto diversos funcionales de este tipo, así como correcciones sobre éstos, si bien algunos de ellos presentan importantes problemas en la modelización de los sistemas (predicción de correlaciones en sistemas de un electrón, no cancelación de algunos parámetros)
2. **Funcionales híbridos:** Es posible considerar la energía E_{xc} en función de un parámetro $\lambda \in [0,1]$ que caracterice la interacción electrónica. En el límite $\lambda = 0$ no hay interacción y E_{xc} no contiene energía de correlación, sólo de intercambio.

3.8.2.1 Funcional B3LYP

Es un funcional híbrido compuesto por el funcional de intercambio exacto de Hartree Fock (E_{HF}^X) y el funcional de intercambio de aproximación local (E_{LDA}^X), un funcional GGA (Aproximación de gradiente Generalizado) de intercambio (Becke 88) y dos funcionales de correlación, uno de aproximación local (E_{LDA}^C) y otro GGA de Lee-Yang-Parr (E_{LYP}^C), dando como resultado la siguiente ecuación (4):

$$E_{B3LYP}^{XC} = aE_{HF}^X + (1 + a)E_{LDA}^X + bE_{B88}^X + (1 - C)E_{LDA}^C - cE_{LYP}^C \quad (4)$$

Donde a, b y c son coeficientes determinados por ajustes con datos experimentales para optimizar energías de disociación. Debido a la exactitud de los resultados obtenidos con este funcional, es utilizado para un amplio rango de compuestos, principalmente con moléculas orgánicas. A lo largo de este estudio se utilizará para la gran mayoría de cálculos un método DFT con el funcional híbrido B3LYP (B3 + funcional corregido por gradiente Lee – Yang – Parr), que ofrece buenos resultados con un gasto computacional pequeño.⁸⁵

3.8.3 FUNCIONES DE TIPO GAUSSIANO

Los algoritmos computacionales operan empleando una serie de funciones de base para expresar ψ ; éstas son simplemente funciones matemáticas empleadas para

modelizar el sistema. Si bien en principio no hay restricciones en cuanto al tipo de funciones a emplear, se toman dos consideraciones principales a la hora de seleccionar un tipo de función u otro: por una parte, que las funciones tengan un comportamiento aceptablemente próximo al que presentan los sistemas a modelizar y por otra, que el cálculo de las integrales requeridas para calcular la energía sea lo más simple posible⁸⁶. Casi universalmente, se emplean juegos de funciones de base de tipo gaussiano (*GTO – Gaussian Type Orbitals*) de la forma:

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (5)$$

Si bien existen funciones que a priori son más adecuadas para la modelización del comportamiento de los electrones (*orbitales STO – Orbitales de tipo Slater – que introducen armónicos esféricos y dependen exponencialmente de r*), sobre todo en las proximidades del núcleo, los GTOs ofrecen como principal ventaja un cálculo de integrales mucho más rápido y sencillo que permite utilizar un número de funciones de base mucho mayor para compensar su representación más pobre del comportamiento electrónico.⁸⁵

Ya seleccionado el tipo de función de base, es determinante el número de éstas en el juego de funciones para determinar la precisión con la que podrán representar los orbitales moleculares de la molécula; si bien cuanto mayor sea este número mejor será el modelo obviamente ello eleva sustancialmente el coste computacional (aunque en el caso de los GTOs está depende del número de funciones/coste no es tan acusada como con otras funciones de base) y no siempre es práctico. El juego de funciones a emplear ha de seleccionarse en todos los casos según el tipo de sistemas y la precisión requerida. Es muy habitual emplear funciones contraídas; éstas, en lugar de presentar un parámetro optimizable variacionalmente para cada función de base empleada, fijan algunas combinaciones lineales limitando así el número de parámetros a optimizar. Si bien ello reduce la flexibilidad del conjunto de funciones y hace menos preciso el cálculo, permite un gasto computacional mucho menor, que es de particular interés para representar los orbitales más internos del sistema (cuyo interés químico es muy limitado). Se denotan como PGTO (primitive Gaussian type orbitals) o primitivas a las funciones de partida y como CGTO (contracted Gaussian type orbitals) a las obtenidas una vez fijados los parámetros – cada una de las cuales consta de varios PGTO. Asimismo, para ciertos sistemas es de gran interés el uso de funciones de polarización (incorporación de orbitales p, d, f... en la descripción de orbitales s, d, p... para mejorar su orbital) así como de funciones difusas (con exponentes pequeños, permiten describir mejor el comportamiento en regiones alejadas del núcleo, importante para la determinación de algunas propiedades moleculares como la polarizabilidad, pero son muy poco contribuyente energéticamente y que se describe mal en ausencia de este tipo de funciones).⁸⁵

Hay dos formas generales para contraer un conjunto de primitivas GTOs, estas son: segmentada y general; en esta última se usa el mismo conjunto de exponentes para varios conjuntos de funciones, tales como *2s* y *2p*, y a menudo son también referidas como un conjunto de base de valencia dividida. Un conjunto de base de valencia dividida es la primera forma por la que un conjunto de base puede ser agrandada mediante el incremento del número de funciones de base. Este tipo de arreglo es usado por Pople en los conjuntos de base que llevan su nombre, mismos que son de los más usados dentro de las funciones de base tipo GTO, tales como: 6-31G, 6-311G.

3.8.3.1 Base 6-311++G**

El conjunto de base de Pople está descrito por la notación 6-31G, lo que manifiesta que los orbitales del *core* (los más cercanos al núcleo) están descritos por una única contracción de seis funciones primitivas GTO, mientras que los orbitales de la capa de valencia están descritos por dos funciones contraídas, una con tres primitivas y otra con una.

En este trabajo se hará uso de la base **6-311++G****; donde la notación 6-311 representa un triple conjunto de valencia dividida, donde los orbitales del core son una contracción de seis primitivas GTO y la valencia está dividida en tres funciones, representada por tres, una y una primitivas GTO, respectivamente.⁸⁰

Los dos símbolos de más (++) indican las funciones difusas agregadas a la base, el primer signo indica un conjunto de difusas *s* y *p* en los átomos pesados y el segundo, indica que una función difusa *s* es añadida también a los átomos de hidrógeno. Además de permitir el estudio de aniones, la adición de funciones difusas permite describir interacciones de largo alcance, como puentes de hidrógeno y van der Waals, mismas que están presentes en los sistemas en estudio de este trabajo. Los dos asteriscos (**) representan las funciones polarizadas y son indicadas después de la G; un asterisco significa que el conjunto de primitivas *d* fue añadido a átomos distintos al hidrógeno, dos asteriscos significan que un conjunto de primitivas *p* ha sido añadido también al hidrógeno. Lo anterior permite tener resultados más exactos en cuanto a geometrías y frecuencias vibracionales. (Krishnan et al., 1980). Es decir, en este trabajo de investigación se empleará principalmente el juego de funciones **6-311++G** (d, p)**.

3.8.4 ERROR DE SUPERPOSICIÓN DE BASE

El error de superposición de base (BSSE, basis set superposition error) es el error introducido cuando los átomos de una molécula se encuentran demasiado cerca, ocasionando que las funciones de base se traslapen. Lo anterior resulta en una sobreestimación de la energía del complejo, dado que las energías de interacciones débiles como las de van der Waals y las tipo puente de hidrógeno, son demasiado grandes pues las funciones de base de una de las moléculas actúa para describir la densidad electrónica de la otra.⁸⁰

Este error está presente en todos los cálculos moleculares que implican conjuntos de base finita, pero en la práctica su efecto puede llegar a ser muy importante en los cálculos que implican complejos débilmente unidos, como los estudiados en este trabajo⁷⁹. Una forma aproximada de evaluar el BSSE de Boys y Bernardi, que considera los términos de relajación de los fragmentos y los cambios de conformaciones en la forma geométrica ecuación (6). Las energías de interacción o enlace están dadas por la siguiente ecuación (6):

$$\Delta E_{CX[n]-gas}(KJ/mol) = E_{CX[n]-gas} - E_{CX[n]} - E_{gas} + BSSE \quad (6)$$

Donde $\Delta E_{CX[n]-gas}$, $E_{CX[n]}$, E_{gas} son las energías totales de las moléculas HFCs, LIFs y los complejos LIFs- HFCs.

3.8.5 GEOMETRÍA, CARGA Y MULTIPLICIDAD

Geometría: son las coordenadas de los núcleos de los átomos que forman la molécula. Debe recordarse que estas coordenadas son fijas en cada resolución de la Ec (7) mediante el proceso variacional.

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(r,R) = \hat{H}_{el}(R)\psi_{el}(r,R) \quad (7)$$

donde $\hat{H}_{el}(R)$ es la energía electrónica del sistema para el juego de posiciones de los núcleos dado por R. El hamiltoniano electrónico, \hat{H}_{el} , contiene los términos de energía cinética de los electrones, atracción nuclear de los electrones por los núcleos y repulsión entre electrones. Es muy importante notar que la energía electrónica no es un número sino una función de las posiciones de los núcleos

Optimización de geometría: consiste en variar las coordenadas de los núcleos para determinar el juego de posiciones de estos para las que la energía potencial total es un mínimo local respecto a estas coordenadas. No se debe confundirse la minimización de la energía en el proceso variacional (en el que las coordenadas de los núcleos se mantienen fijas) con la optimización de la geometría, en la que se varían esas coordenadas.

Carga: se refiere a la carga neta del sistema (cero para los sistemas neutros, positiva para los cationes y negativa para los aniones).

Multiplidad: se refiere al espín neto del estado electrónico (*singlete*: $S = 0$, *doblete*: $S = 1/2$, *triplete*: $S = 1$, etc.). Para los sistemas moleculares neutros, el estado fundamental suele ser un singlete en la gran mayoría de los casos en que el número total de electrones es par⁸².

3.8.6 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

Se analizaron algunas propiedades electrónicas de interés como el potencial electrostático molecular (MEP), y las energías de orbitales moleculares fronteras (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO y Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO).

3.8.6.1 Potencial Electrostático Molecular (MEP)

El Potencial Electrostático Molecular (MEP) muestra la distribución de carga del sistema el cual se utiliza para determinar cómo las moléculas interactúan entre sí, asimismo la forma, el tamaño y el momento dipolar de la molécula siendo así un método cualitativo para comprender la distribución electrónica y polaridad relativa de los sistemas moleculares⁸⁷. El MEP permite el estudio de procesos biológicos al representar las posibles interacciones como puentes de hidrógeno, los cuales son consideradas como una herramienta útil en el estudio de reactividad molecular, indicando las regiones de alta y baja densidad electrónica o prediciendo el comportamiento nucleofílico o electrofílico de los sistemas moleculares⁸⁸. La visualización del MEP se realiza mediante una codificación de colores que indica la distribución de carga electrónica en el sistema. Las zonas con más densidad electrónica generalmente se representan en color rojo, las zonas intermedias en colores amarillos a verdes y las zonas con menor densidad electrónica en color azul⁸⁹.

El mapa de contorno adquiere coloraciones, como se ven representadas en la **Figura 16**, que nos permiten identificar que tan negativa o positiva es una región de la molécula, convirtiéndose así, en una herramienta útil para predecir ataques nucleofílicos y electrofílicos. Un valor negativo en el potencial indica una atracción del protón hacia zonas en donde se concentra la densidad electrónica de la molécula, como pares de electrones, enlaces π , y un valor positivo corresponde a la repulsión de los protones por los núcleos atómicos en las regiones de baja densidad electrónica donde la carga de los núcleos está parcialmente apantallada⁸⁸.

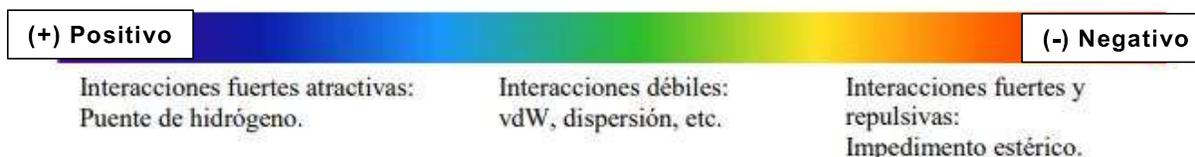


Figura 16 Escala de colores para representar cargas atómicas

3.8.6.2 Orbitales Moleculares Frontera

Los orbitales moleculares de fronteras (HOMO, orbital molecular de mayor energía ocupado, *Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO, (orbital molecular de menor energía desocupado, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) se pueden relacionar con las medidas de donar o aceptar electrones, respectivamente. Una mayor energía del orbital HOMO indica un mayor comportamiento como donador de electrones. Por otro lado, una menor energía del orbital LUMO indica una mayor afinidad electrónica⁸⁸. Mientras algunos sistemas moleculares son susceptibles de donar electrones, otros los pueden aceptar fácilmente. Por lo que un indicador importante para el comportamiento de las moléculas en diferentes procesos fisicoquímicos es la energía Gap, se define como:

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (8)$$

Un valor pequeño de energía gap favorece las condiciones para la interacción entre un donador y un aceptor de electrones⁹⁰

3.8.7 GAUSSIAN Y GAUSSIAN VIEW

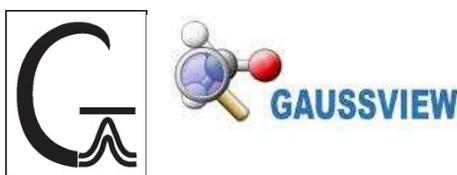


Figura 17 Logo de GAUSSIAN y su interfaz gráfica. tomado de: <https://gaussian.com/>

Gaussian⁹¹ es un programa típico y sumamente extendido para realizar cálculos de estructura electrónica **Figura 17**. Aun cuando es posible realizar cálculos MM y semi-empíricos, su empleo más frecuente es en el cálculo ab initio Hartree-Fock, post-Hartree-Fock y DFT⁹².

Gaussian, es un sistema de programas conectados para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica **Figura 18**. Es capaz de predecir muchas propiedades moleculares y reacciones químicas, incluyendo:

- Energías y estructuras moleculares
- Energías y estructuras de estados de transición

- Frecuencias vibracionales
- Espectros IR y Raman
- Propiedades termodinámicas, entre otras.

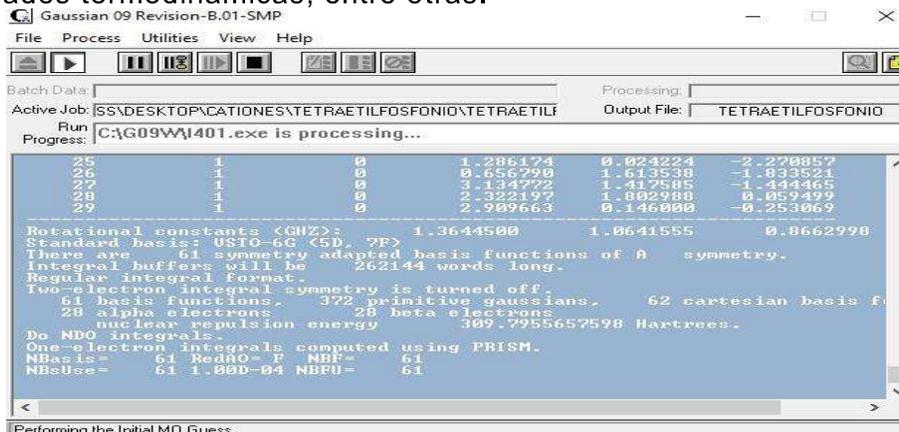


Figura 18 Pantalla de ejecución de Gaussian 09⁹¹.

Los cálculos pueden realizarse para sistemas en fase gaseosa y en solución, en sus estados fundamentales y excitados. Así, Gaussian permite explorar áreas de interés químico como efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, etc.⁹²

El software Gaussian utiliza una interfaz sencilla para el usuario denominada GaussView, capaz de construir moléculas de manera visual, lo que permite introducir la estructura de la molécula y demás datos mediante comandos a través de un entorno visual más atractivo mediante ventanas que se despliegan y que contienen toda la información necesaria para resolver el caso, sin recurrir a realizarlo a través de programación. La Figura 19 enseña el entorno del software GaussView (Versión 6.0.16) con las barras de herramientas de comandos del software y la pantalla donde se visualiza a la molécula a construir.

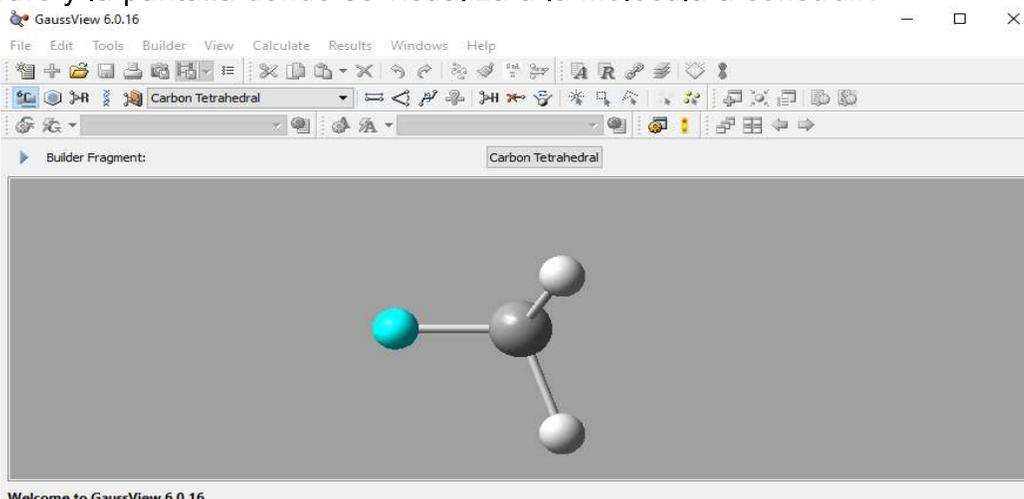


Figura 19 Interfaz GaussView 6.0.16 del software Gaussian⁹³

3.8.8 COSTE DE CALCULO

El coste de cálculo depende del tamaño del sistema, el método empleado y el tamaño de la base⁹⁴. En lo referente al método, para un sistema dado, cuanto mayor es el nivel de cálculo, mayor es el coste (tiempo) de cálculo. Así, un cálculo semi-

empírico suele ser más rápido que un Hartree-Fock o un DFT, y uno de estos es más rápido que un cálculo post-Hartree-Fock⁷⁹. En lo que se refiere al tamaño de la base, cuanto mayor es el tamaño de esta, mayor es el coste. Formalmente, en los métodos Hartree-Fock y DFT el coste aumenta con la cuarta potencia del número de funciones de base, y en los post-Hartree-Fock, con la quinta.⁸²

Se sabe que los gases de efecto invernadero fluorados (F-GEI) como los hidrofluorocarbonados HFCs, R-32: difluorometano, R-125: pentafluoroetano y R-134a: 1,1,1,2-tetrafluoroetano contribuyen a la contaminación ambiental.⁴ Los HFCs como ya se mencionó, se han capturado por medio de LIFs, por tal motivo, en este trabajo se evalúa mediante química computacional la captura de estos gases HFCs, mediante 6 LIFs. Además, se estudian las propiedades fisicoquímicas de las estructuras geométricas de complejación LIFs-HFCs mediante el uso de cálculos DFT de cada complejo, así como las posibles interacciones de los LIFs [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [P₂₂₂₂][NTf₂], [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Py][BETI], [P₂₂₂₂][BETI], con los gases R-32, R-125, R-134a. Por último, se estudia el efecto del HFCs R-32, R-125 y R-134a. sobre las propiedades electrónicas y vibracionales de los LIFs [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [P₂₂₂₂][NTf₂], [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Py][BETI], [P₂₂₂₂][BETI].

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la captura de gases hidrofluorocarbonados R-32, R-125, R-134a en LIFs empleando el método DFT.

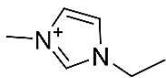
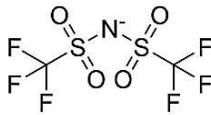
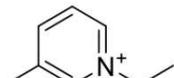
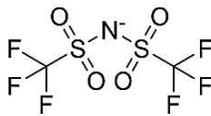
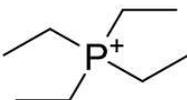
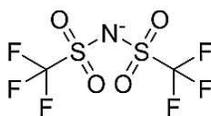
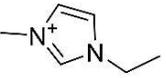
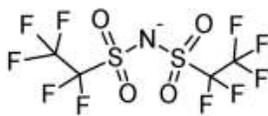
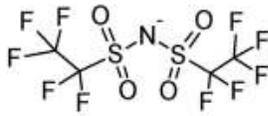
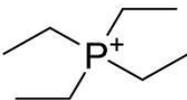
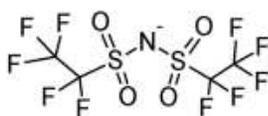
4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- a) Optimizar las geometrías de menor energía del catión imidazolio, piridino, fosfonio, y de los aniones bis(trifluorometilsulfonil)imida, bis(pentafluoroetilsulfonil)imida, mediante el método semi-empírico PM6 usando Gaussian 09.
- b) Optimizar las geometrías de menor energía los LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[P_{2222}][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, $[P_{22222}][BETI]$ y los HFCs (R-32, R-125, R-134a) mediante el método DFT usando Gaussian 09.
- c) Obtener las estructuras más estables para cada HFCs, liquido iónico fluorado (LIFs), y de los complejos LIFs-HFCs con sus energías de los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) y sus gráficas del MEP.
- d) Evaluar las frecuencias vibracionales y los parámetros estructurales energéticos de los LIFs y los complejos LIFS-HFCs.

5. METODOLOGÍA

El proyecto de investigación se lleva a cabo mediante química computacional, empleando la metodología de Yu et al.⁷⁶, donde se usó Gaussian 09⁹¹ y GaussView⁹³ para evaluar la captura de los LIFs, [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [P₂₂₂₂][NTf₂], [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Py][BETI], [P₂₂₂₂][BETI] (**Tabla 4**) con gases hidrofluorocarbonados el R-32, R-125, y R-134a (**Tabla 2**).

Tabla 4 Estructuras de Aniones y cationes de LIFs usados en este trabajo para captura de HFCs.

Designación del líquido iónico	Estructura química	
	cation	anión
Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio [C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]		
Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilpiridino [C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]		
Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de tetraetilfosfonio [P ₂₂₂₂][NTf ₂]		
Bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio [C ₂ C ₁ Im][BETI]		
Bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilpiridino [C ₂ C ₁ Py][BETI]		
Bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida de tetraetilfosfonio [P ₂₂₂₂][BETI]		

Para ello la teoría funcional de densidad (DFT) es un excelente compromiso entre el costo computacional y los resultados razonables, que pueden predecir con precisión la estructura molecular y los correspondientes parámetros termodinámicos. La optimización de los sistemas en estudio se llevó a cabo haciendo uso del anexo F y en el orden que se muestra a continuación:

5.1 OPTIMIZACION DE GEOMETRIAS

5.1.1 OPTIMIZACION DE LOS IONES:

Los cationes $[P_{22222}]^+$, $[C_2C_1Im]^+$ $[C_2C_1Py]^+$ así como los aniones $[NTf_2]^-$ $[BETI]^-$ se optimizaron por separado usando método semi-empírico PM6 obteniendo los archivos .log y .chk para los cationes y aniones **Figura 20**

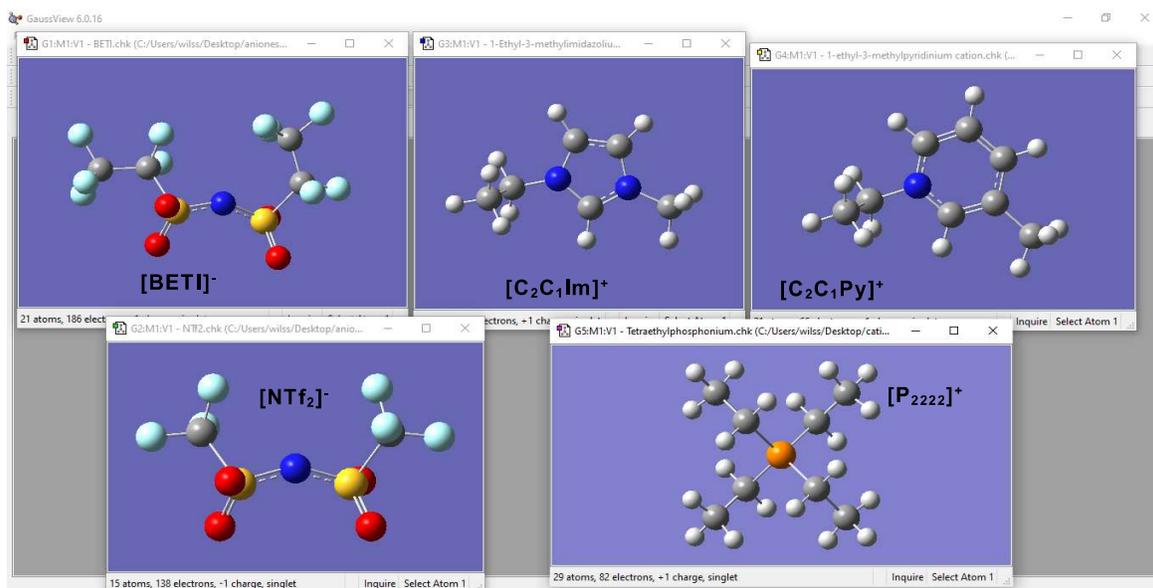


Figura 20 Optimización de los cationes y aniones

5.1.2 OPTIMIZACION DE LOS LIFs:

Una vez optimizados los iones y los cationes se procedieron a la optimización de los LIFs completos (anión y catión juntos) $[C_2C_1Im]^+[NTf_2]^-$, $[C_2C_1Py]^+[NTf_2]^-$, $[P_{2222}]^+[NTf_2]^-$, $[C_2C_1Im]^+[BETI]^-$, $[C_2C_1Py]^+[BETI]^-$, $[P_{2222}]^+[BETI]^-$ con DFT en el nivel de cálculo $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$. Las estructuras iniciales de menor energía de los iones obtenidos en el paso anterior se posicionaron con base en sus potenciales electrostáticos (PES), empatando al anión con las regiones de mayor distribución de carga positiva del catión.

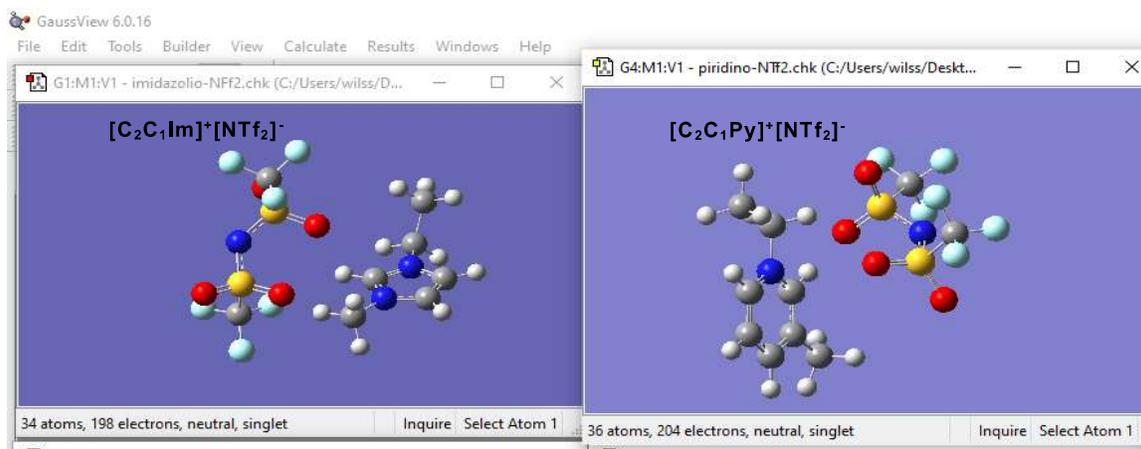


Figura 21 Optimización de los LIFs

5.1.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS HFCs

Seguidamente los HFCs (R-32, R-125, R-134a) se optimizaron por separado usando el método DFT en el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$. los resultados obtenidos en archivos .log y .chk se obtuvieron con el mínimo de energía total para los HFCs **Figura 22**

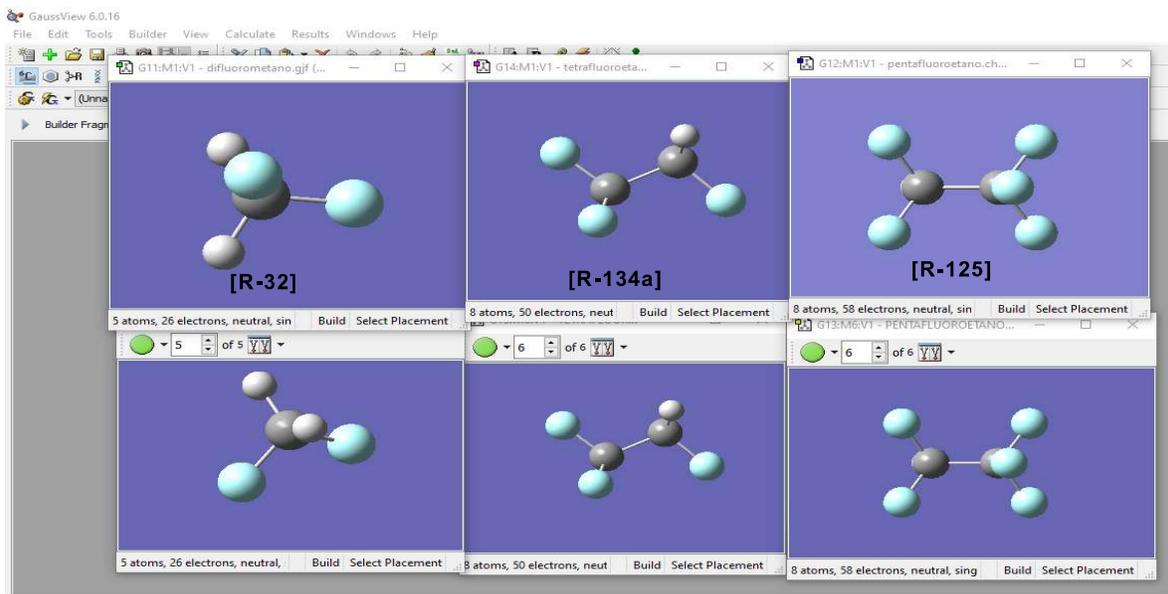


Figura 22 Optimización de los HFCs R-32, R-125 y R-134a

5.1.4 OPTIMIZACIÓN DEL COMPLEJO LIFS-HFCs

Posteriormente, se optimizaron los complejos LIFs–gas con DFT en el nivel de cálculo $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$. Para ello, se emplearon como punto de partida las estructuras iniciales de menor energía de cada LIFs iones y gas hidroflocarbonado (HFCs), se posicionaron en base en sus potenciales electrostáticos (PES), empatando el LIFs con las regiones de mayor distribución de carga del HFCs (**Figura 23**).



Figura 23 Optimización de los complejos LIFs-HFCs.

Todas las configuraciones optimizadas se confirmaron por la presencia de mínimos de energía local sin ninguna frecuencia imaginaria. A partir del cálculo de la

optimización se obtuvieron las geometrías más estables de la molécula individual para cada HFCs, y los LIFs.

5.2 ENERGÍAS DE INTERACCIÓN DEL SISTEMA

Las frecuencias vibratorias se calcularon para los LIFs y los complejos LIFs-HFCs optimizados al mismo nivel de teoría, y la ausencia de frecuencias imaginarias demostraron que cada geometría es un mínimo en su superficie de energía potencial. Las energías de interacción del LIFS y LIFs-HFCs, se calcularon incluyendo la energía de corrección de contrapeso (CP) del BSSE mediante la ecuación (6); Luego se importaron las salidas de frecuencia en el GaussView 06 para obtener las figuras finales en forma de banda. En GaussView 06, se utilizó la función de Lorentz (ecuación (9)) para simular la forma de la banda. Ningún factor de escala es aplicado a las frecuencias vibratorias para una comparación sistemática de espectros IR de los LIFs con los complejos LIFs-HFCs. Para ello después de importar el archivo .out se va a Results→Vibrations de la barra de herramientas de GaussView.

$$\text{Funcion de Loretz } L(\omega) = \frac{FWHM}{2\pi(\omega - \omega_i)^2 + 0.25FWHM^2} \quad (9)$$

5.3 MOLECULARES DE FRONTERA HOMO Y LUMO Y POTENCIAL ELECTROSTACTICO MOLECULAR(MEP)

Después de obtenidas las optimizaciones de cada molécula y realizados los cálculos correspondientes mediante Gaussian 09 se procedió a importar el archivo .chk y se abrió mediante Gaussian View donde se mostraron los resultados HOMO, LUMO y MEP de simulación. En el caso de este fichero los resultados se visualizaron haciendo clic en la opción Results→Surfaces/Contours. En cuanto a los orbitales HOMO y LUMO, se realizó los siguientes pasos.

- Cube actions => New Cube => HOMO, LUMO
- Surface Actions => New surface (**Figura 24**)

De esta forma se calcula la energía Gap de estos orbitales mediante la ecuación (8).

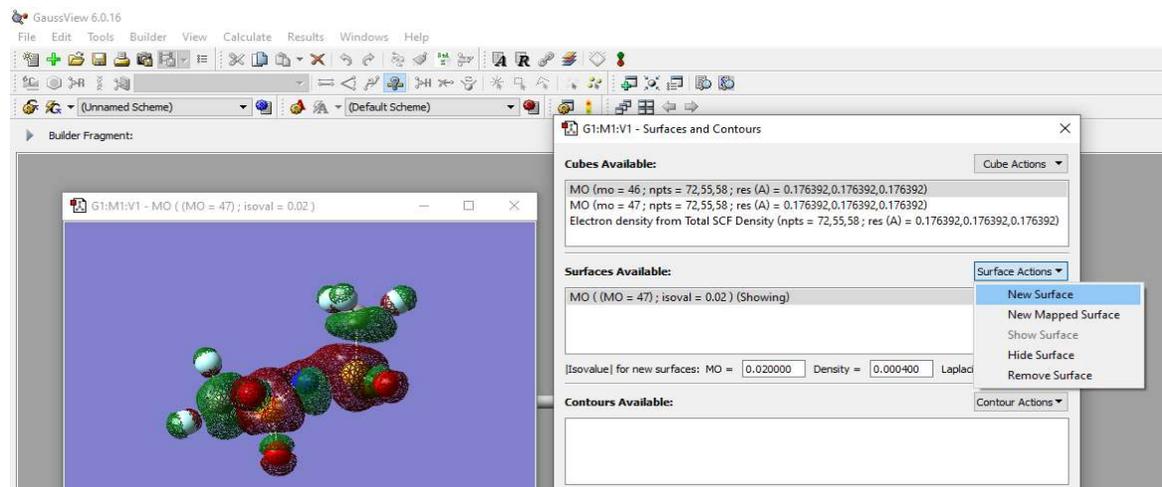


Figura 24 Obtención de orbitales HOMO y LUMO

En cuanto al potencial electrostático molecular (MEP) que da información de las zonas electrofílicas y nucleófilas, que en una reacción son más susceptibles de ser atacadas por un protón o de ser atacadas por un nucleófilo, así como los parámetros estructurales energéticos, como en el caso de este trabajo de los iones, LIFs, los HFCs, complejo LIFS-HFCs. La **Figura 25** muestra la superficie de densidad electrónica del tetrafluoroetano, la cual se accedió a esta superficie en concreto para conocer la densidad de carga electrónica positiva y negativa de los sistemas en estudio, mediante el entorno de Surfaces/contours y se hizo los siguientes pasos.

- Cube actions => New Cube => density total.
- Surface Actions => New Mapped surface => ESP.

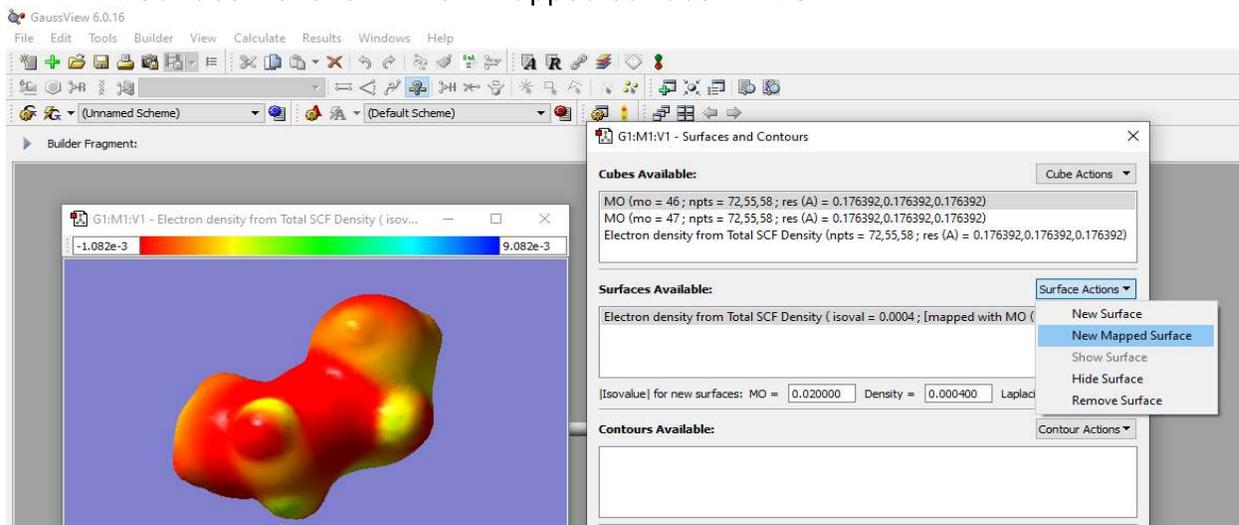


Figura 25 Display del resultado Surface/contours para la molécula de tetrafluoroetano en el fichero .chk

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS

6.1.1 OPTIMIZACIÓN DE IONES

Los cationes de imidazolio, piridino y fosfonio, así como los aniones bis(trifluorometilsulfonil)imida, bis (pentafluoroetilsulfonil)imida, se optimizaron mediante el método PM6.

6.1.1.1 Cationes:

Para el análisis de los resultados en esta sección, se empleó la numeración de los átomos mostrada en la **Figura 26** para los cationes: 1-etil-3 metilimidazolio [C_2C_1Im], 1-etil-3-metilpiridino [C_2C_1Py] y tetraetilfosfonio [P_{2222}]:

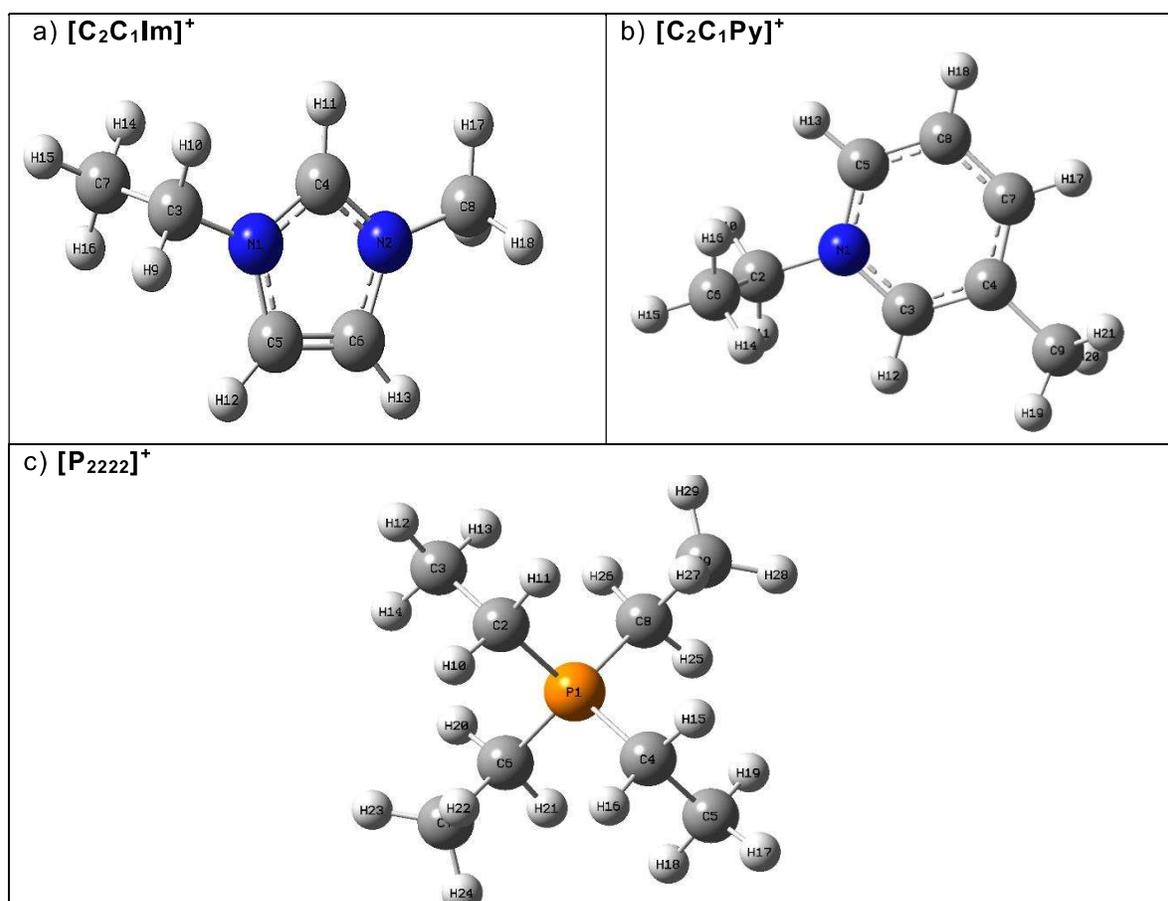


Figura 26 Numeración de átomos para los cationes: a) 1-etil-3 metilimidazolio [C_2C_1Im], b) 1-etil-3-metilpiridino [C_2C_1Py] y c) tetraetilfosfonio [P_{2222}], sin optimización

Los cationes optimizados mediante el método semi-empírico PM6 se obtuvieron con cero frecuencias imaginarias y un mínimo de energía total (anexo A **Tabla 18**).

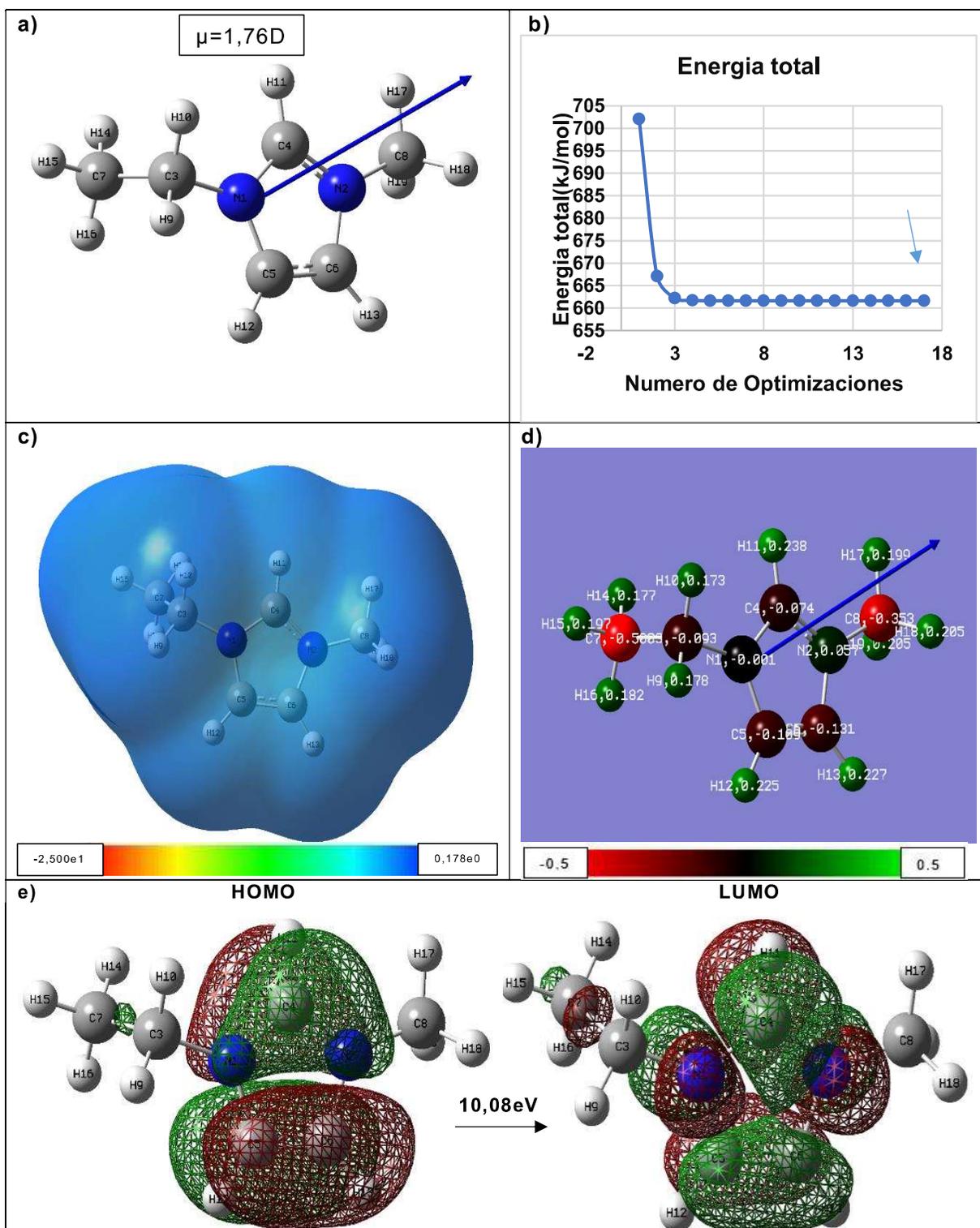
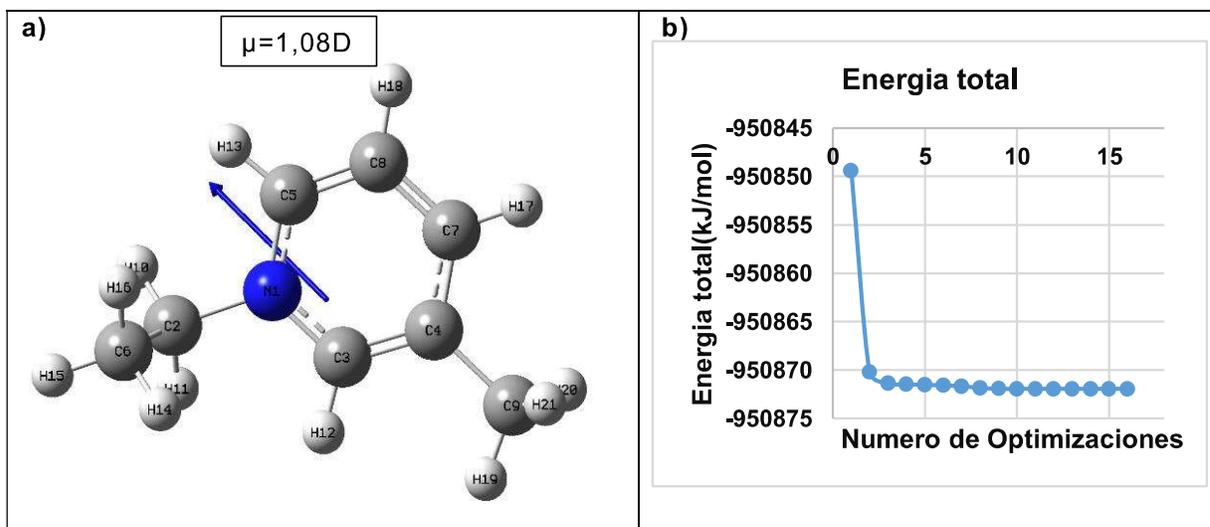


Figura 27 Resultados de optimización del catión 1-etil-3-metilimidazolio [C₂C₁Im]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Gráfica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.), d) Distribución de cargas Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.

La **Figura 27a** muestra la estructura del catión 1-etil-3-metilimidazolio optimizada con su momento dipolar, orientado hacia el enlace C4–N2 de magnitud 1,76D; en comparación con la estructura inicial (**Figura 26a**), se observa una deslocalización de la carga en el anillo aromático heterocíclico entre los carbonos C5–C6 debido a la cadena lateral de etilo que se encuentra orientada fuera del plano del anillo de imidazolio, estos datos son consistentes con los reportados por Umebayashi et al.⁹⁵ que optimizó el catión [C₂C₁Im] demostrando que la conformación no plana es más estable. En otro estudio dirigido por Thomas et al., muestra que la estructura electrónica de los cationes de imidazolio se caracteriza por configuración de 3 centros y 4 electrones a través de los enlaces N1–C2–N2, y un doble enlace entre C5–C6. El N2 está cargado positivamente debido a la escasez de electrones en el enlace C=N, impartiendo una ligera acidez al átomo de hidrógeno del enlace C4–H11⁶⁴.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones de la geometría en la **Figura 27b**, tiene un comportamiento decreciente, realizando 17 optimizaciones, de las cuales se eligió la menor energía de optimización de 661,61kJ/mol, esto se tuvo en cuenta, ya que incluso pequeñas cantidades de energía pueden causar cambios geométricos importantes. En el potencial electrostático Molecular (MEP) (**Figura 27c**) se observa una mayor acumulación de carga positiva cercana al átomo H11 del anillo de imidazolio, lo cual indica que es más susceptible a interactuar electrostáticamente con el anión al formarse el par iónico. En estudios teóricos sobre la estructura electrónica en cationes de tipo imidazolio, se ha reportado que el átomo H11 es el que presenta el más alto grado de acidez entre los protones del catión, debido a la mayor acumulación de carga positiva que se presenta en el grupo C4–H11; en comparación con los grupos C5–H12 y C6–H13⁹⁶. Por otra parte, los sustituyentes laterales de etilo y metilo presentan una menor concentración de carga positiva que el resto del catión. La distribución de cargas de Mulliken en la **Figura 27d** de los átomos C7 y C8 del etilo y del metilo, son más electronegativos debido a su coloración roja. La **Figura 27e** muestra que la mayor densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en la región del anillo de imidazolio entre los enlaces N1–C4–N2 y C5–C6. Por otro lado, en el orbital LUMO la densidad electrónica está distribuida en el anillo de imidazolio en los enlaces C5–C6, C4, N1 y N2, siendo así el orbital HOMO el dador y el orbital LUMO el receptor, para efectuar esta transición electrónica del orbital HOMO al LUMO se requiere 10,08eV. Estos resultados son consistentes con los reportados por Thomas et al. que muestra los orbitales HOMO y LUMO en el anillo de imidazolio⁶⁴.



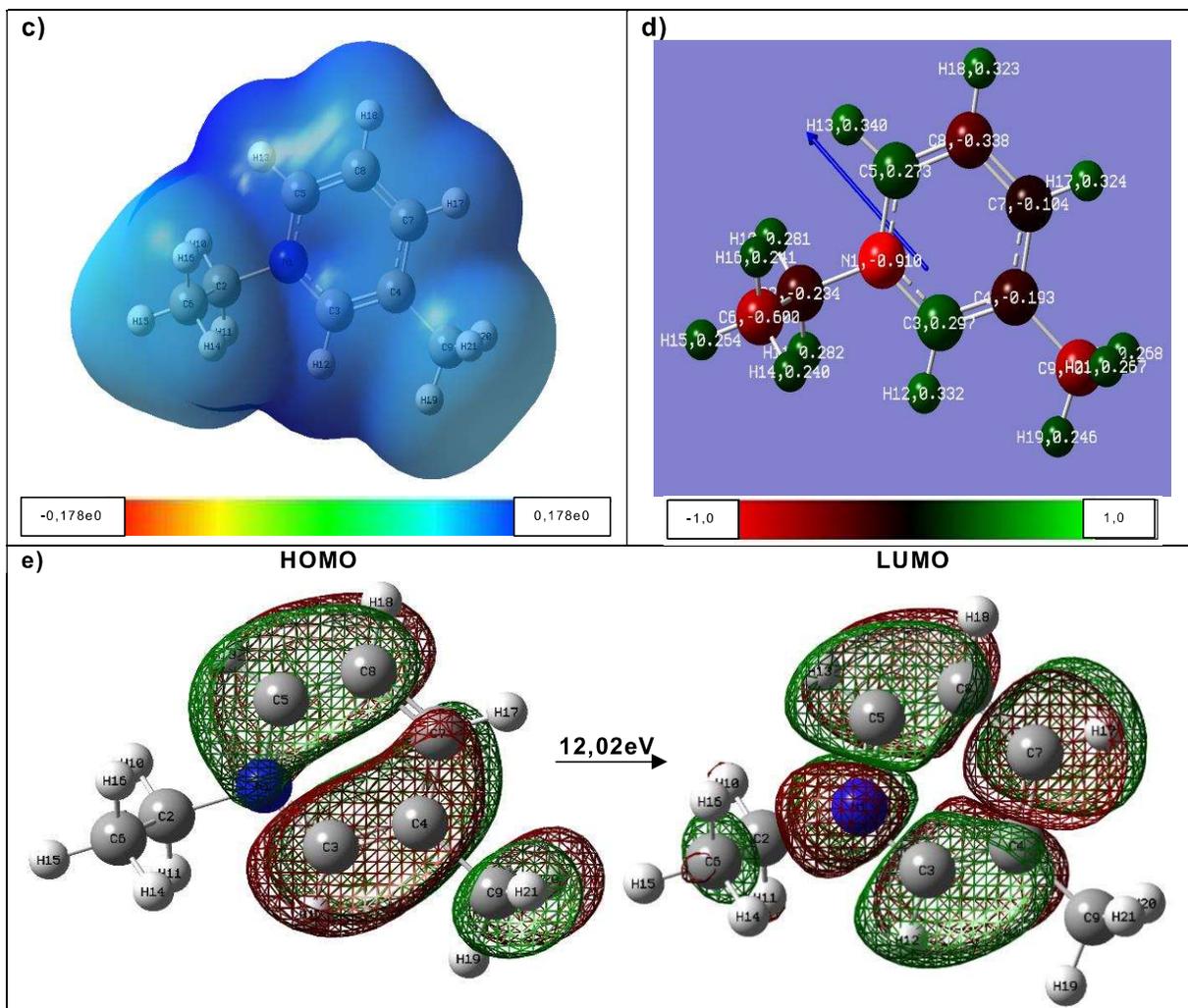
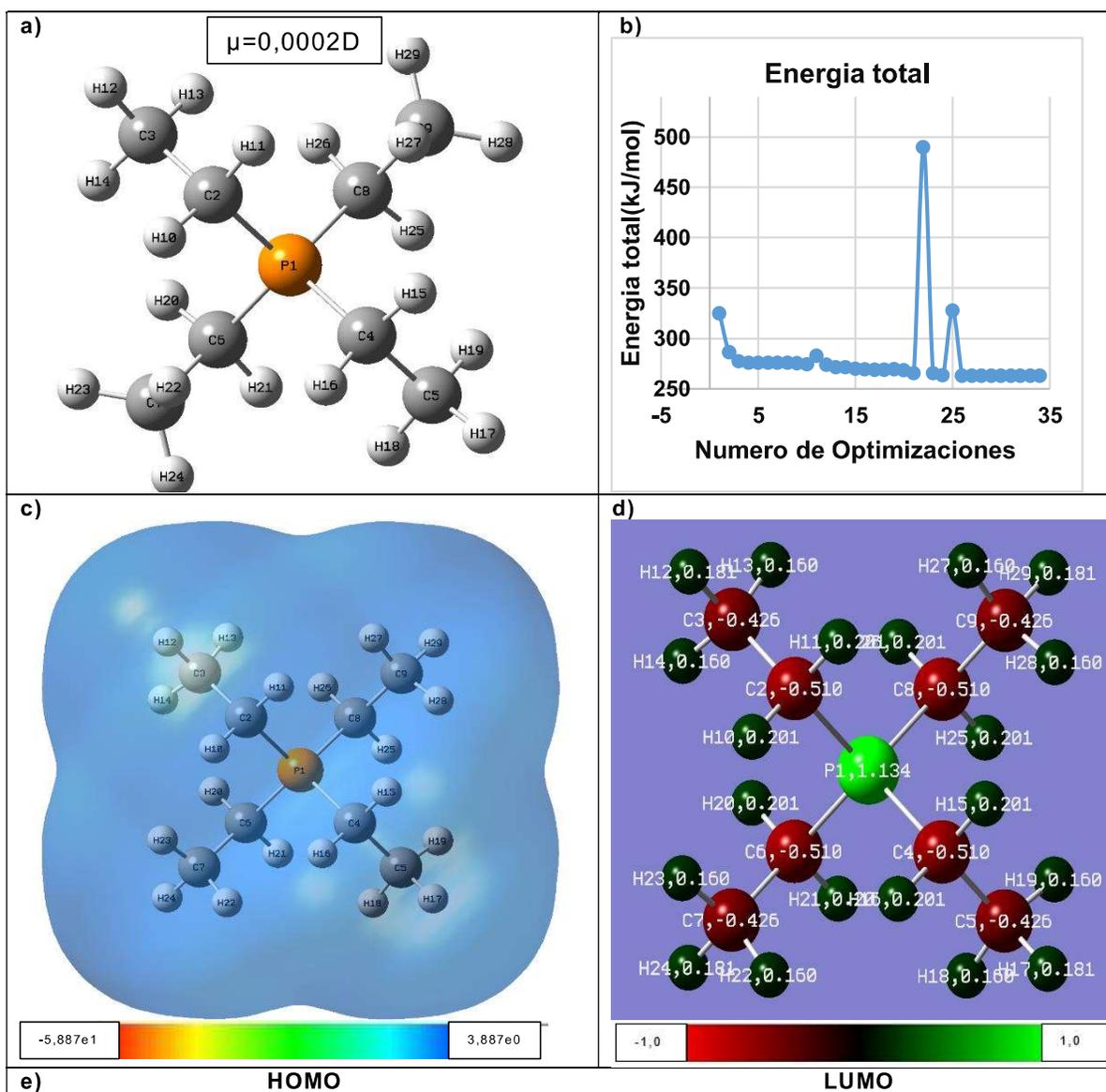


Figura 28 Resultados de Optimización del catión 1-etil-3-metilpiridino[C_2C_1Py]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas de Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.

La **Figura 28a** muestra la estructura optimizada del catión 1-etil-3-metilpiridino, con su momento dipolar, orientado hacia el enlace C5–N1 donde se encuentra la carga positiva y tiene una magnitud de 1,08D en dirección al campo eléctrico. La diferencia del catión sin optimizar a base de piridino en la **Figura 26b**, con el catión optimizado, se observa una deslocalización de la carga en el anillo aromático heterocíclico en los carbonos C5-C8-C7 y C3-C4 debido a la cadena lateral de etilo que se encuentra orientada fuera del plano del anillo del piridino, esto se verifica con los orbitales frontera y se confirma con el modo vibracional del etilo del enlace C9-H20 y C9-H21. Estos resultados concuerdan con los reportados por Zhu et al, acerca de la geometría optimizada del catión aislado $[C_2C_1Py]^+$, que tiene una simetría casi plana⁹⁷.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del catión de piridino en la **Figura 28b** muestra las 16 optimizaciones realizadas a este catión, observándose un comportamiento decreciente, es decir, con una menor energía de optimización, para este caso de -950871,94kJ/mol. El potencial electrostático

molecular (MEP) de la **Figura 28c** da a conocer una mayor acumulación de carga positiva en la región cercana al átomo N1 del anillo de piridino, y en los enlaces C5-H13 y C3-H12, lo cual indica que estos son más susceptibles a interactuar electrostáticamente con el anión. Estos datos son similares a los reportados por Zhu et al, que optimizó el catión 1-etil-3-metilpiridinio, encontrando que los enlaces C5-H13 y C3-H12 de anillo de piridino son simétricos, por tanto, es muy posible su interacción entre el anión⁹⁷. Por otra parte, los sustituyentes laterales de etilo y metilo presentan una menor concentración de carga positiva que el resto del catión. La distribución de cargas de Mulliken en la **Figura 28d** de los átomos N1, C6 y C9 del etilo y del metilo, son más electronegativos debido a su coloración roja, por tal motivo sus hidrógenos, no interactuarían tan fácilmente con el anión. La **Figura 28e** muestra que la mayor densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en la región del anillo de piridino entre los enlaces N1-C5-C8, C3-C4-C7 y el metilo del carbono C4, que podrían donar electrones y en el orbital LUMO la densidad electrónica está distribuida en los enlaces C5-C8, C3-C4, C7-H17, C6 y N1, siendo estos aceptores de electrones. Los datos de los orbitales HOMO y LUMO indica que en el anillo aromático heterocíclico hay transiciones electrónicas que requieren de 12,02eV.



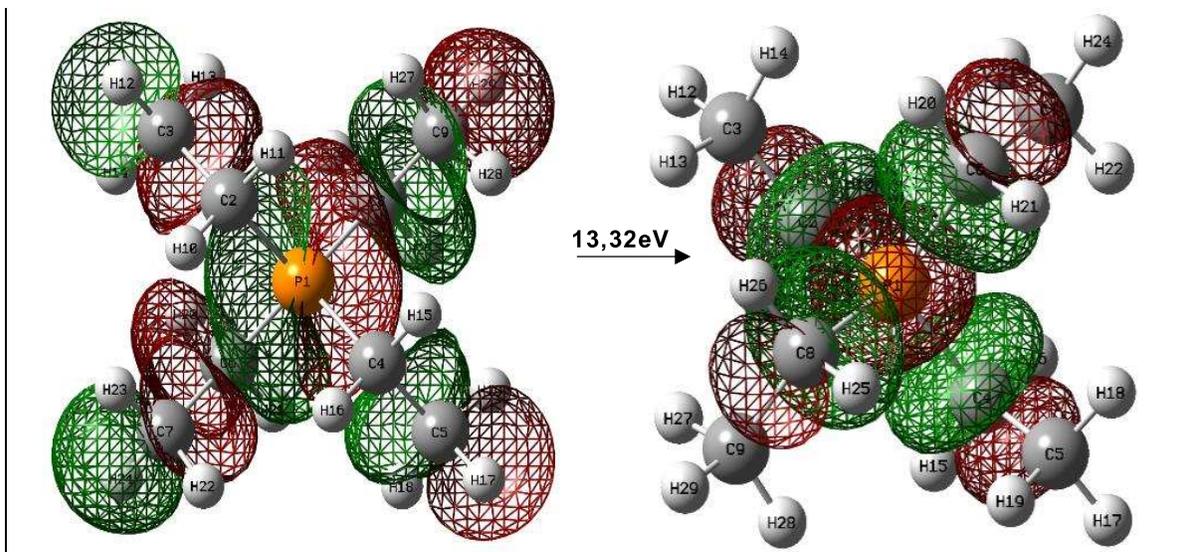


Figura 29 Resultados de Optimización del catión tetraetilfosfonio [P₂₂₂₂]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.), d) Distribución de cargas de Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.

La **Figura 29a** muestra la estructura optimizada del catión tetraetilfosfonio [P₂₂₂₂], con su momento dipolar de 0,0002D, que no se observa en la imagen debido a la simetría de la molécula, al distribuirse de la misma manera que la molécula de CO₂, su momento dipolar es casi nulo. La diferencia del catión optimizado tetraetilfosfonio al catión inicial en la **Figura 26c**, se debe a la geometría simétrica del catión, este realiza modos vibracionales de flexión en sus grupos etilos.

La grafica de energía total vs. el número de optimizaciones del catión de tetraetilfosfonio de la **Figura 29b** muestra las 34 optimizaciones realizadas, con una tendencia decreciente, aunque se observan 2 valores de energía mayores de 489,54 y 327,68 kJ/mol, este cambio abrupto de energía se debe, a que el programa gira los etilos 90 grados a las derecha, lo que requiere de un gasto mayor de energía, por tal razón se eligió la estructura con menor energía de optimización de 262,49kJ/mol. El potencial electrostático molecular (MEP) de la **Figura 29c** muestra una distribución casi uniforme en todo el catión de fosfonio debido a la simetría de la molécula, aunque la localización de la carga positiva en el átomo de P, puede realizar su interacción electrostática con el anión. De acuerdo con el dominio de interacciones del catión fosfonio este posee interacciones electrostáticas y dominio de enlace de hidrógeno a través de las diversas posiciones alfa(α) del enlace C-H; debido a ello se ha demostrado, que el tetraetilfosfonio posee una unión inusual de interacción a través de CH₂ (carbonos conectados al final de las cadenas)⁹⁸. La distribución de cargas de Mulliken en la **Figura 29d** los carbonos desde el C2-C9 son electronegativos, debido a su coloración roja, por tal motivo sus hidrógenos, no interactuarían tan fácilmente con el anión, pero el átomo de P tiene una coloración verde, que indica que es menos electronegativo, lo que posibilita su interacción con el anión. La **Figura 29e** muestra la densidad electrónica de los orbitales HOMO concentrada en todo el catión tetraetilfosfonio. En cuanto a la densidad electrónica del orbital LUMO, está se distribuye en el centro del catión fosfonio, pero sin incluir los CH₃ de los 4 etilos del catión, es decir que estos no son aceptores de electrones. La energía de transición del orbital HOMO y LUMO es de 13,02eV.

6.1.1.2 Aniones

Para esta sección, se empleó la numeración de los átomos mostrada en la **Figura 30** para los aniones bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida [BETI]⁻ y bis(trifluorometilsulfonyl)imida [NTf₂]⁻.

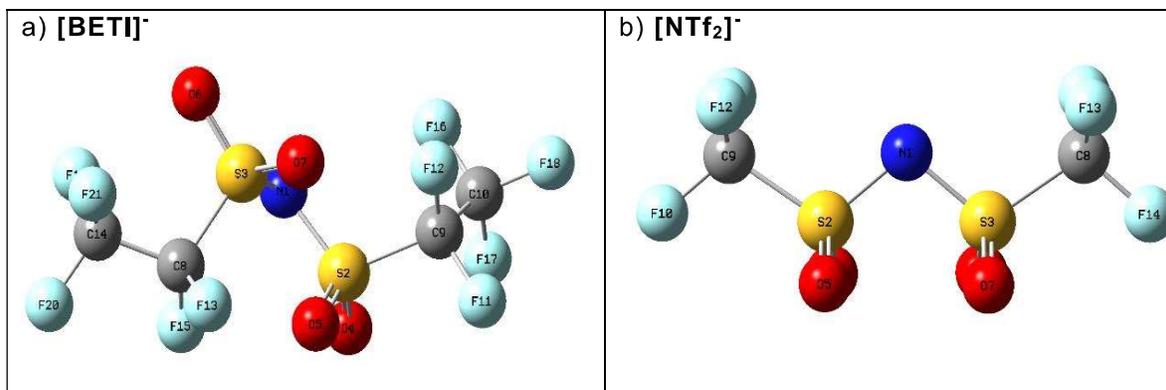
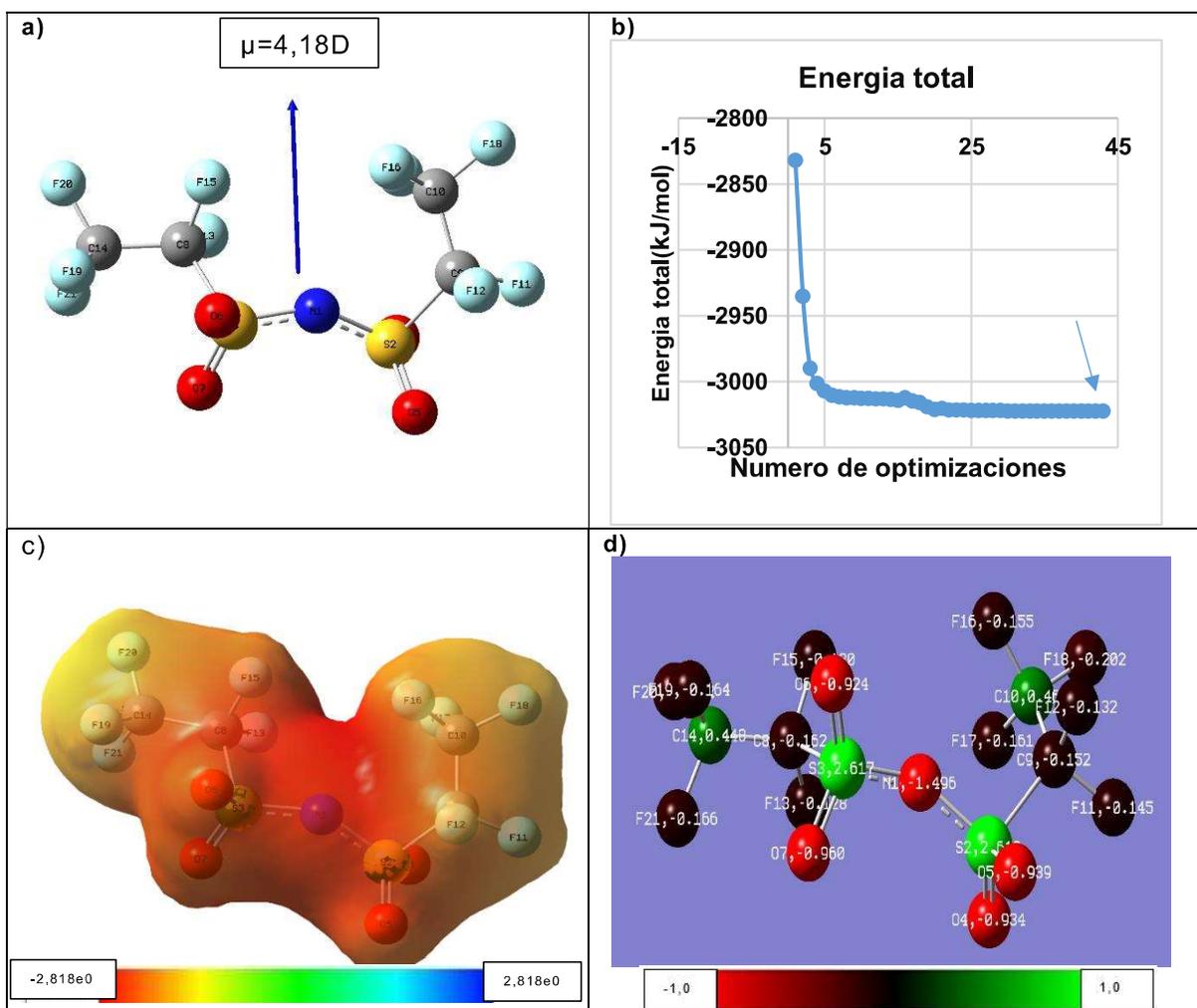


Figura 30 Numeración de átomos para los aniones: a) Bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida [BETI]⁻ y, b) bis(trifluorometilsulfonyl)imida [NTf₂]⁻ sin optimizar

Los aniones optimizados mediante el método semi-empírico PM6 se obtuvieron con cero frecuencias imaginarias y un mínimo de energía total (**Tabla 18**).



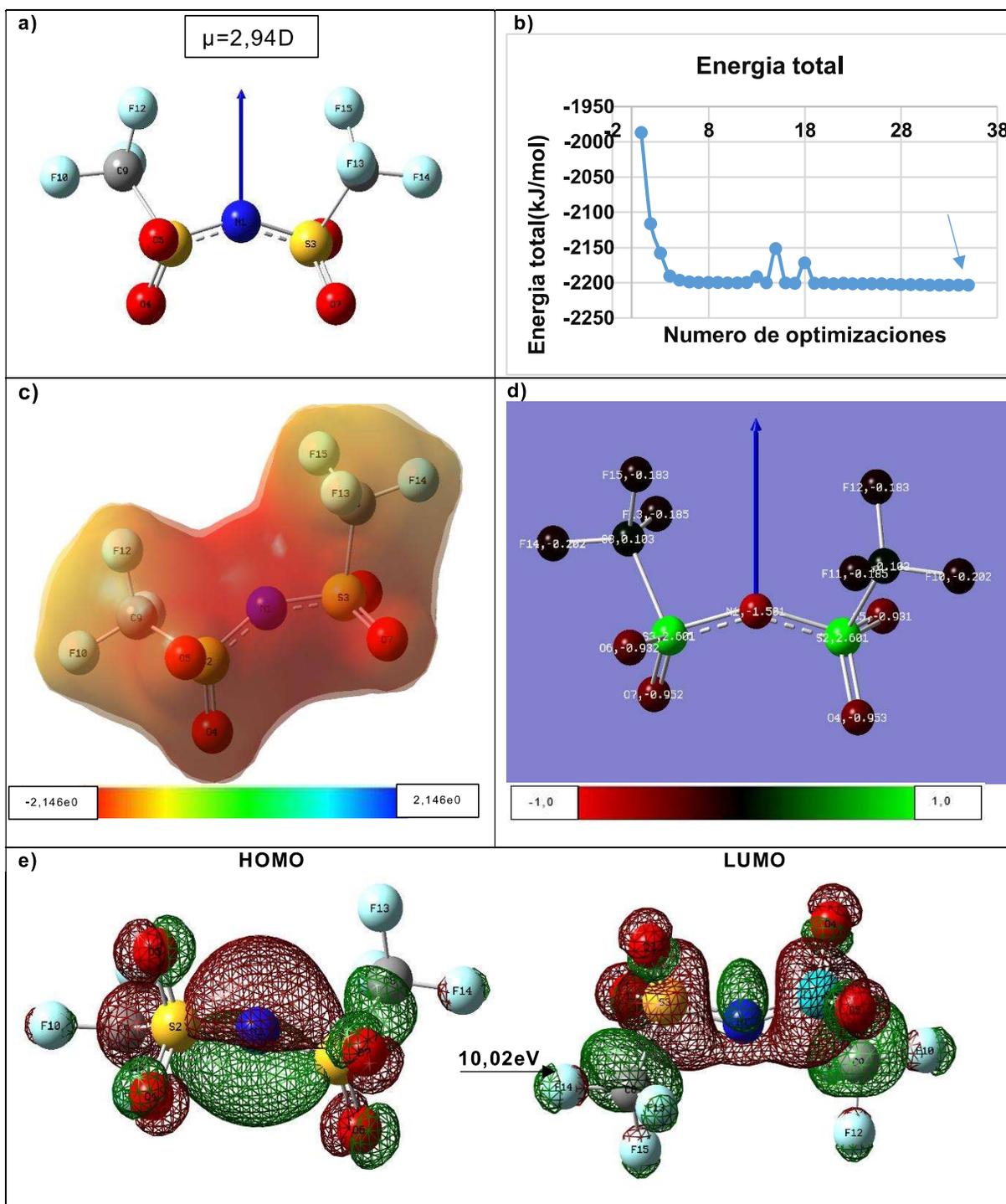


Figura 32 Resultados de optimización del anión Bis(trifluorometilsulfonyl)imida [NTf₂]: a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo PM6.

La **Figura 32a** presenta la estructura optimizada del anión [NTf₂], con su momento dipolar de magnitud 2,94D orientado hacia el campo eléctrico, perpendicular a los enlaces S=O. En comparación con el anión inicial de la **Figura 30b**, el anión optimizado sufre un arreglo estructural, y en los enlaces S2-N1-S3 se muestra un efecto de resonancia debido a la densidad electrónica de los oxígenos. Jiang et al,

menciona que el anión [NTf₂] puede formar enlaces de hidrogeno en los átomos de oxígeno cargados negativamente, con cationes⁷⁶.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del anión [NTf₂], de la **Figura 32b** muestra las 35 optimizaciones realizadas para este anión, con una tendencia decreciente, aunque se observan 2 valores de energía mayores de -2151,39; -2171,63 kJ/mol, este cambio de energía se debe, a que el programa deslocalizo la carga en los enlaces S2-N1-S3, al igual el otro valor se debió a la ruptura de los dos enlaces del fluorometil y el azufre S2 y S3, lo que requiere de un gasto mayor de energía, por tal razón se eligió la estructura con menor energía de optimización que fue de -2202,99 kJ/mol. El MEP de la **Figura 32c** muestra, que el anión [NTf₂] tiene su mayor acumulación de carga negativa en los átomos de O5, O4, O6, O7 y N1, debido a su coloración roja, que indica que estos son más susceptibles a interactuar electrostáticamente con el catión. Por otra parte, los 2 sustituyentes laterales de fluorometil presentan una menor concentración de carga negativa, ya que su coloración es más amarilla. En **Figura 32d** se muestra la distribución de carga de Mulliken, se observa que los átomos de O5, O4, O6, O7 y N1 son más electronegativos, los grupos fluorometilos tienden a ser más neutros, por sus enlaces con los azufres S2 y S3, que son positivos. Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos por Jiang et al, que menciona que todos los valores del MEP en las superficies del anión [NTf₂] son negativos por arriba y por debajo de los átomos de oxígeno y nitrógeno, y es atribuido a la distribución más dispersa de electrones de par solitario en oxígeno y nitrógeno que los átomos de flúor⁷⁶. La **Figura 32e** muestra que la mayor densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en la región del átomo N1 y en poca medida en los átomos de O5, O4, O6 y O7. Por otra parte, la distribución electrónica del orbital LUMO se concentra en los enlaces C6-S3, C9-S2, siendo estos aceptores de electrones. La energía requerida para esta transición energética es de 10,02eV.

Jiang et al, menciona que la fluoración tiene un efecto diferente sobre los cationes y los aniones: cuando el anión [NTf₂] se flaura a [BETI], los dos mínimos de MEP correspondientes aumentan, lo que sugiere que la interacción electrostática se debilita⁷⁶. En la **Tabla 5** se muestran los valores de energía para los orbitales frontera HOMO y LUMO y sus energías gap de los cationes y aniones de estudio calculadas en Gaussian 09⁹¹ mediante la ecuación (8). Los orbitales HOMO y LUMO se relacionan con las medidas de donar o aceptar electrones, respectivamente. Una mayor energía del orbital HOMO indica un mayor comportamiento como donador de electrones. Por otro lado, una menor energía del orbital LUMO indica una mayor afinidad electrónica. De los sistemas en estudio se puede observar que aniones [BETI] y [NTf₂] tienen un valor de E_{HOMO} mayor obtenidos en PM6, lo cual puede indicar que estos sistemas donan electrones. Mientras que los cationes [C₂C₁Im] [C₂C₁Py] y [P₂₂₂₂] tienen un valor de E_{LUMO} pequeño, lo cual indica que son más propensas a recibir electrones.

Por otro lado, un valor pequeño de energía Gap favorece las condiciones para la interacción entre un donador (D) y un aceptor (A) de electrones. Los valores de energía gap menores se encuentran en los dos aniones [NTf₂], [BETI]⁻ y el catión [C₂C₁Im]⁺ lo cual favorecería las interacciones electrónicas de tipo donador-aceptor, D-A, en estos sistemas. El ion que posee una mayor estabilidad, es el ion fosfonio, ya que posee el más alto valor de ΔE(gap), que indica claramente que la molécula es muy estable⁶⁴, es decir, la transferencia de la carga está ocurriendo dentro de la molécula y posiblemente casi no favorecería las interacciones electrostáticas.

Tabla 5 Energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO y las energías gap(ΔE) en eV de los cationes y aniones mediante el método semi-empírico PM6

Catión /anión	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)
[C ₂ C ₁ Im] ⁺	-0,54	-14,63	-0,17
[C ₂ C ₁ Py] ⁺	-0,53	-14,55	-0,09
[P ₂₂₂₂] ⁺	-0,57	-15,50	-0,08
[NTf ₂] ⁻	-0,27	-7,43	0,09
[BETI] ⁻	-0,28	-7,56	0,09

6.1.2 OPTIMIZACIÓN DE LOS HFCs

Para los HFCs R-32, R-125 y R-134a, se empleó la numeración de los átomos mostrada en la **Figura 33**

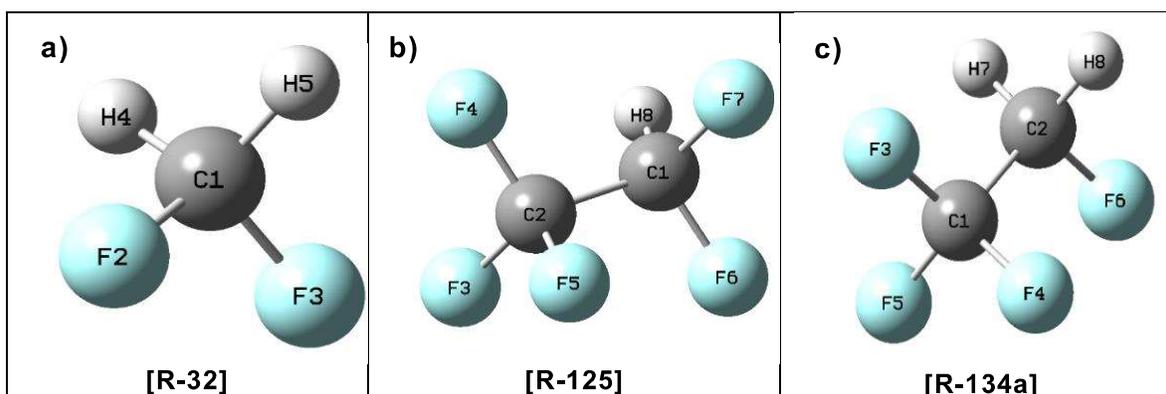
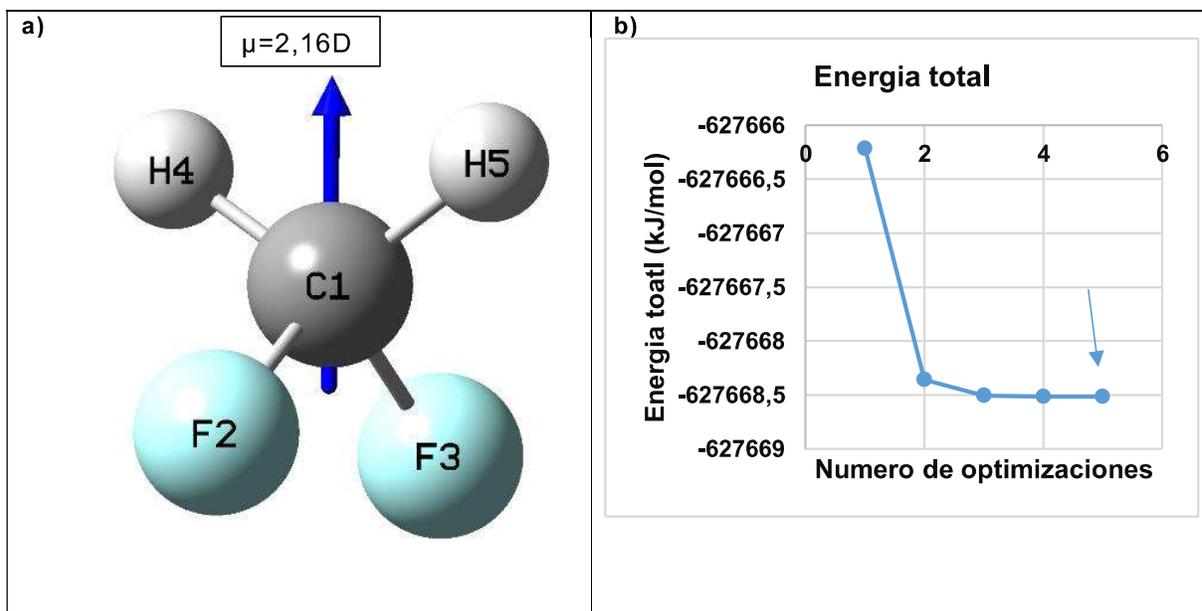


Figura 33 Numeración de átomos para los HFCs: a) Difluorometano(R-32), b) Pentafluoroetano(R-125) y c) 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) sin optimizar.

Los HFCs optimizados mediante el método DFT usando el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)* se obtuvieron con cero frecuencias imaginarias y un mínimo de energía total (Anexo B **Tabla 19**).



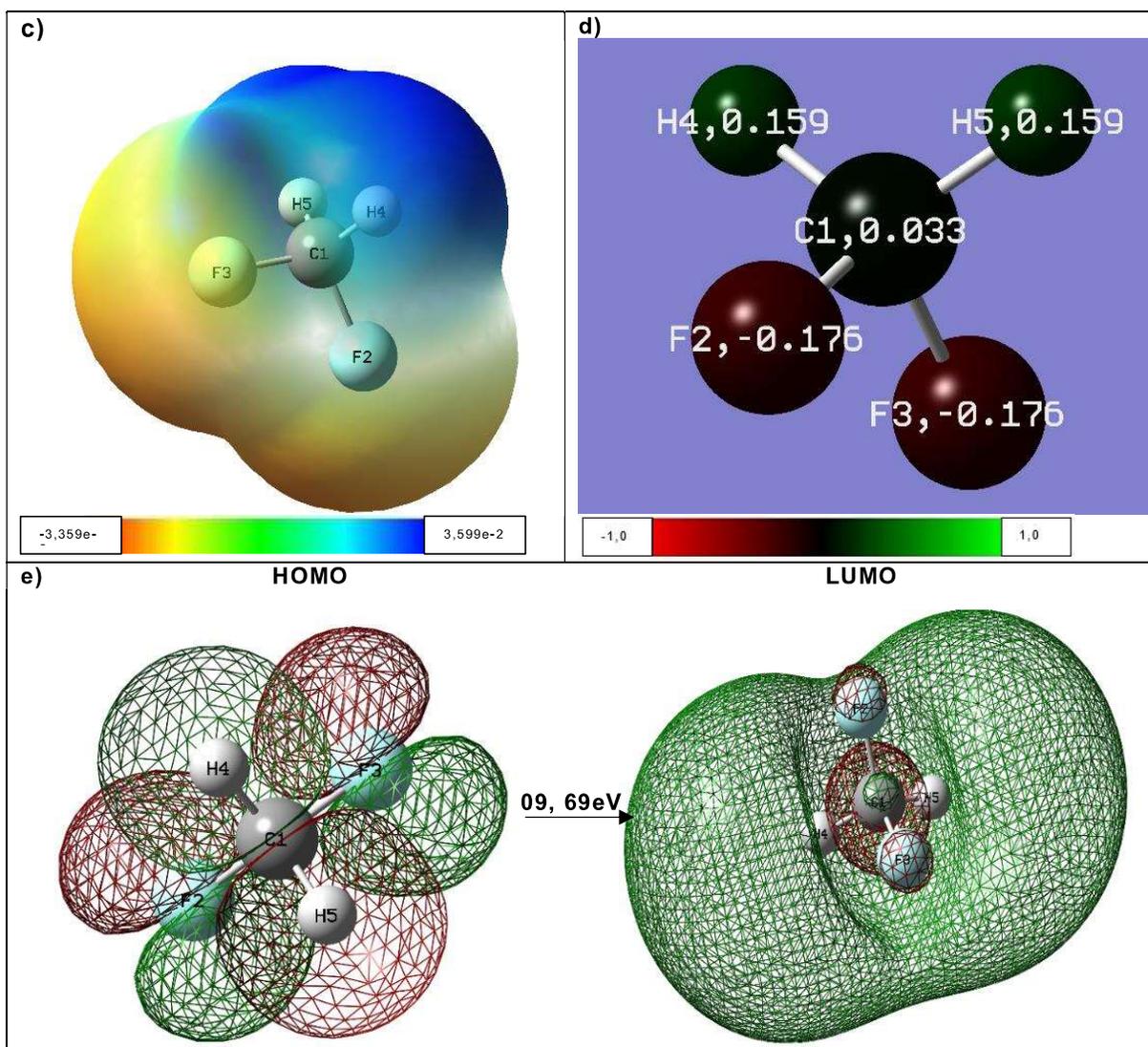


Figura 34 Resultados de optimización del Difluorometano(R-32) a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Gráfica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas de Mulliken, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)*

La **Figura 34a** muestra la estructura optimizada del HFCs R-32, con su momento dipolar de magnitud 2,16D, orientado hacia el campo eléctrico, arriba de los enlaces C1-F2 y C1-F3 debido a la densidad electrónica de los fluoruros. En comparación con la **Figura 33a** sin optimizar, este gas sufre un arreglo estructural en los enlaces F2-C1-F3 y H4-C1-H5 con ángulos de 102° y 115° respectivamente, por la electronegatividad de los fluoruros.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del gas R-32 en la **Figura 34b** muestra las 5 optimizaciones realizadas, con una tendencia decreciente eligiéndose la estructura con menor energía de optimización para el gas R-32 de $-627668,51\text{kJ/mol}$. El MEP en la **Figura 34c** muestra, que gas R-32 tiene su mayor acumulación de carga negativa en los átomos de F2 y F3, debido a su coloración amarilla, que indica una densidad electrónica alta susceptible a interactuar electrostáticamente con el líquido iónico. Por otra parte, los 2 átomos

de hidrogeno H5, H4 presentan una mayor concentración de carga positiva, con menor densidad electrónica, por su coloración azul. La **Figura 31d** muestra la distribución de carga de Mulliken, y se observa los átomos de F2 y F3 son más electronegativos, por otra parte, los átomos de hidrogeno H5 y H4 tienen una coloración verde oscura, que indica que tienden a ser positivos. La **Figura 34e** muestra que la densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en el gas, es decir tienden a donar electrones. En el orbital LUMO la densidad electrónica está distribuida a los hidrógenos H5, H4, siendo estos posibles formadores de puentes de hidrógenos. La diferencia de energía entre el orbital HOMO y LUMO es de 9,69eV.

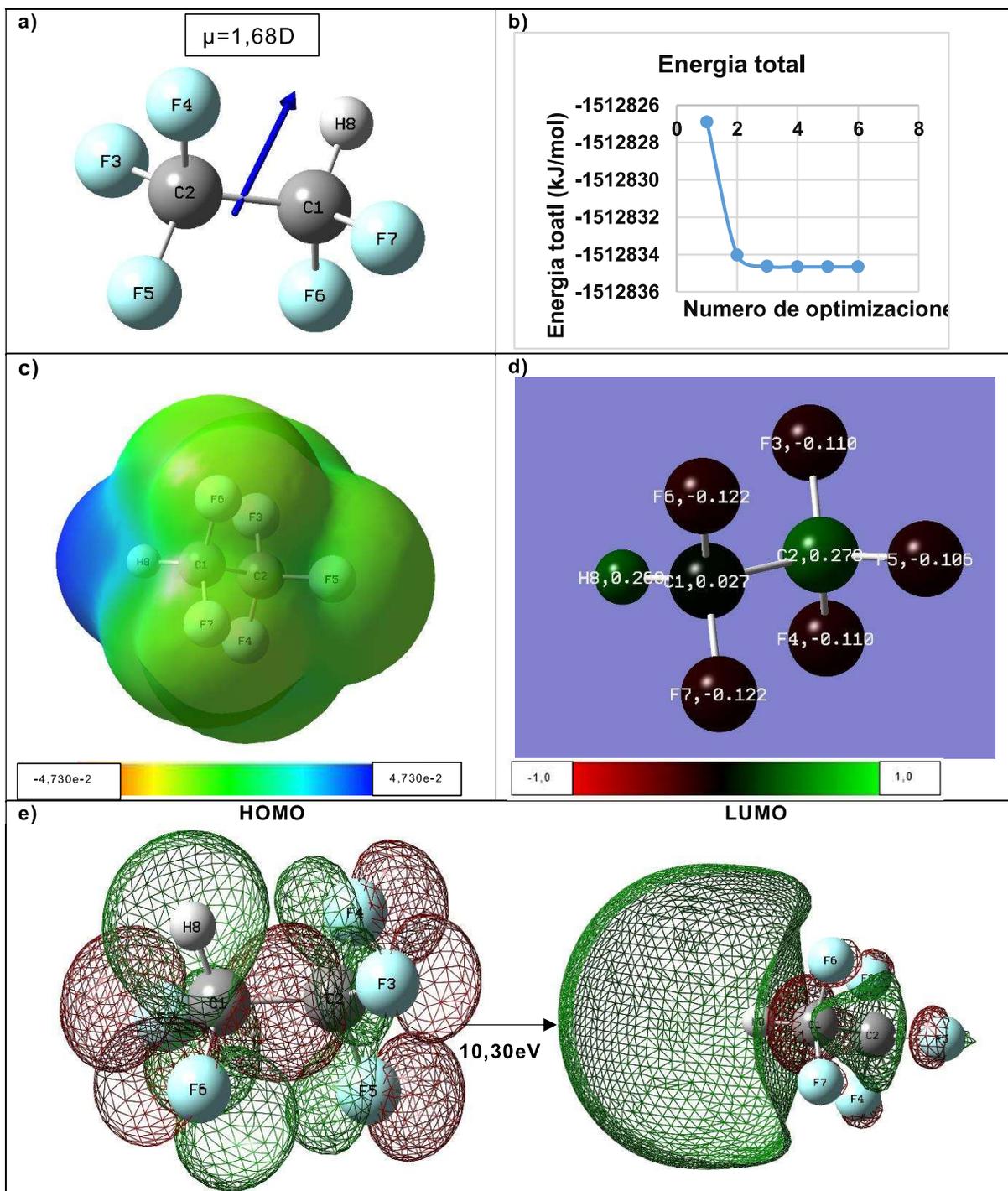
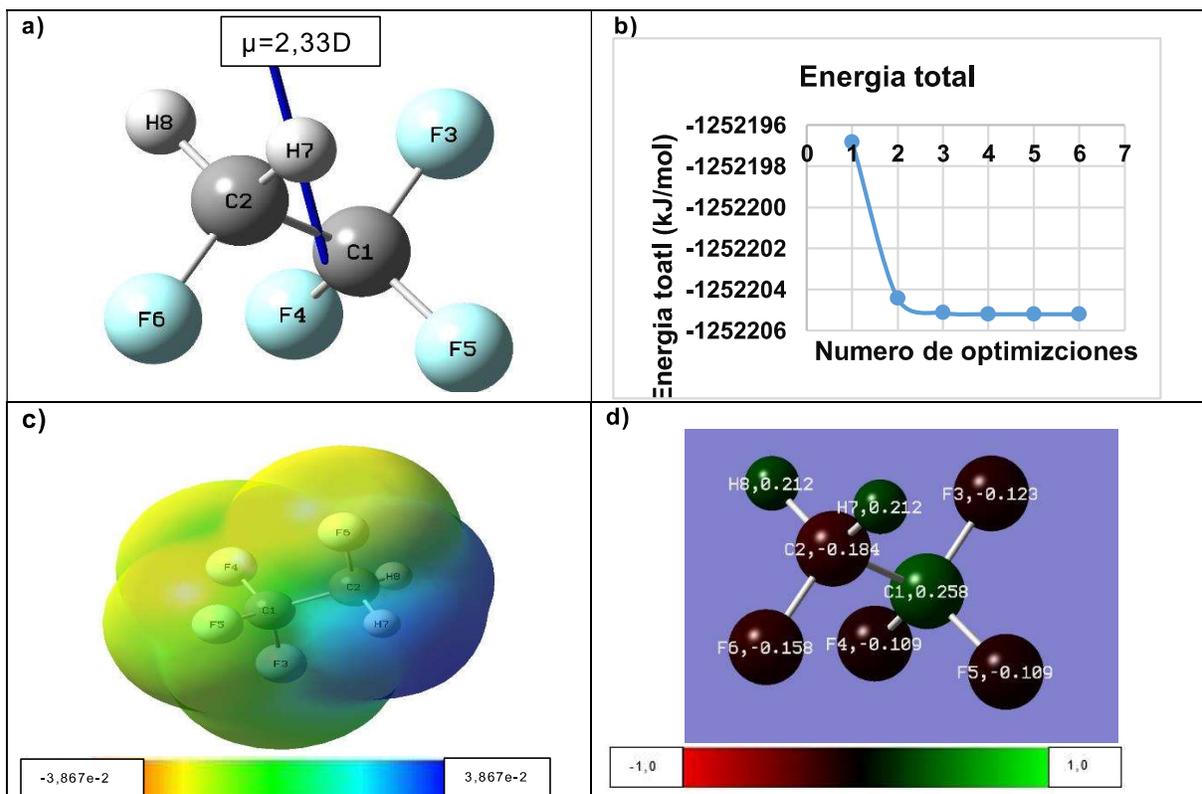


Figura 35 Resultados de optimización del Pentafluoroetano (R-125): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)*

En la **Figura 35a** presenta la estructura optimizada del HFCs R-125, con su momento dipolar de magnitud de 1,68D, orientada desde el enlace C1-C2. La diferencia estructural del gas R-125 optimizado, con el gas sin optimizar de la **Figura 33b**, es debió a un arreglo estructural en los enlaces de C1 y C2 con los átomos de flúor F4, F3 y F5 paso de un ángulo de 109° a 104°.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del R-125 en la **Figura 35b** muestra que a medida que se realizan las 6 optimizaciones, esta tiende a decrecer, es decir que se eligió la estructura con menor energía de optimización de -1512834,66 kJ/mol. El MEP de la **Figura 35c** muestra una pequeña acumulación de carga positiva en el átomo de hidrogeno H8 debido a su coloración azul, que indica que estos son más susceptibles a formar puentes de hidrogeno con el líquido iónico. Por otra parte, los átomos de flúor F3, F4, F5, F6 y F7 tienden a ser más neutros, o con una menor concentración de carga negativa, ya que su coloración es verde. La distribución de carga de Mulliken en la **Figura 35d** muestra que los átomos F3, F4, F5, F6 y F7 son menos electronegativos, además, los átomos de carbono C2 y el hidrogeno H8 presentan una menor concentración de carga negativa, ya que su coloración tiene a ser verde. La **Figura 34e** muestra que la mayor densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en todo el HFCs R-32, es decir que puede donar electrones, en cuanto al orbital LUMO muestra la densidad electrónica distribuida en el átomo H8, siendo este aceptor de electrones, posiblemente para formar enlaces de hidrogeno. La diferencia de energía entre el orbital HOMO y LUMO es de 10,30eV.



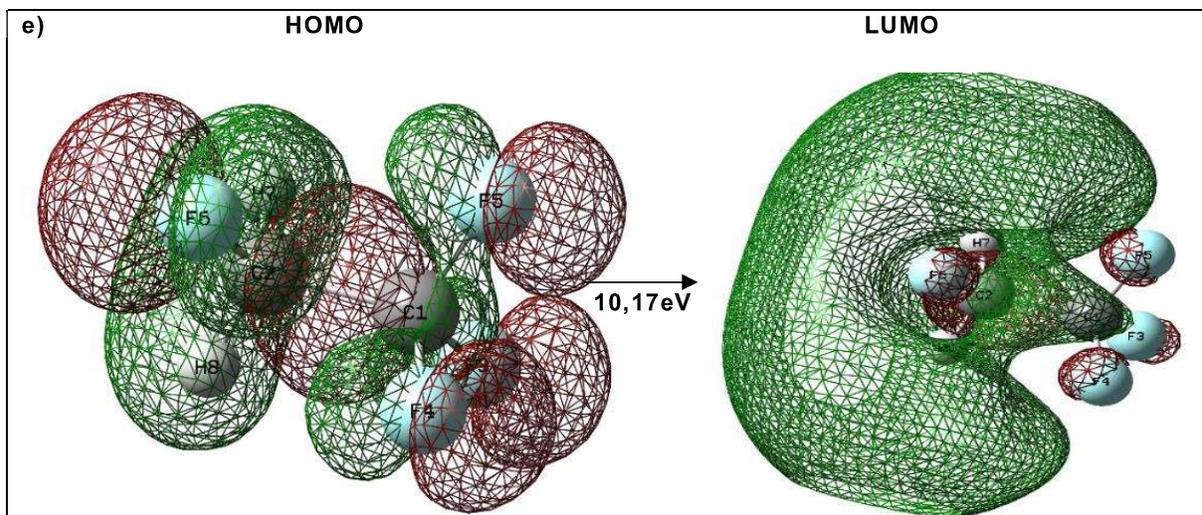


Figura 36 Resultados de optimización del 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Distribución de cargas, e) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando el nivel de cálculo DFT mediante el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$

La **Figura 36a** muestra la estructura optimizada del HFCs (R-134a), con su momento dipolar de magnitud 2,33D orientada hacia el enlace H7-C2-H8. En comparación con la **Figura 33c**, la molécula optimizada sufre un arreglo estructural en los enlaces. La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del R-134a, en la **Figura 36b** muestra que a medida que se realizan las 6 optimizaciones estructurales, la gráfica decrece obteniendo una menor energía de optimización final de -1252205,20kJ/mol. El MEP, en la **Figura 36c** muestra una zona de menor densidad de electrones en los átomos de hidrogeno H7 y H8. Por otra parte, los átomos de flúor F3, F4, y F5 presentan una menor concentración de carga negativa, ya que su coloración es verde. La **Figura 36d** muestra la distribución de carga de Mulliken, se observa que los átomos de F3, F4, F5, F6 y C2 son más electronegativos y los átomos H7, H8 y C1 son positivos. La **Figura 36e** muestra que la mayor densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en todo el gas. El orbital LUMO muestra que la densidad electrónica está distribuida en gran medida en el los átomos H7, H8, siendo estos aceptores de electrones. La diferencia de energía entre orbital HOMO y LUMO es de 10,17eV

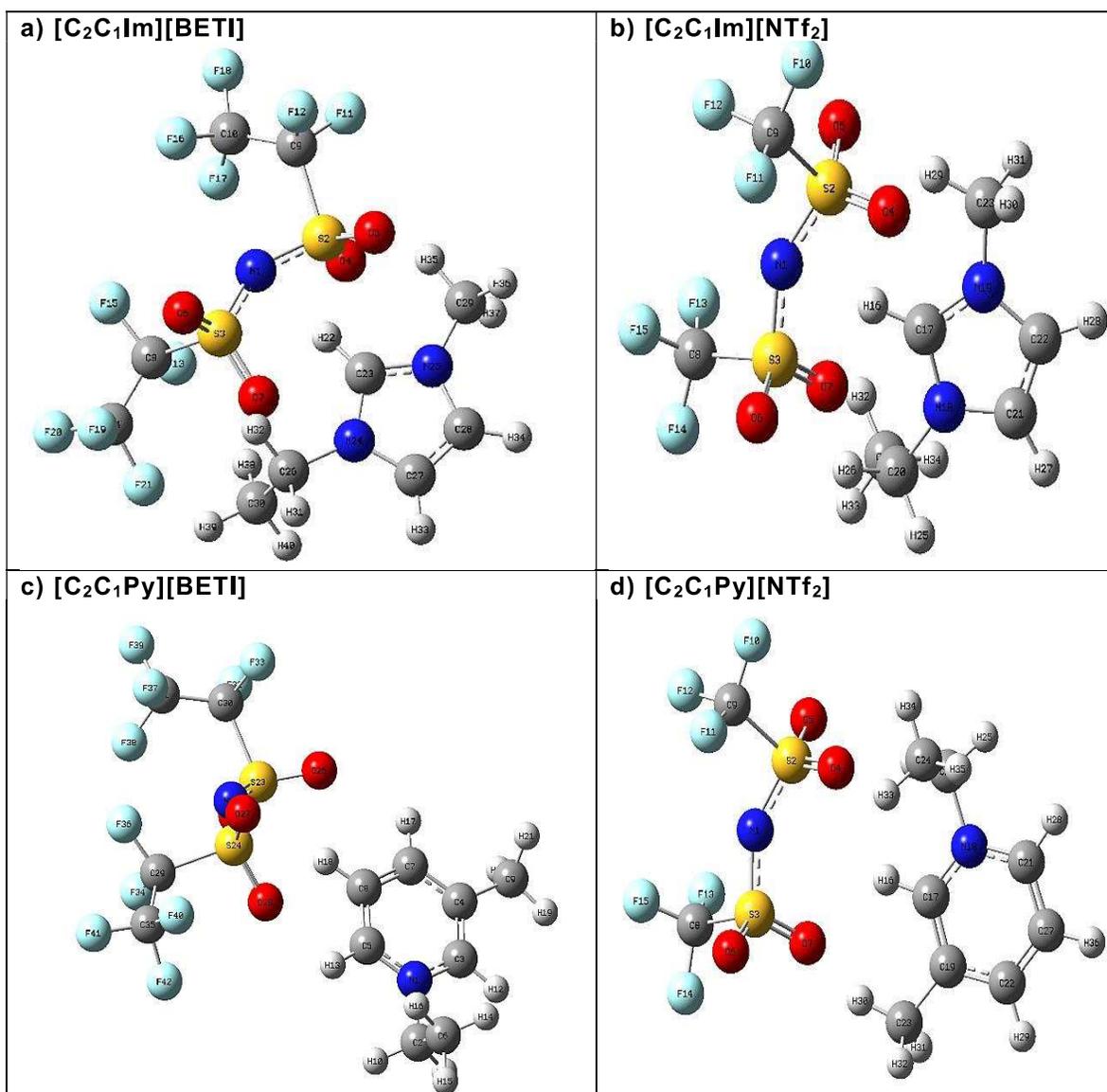
La **Tabla 6** muestra los valores de energía para los orbitales frontera HOMO y LUMO y sus energías gap de los HFCs calculadas mediante la ecuación (8). De los HFCs se puede observar que el R-32, R-125 y R-134a tiene un valor de E_{HOMO} y E_{LUMO} muy similares obtenidos en DFT. Mientras que el R-32 tiene un valor de E_{LUMO} pequeño, lo cual indica que es más propensas a recibir electrones. Por otro lado, el R-32 tiene un valor pequeño de energía gap que favorece las condiciones para la interacción entre un donador (D) y un aceptor (A) de electrones.

Tabla 6 Energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO y las energías gap(ΔE^*) en eV de los HFCs, con DFT mediante el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$

HFCs	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E(eV)$
R-32	-9,90	-0,20	9,69
R-125	-10,61	-0,30	10,30
R-134a	-10,52	-0,35	10,18

6.1.3 OPTIMIZACIÓN DE LIFS

Se llevó a cabo la optimización de los LIFs empleando DFT, en el nivel de cálculo *B3LYP/6-311++G**(d, p)* para lo cual se emplearon como punto de partida las estructuras de menor energía obtenidas en la preoptimización con MP6 de los aniones bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida [BETI], bis(trifluorometilsulfonyl)imida [NTf₂] y los cationes 1-etil-3-metilimidazolio[C₂C₁Im], 1-etil-3-metilpiridino[C₂C₁Py], tetraetilfosfonio[P₂₂₂₂]. Esto se llevó a cabo con el fin de mejorar su descripción energética, pues se ha demostrado que el uso de una corrección empírica para la energía de dispersión y de funciones difusas en los conjuntos de base, permitiendo mejorar los resultados obtenidos en los cálculos de energías de interacción de LIs¹⁰⁰. De igual forma, se calculó el MEP, el momento dipolar y los orbitales HOMO-LUMO (ver anexo C, **Tabla 20**). Para la descripción de los resultados en esta sección y las subsiguientes, se empleó la numeración de los átomos para cada LIFs mostrada en la **Figura 37**. Adicionalmente, se realizó un análisis de puentes de hidrógeno en las estructuras optimizadas de los LIFs a partir de los parámetros geométricos utilizados como referencia en la **Tabla 26** del Anexo E: Puentes de Hidrogeno.



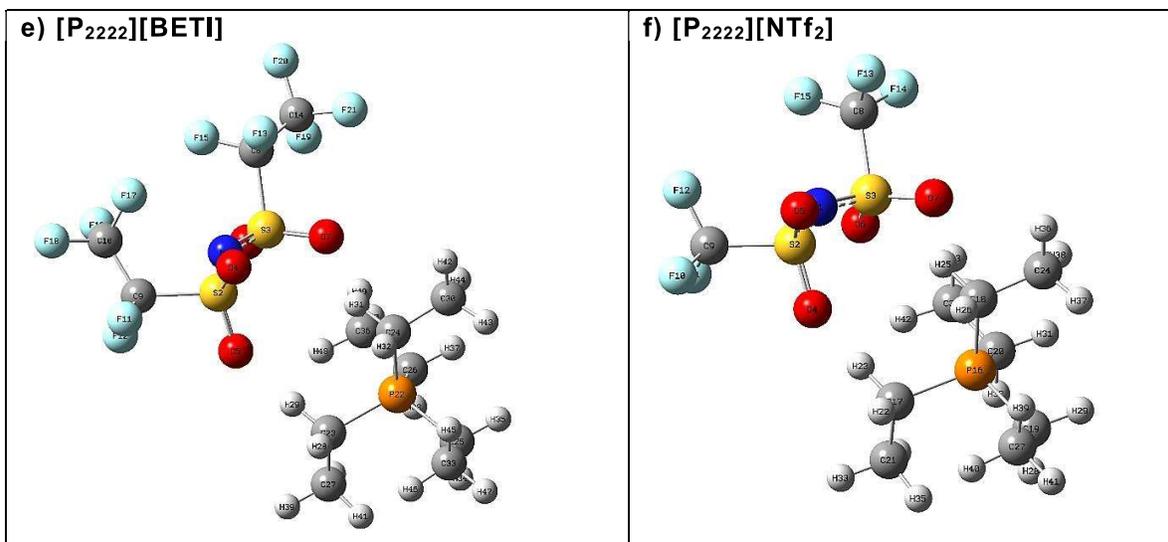
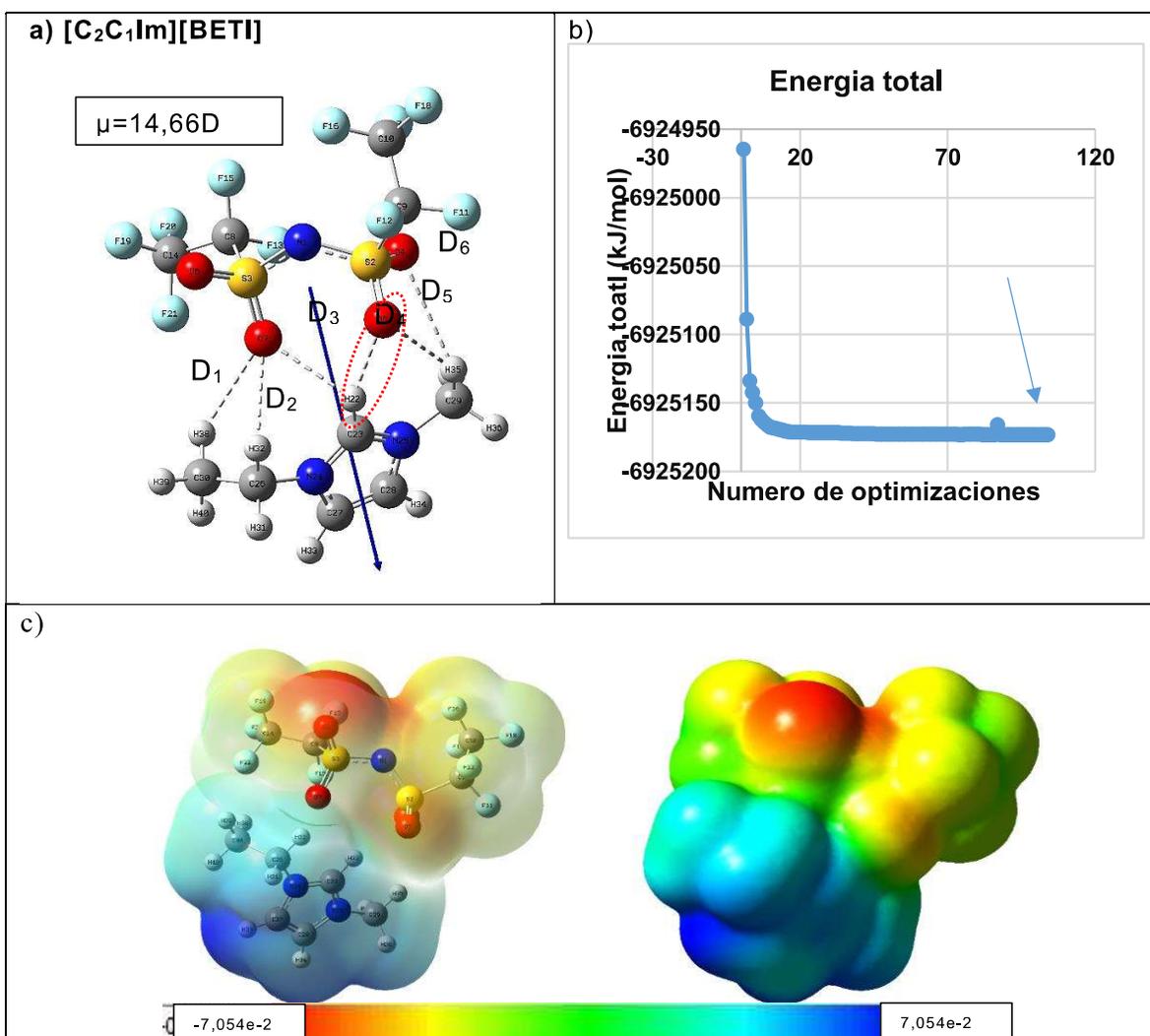


Figura 37 Numeración de átomos para los LIFs: a) [C₂C₁Im][BETI], b) [C₂C₁Im][NTf₂], c) [C₂C₁Py][BETI], d) [C₂C₁Py][NTf₂], e) [P₂₂₂₂][BETI], f) [P₂₂₂₂][NTf₂], sin optimizar. Los seis LIFs optimizados mediante DFT, en el nivel de cálculo *B3LYP/6-311++G**(d, p)*, se obtuvieron con cero frecuencias imaginarias y un mínimo de energía total.



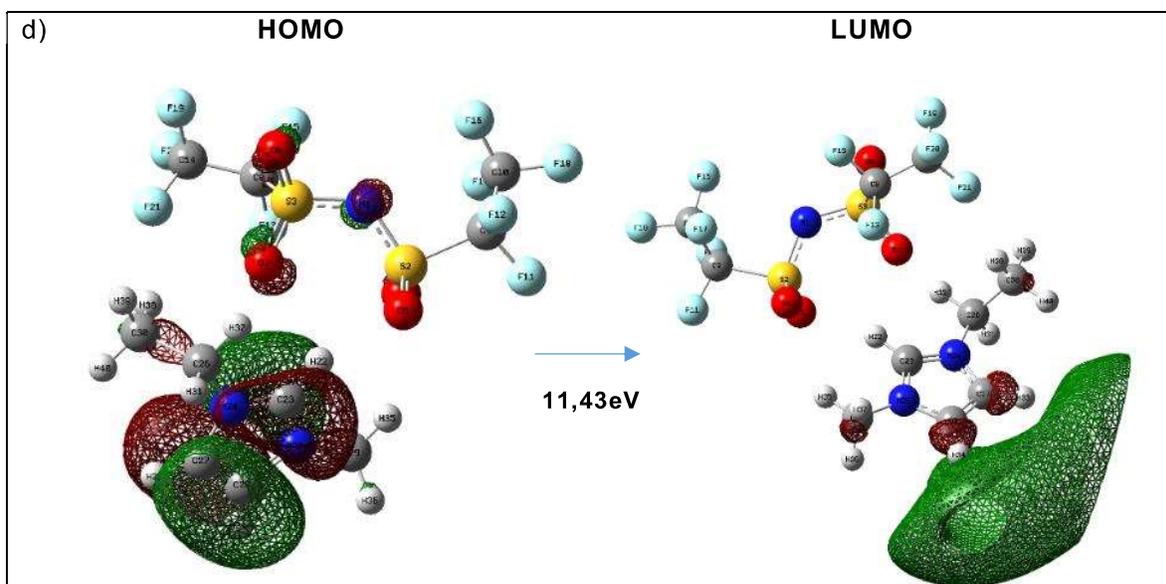


Figura 38 Resultados de optimización del LIFs Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([C₂C₁Im][BETI]): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO-LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)*

La **Figura 38a** muestra la geometría optimizada del LIFs [C₂C₁Im][BETI], obtenidas a partir de la optimización con DFT, aunque su geometría difiere de manera significativa con la inicial (**Figura 37a**), dado que en el LIFs [C₂C₁Im][BETI] los oxígeno O7 y O5 del anión [BETI]⁻ se orientan hacia los hidrógenos H22, H38 y H32 del catión [BETI]⁺, y la orientación de la cadena del etilo está dirigida fuera del plano del anillo de imidazolio. Los grupos CF₂-CF₃ ubicados en los átomos de azufre S2, S3, se orienta hacia dentro del plano del imidazolio. En cuanto al anillo aromático de imidazolio este presenta un efecto de resonancia y su momento dipolar de magnitud 14,66D va desde el anión [BETI]⁻ hacia el enlace del anillo de imidazolio C27-C28.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del [C₂C₁Im][BETI], en la **Figura 38b** muestra las 104 optimizaciones realizadas, con una tendencia decreciente eligiéndose la estructura con menor energía de optimización para el [C₂C₁Im][BETI] de -6925173,39kJ/mol. El MEP en la **Figura 38c** muestra, que la mayor acumulación de carga negativa está en los átomos de oxígeno O6 y O4 debido a su coloración roja, que indica una densidad electrónica alta susceptible a interactuar electrostáticamente con los gases. Por otra parte, los 2 átomos de hidrogeno H5, H4 presentan una mayor concentración de carga positiva, con menor densidad electrónica, por su coloración azul, favoreciéndose a interactuar electrostáticamente. La región de coloración verde confirma las posibles interacciones de puentes de hidrogeno que se forman entre el anión y el catión. En la **Figura 38d** se observa que la densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en la región del anillo de imidazolio y en el orbital LUMO la densidad electrónica está distribuida en los átomos de hidrogeno H33 y H34, del anillo de imidazolio, siendo así el orbital HOMO el dador y el orbital LUMO el receptor, para efectuar esta transición electrónica del orbital HOMO al LUMO se requiere 11,43eV.

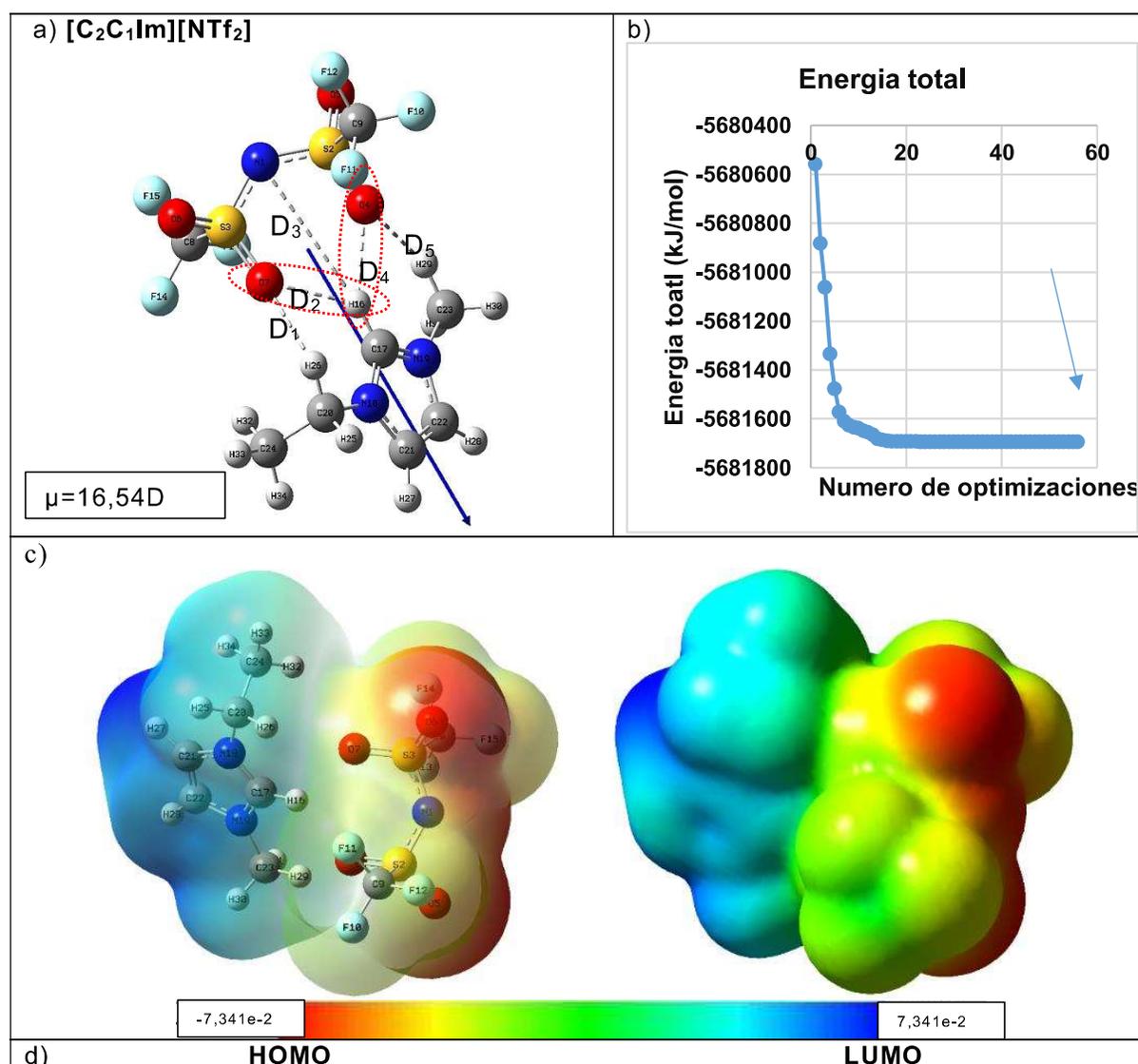
Las posibles interacciones de puente de hidrógeno calculadas a partir de la estructura de menor energía del [C₂C₁Im][BETI] se enlistan en la **Tabla 7** y se muestran como líneas punteadas enumeradas (D_n) en la **Figura 38a**. Con base en

esto, en la estructura se podría formar el puente de hidrogeno moderado para H22-O5 que involucra al H22 del catión imidazolio con el átomo O5 del anión [BETI], Estos sitios de formación de puentes de hidrogeno, se mencionaron en las optimizaciones de los iones y concuerdan con los reportados por Thomas et al.¹⁰¹, y Jiang et al.⁷⁶, y se confirma con el mapa de energía potencial debido a la coloración verde que indica una posible interacción de los iones.

Tabla 7 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [C₂C₁Im][BETI] mediante DFT de Gaussian 09⁹¹.

N°	Átomos involucrados		Parámetros Geométricos			Enlace
	Catión	Anión	Distancia (Å)	H—A	Angulo (°) D—A—H	
D1	H38	O7	2,67		122,82	Débil
D2	H32	O7	2,70		109,62	Débil
D3	H22	O7	2,46		105,24	Débil
D4	H22	O5	2,08		153,22	Moderado
D5	H35	O5	2,60		143,18	Débil
D6	H35	O4	2,84		123,86	Débil

A = átomo aceptor de puente de hidrógeno, D = átomo donador de puente de hidrógeno



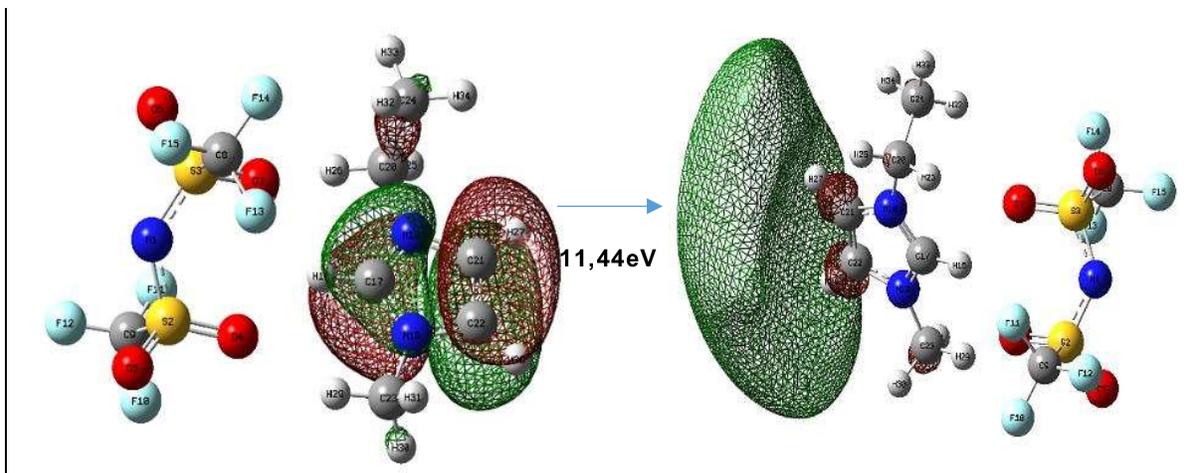


Figura 39 Resultados de optimización del LIFs Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ($[C_2C_1Im][NTf_2]$): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO-LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$

La **Figura 39a** muestra la geometría optimizada del LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]$, obtenidas a partir de la optimización con DFT, aunque su geometría difiere de manera significativa con la inicial (**Figura 37b**), dado que en el LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]$, el anión $[NTf_2]^-$ se posiciona más lejos de la cadena de etilo que del grupo metilo, y la orientación de la cadena del etilo está dirigida hacia dentro del plano del anillo de imidazolio. El grupo CF_3 ubicado en lo átomo de azufre S2 se orienta hacia fuera del plano de imidazolio, mientras que el ubicado en el átomo S3, se orienta hacia dentro del plano del imidazolio. En cuanto al anillo aromático este presenta un efecto de resonancia entre los enlaces N18-C21 y N19-C22 con un momento dipolar de magnitud 16,54D orientado hacia el enlace C22-C21 del anillo de imidazolio.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del $[C_2C_1Im][NTf_2]$, en la **Figura 39b** muestra las 56 optimizaciones realizadas, con una tendencia decreciente eligiéndose la estructura con menor energía de optimización para el $[C_2C_1Im][NTf_2]$ de -5681694,23kJ/mol. El MEP en la **Figura 39c** muestra, que la mayor acumulación de carga negativa está en los átomos de oxígeno O5 y O6 debido a su coloración roja, que indica una densidad electrónica alta susceptible a interactuar electrostáticamente con los gases. Por otra parte, los 2 átomos de hidrogeno H27, H28 presentan una mayor concentración de carga positiva, con menor densidad electrónica, por su coloración azul, indicando que es más susceptible a interactuar electrostáticamente, en el caso de los gases HFCs, posiblemente interactuarían con los flúors. En la **Figura 39d**, la densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en la región del anillo de imidazolio entre los enlaces N18-C17-N19 y C21-C22. Por otro lado, en el orbital LUMO la densidad electrónica está distribuida en los átomos de hidrogeno H27 y H28, del anillo de imidazolio, para efectuar esta transición electrónica del orbital HOMO al LUMO se requiere 11,44eV, energía característica de los LIs.

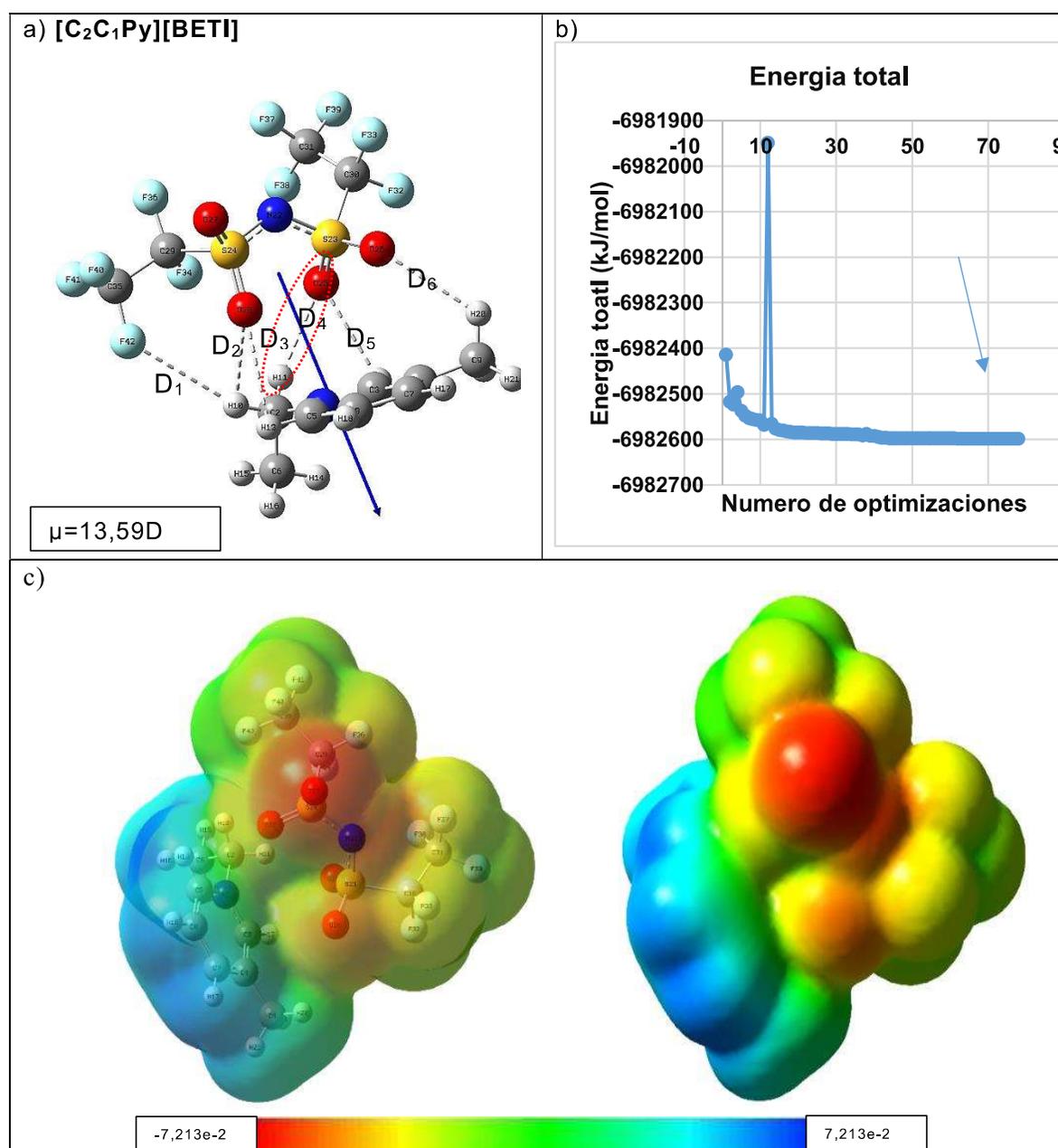
Las posibles interacciones de puente de hidrógeno calculadas a partir de la estructura de menor energía del $[C_2C_1Im][NTf_2]$ se enlistan en la **Tabla 8** y se muestran como líneas punteadas enumeradas (D_n) en la **Figura 39a**. Analizando sus respectivos parámetros geométricos y sus fuerzas de interacción se encontraron dos puentes de hidrógeno de fuerza moderada que involucra al H16 del catión imidazolio con los átomos O4 y O7 del anión $[NTf_2]$. Estos posibles sitios

de formación de puentes de hidrogeno se analizaron en la optimización de los iones y concuerdan con los resultados reportados por varios autores^{101,102}; además al observar la coloración verde del MEP debido a la unión del catión imidazolio y el anión [NTf₂].

Tabla 8 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [C₂C₁Im][NTf₂] mediante DFT de Gaussian 09⁹¹.

N°	Átomos involucrados		Parámetros Geométricos			Enlace
	Catión	Anión	Distancia (Å)	H—A	Angulo (°) D—A—H	
D1	H26	O7	2,40		125,68	Débil
D2	H16	O7	2,17		131,66	Moderado
D3	H16	N1	3,63		169,96	Débil
D4	H16	O4	2,10		141,59	Moderado
D5	H29	O4	2,29		148,29	Débil

A = átomo aceptor de puente de hidrógeno, D = átomo donador de puente de hidrógeno



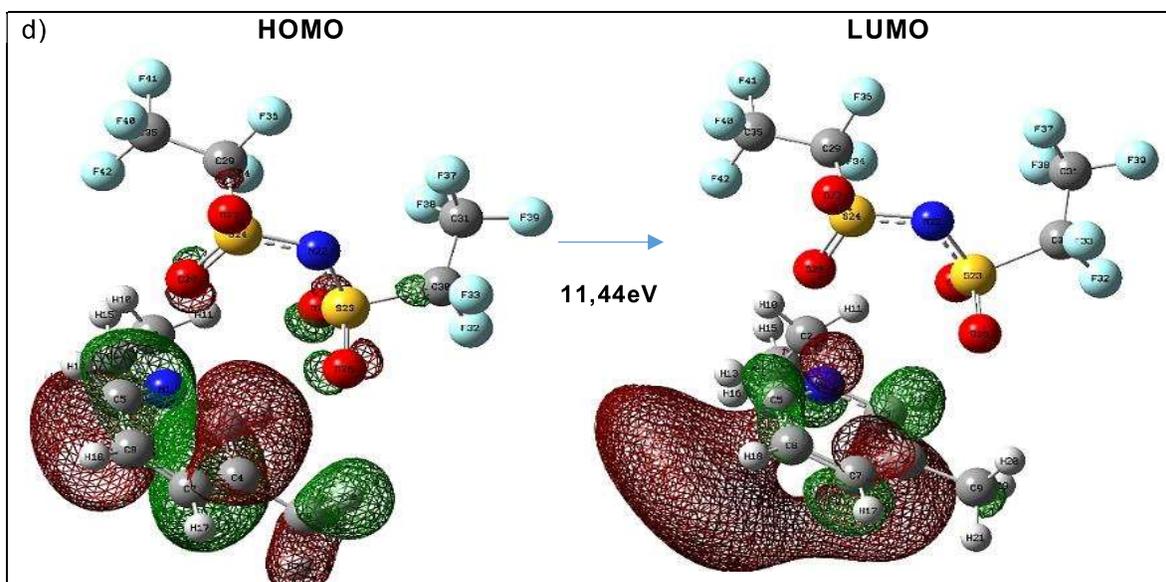


Figura 40 Resultados de optimización del LIFs Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([C₂C₁Py][BETI]): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G***(d, p)

La **Figura 40a** muestra la geometría optimizada del LIFs [C₂C₁Py][BETI], obtenidas a partir de la optimización con DFT, su geometría difiere con la inicial(**Figura 37c**) dado que en el LIFs [C₂C₁Im][BETI], el anión [BETI]⁻ se posiciona más lejos de la cadena de etilo que del grupo metilo, y la orientación del anillo de piridino dirigido hacia el anión [BETI]⁻, es decir, se ubica frente a este, de tal manera que los oxígenos del anión se orientan hacia el anillo de piridino. Los grupos CF₂-CF₃ ubicados en lo átomo de azufre S23 y S24 se orientan dentro del plano. El anillo aromático de imidazolio presenta un efecto de resonancia entre los enlaces C5-N1-C3; C7-C4 y su momento dipolar de magnitud 13,59D se orienta hacia el enlace del anillo aromático N1-C3.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del [C₂C₁Im][BETI], en la **Figura 39b** muestra las 78 optimizaciones realizadas, con una tendencia decreciente, con un salto de energía debido al O28 del anión, que se acerca demasiado al N1 del catión, lo que requiere de una mayor energía; por lo tanto, la estructura con menor energía de optimización para el [C₂C₁Im][BETI] fue de -6982598,60 kJ/mol. El MEP en la **Figura 40c** muestra, que la mayor acumulación de carga negativa está en los átomos de oxígeno O27 y O26 debido a su coloración roja, que indica una densidad electrónica alta susceptible a interactuar electrostáticamente con los gases. Por otra parte, los átomos de hidrogeno del anillo de piridino, poseen una mayor concentración de carga positiva, por su coloración azul, lo cual indica que es más susceptible a interactuar electrostáticamente. En la **Figura 40d** la densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en la región del anillo de piridino y en una pequeña porción del anión [BETI]. Por otro lado, en el orbital LUMO la densidad electrónica está distribuida en el catión de piridino específicamente en sus hidrogeno en los átomos de hidrogeno, para efectuar esta transición electrónica del orbital HOMO al LUMO se requiere 11,44eV, lo cual concuerda por su carácter iónico¹⁰².

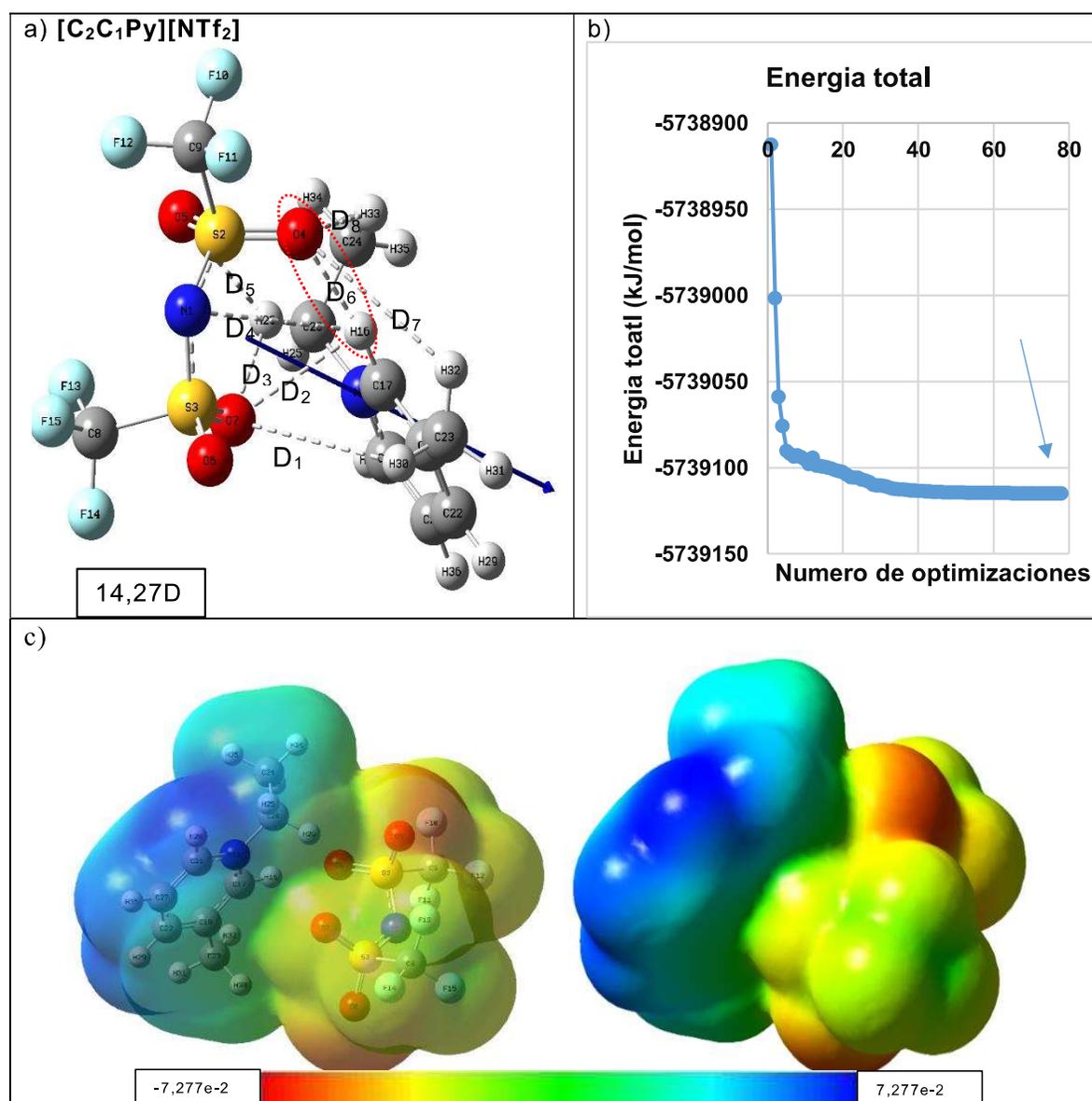
Las posibles interacciones de puente de hidrógeno calculadas del [C₂C₁Py][BETI] se presentan como líneas punteadas enumeradas (D_n) en la **Figura 40a**, y se

enlistan en la **Tabla 9**. En esta estructura se encontraron 5 puentes de hidrógeno de fuerza débil y 1 puente de hidrógeno de fuerza moderada que involucra al H11 del grupo metilo en el catión piridino con el átomo O25 del anión [BETI], por su clasificación este puente de hidrógeno es de interacción mayormente electrostática. Esta interacción se observa en el MEP debido a su coloración verde, indicando la interacción de los átomos involucrados.

Tabla 9 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del $[C_2C_1Py][BETI]$ mediante DFT de Gaussian 09⁹¹.

N°	Átomos involucrados		Parámetros Geométricos			Enlace
	Catión	Anión	Distancia (Å)	H—A	Angulo (°) D—A—H	
D1	H10	F42	2,97		153,43	Débil
D2	H10	O28	2,63		108,54	Débil
D3	H13	O28	2,85		84,11	Débil
D4	H11	O25	2,18		137,69	Moderado
D5	H12	O25	2,64		102,77	Débil
D6	H20	O26	2,78		120,96	Débil

A = átomo aceptor de puente de hidrógeno, D = átomo donador de puente de hidrógeno



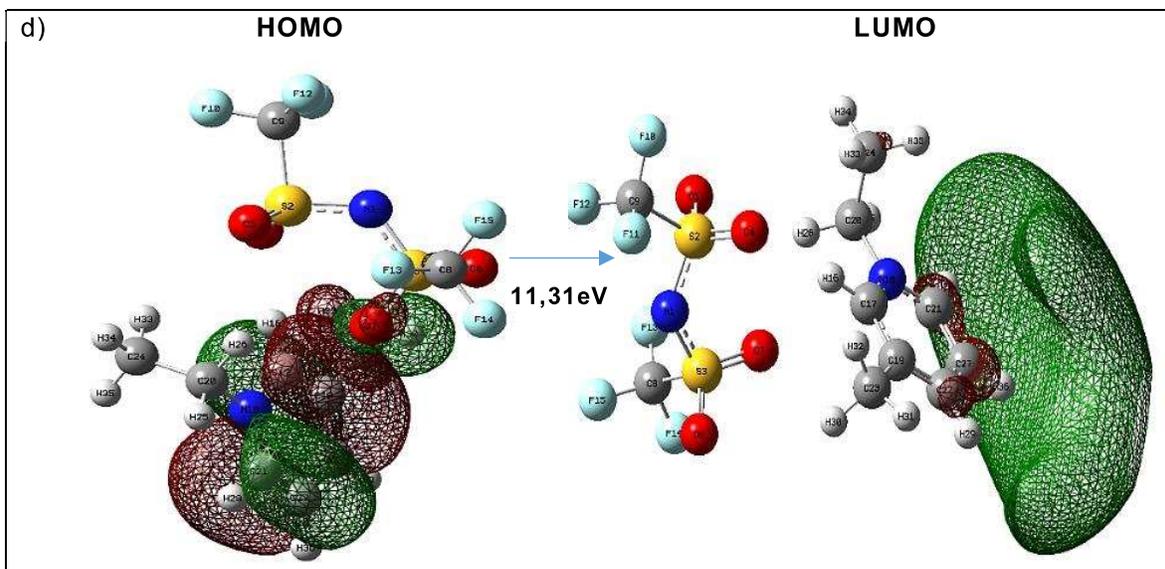


Figura 41 Resultados de optimización del LIFs Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilpiridino([C₂C₁Py][NTf₂]): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G***(d, p)

La **Figura 41a** exhibe la geometría optimizada del LIFs [C₂C₁Py][NTf₂], obtenidas a partir de la optimización con DFT, aunque su geometría difieren de manera significativa con la inicial(**Figura 37d**), dado que en el LIFs [C₂C₁Py][NTf₂], el anillo de piridino se orienta hacia en los oxígenos del anión [NTf₂], en el momento que el anillo aromático de piridino se gira aproximadamente 60° posicionando la cadena del grupo etilo más cerca a los átomos O4 y O7 del anión [NTf₂], generando un efecto de resonancia entre los enlaces C17-N18-C21 y C22-C27 con su momento dipolar de magnitud 14,2670D orientado hacia el enlace C7-N18 del anillo de piridino. Da a conocer observa

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del [C₂C₁Py][NTf₂], en la **Figura 41b** presenta las 78 optimizaciones realizadas, con una tendencia decreciente eligiéndose la estructura con menor energía de optimización para el [C₂C₁Py][NTf₂] de -5739114,91kJ/mol. El MEP en la **Figura 41c** muestra, la mayor acumulación de carga negativa en los átomos de oxígeno O5 y O6 debido a su coloración rojo tenue, que indica una densidad electrónica alta susceptible a interactuar electrostáticamente con los gases. Por otra parte, los 2 átomos de hidrogeno H26, H29 presentan una mayor concentración de carga positiva, con menor densidad electrónica, por su coloración azul. En la **Figura 41d** la densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en la región del anillo de piridino entre los enlaces C17-C19 y C21-C27-C22. Por otro lado, en el orbital LUMO la densidad electrónica está distribuida en los átomos de hidrogeno H26 y H39, del anillo de piridino, para efectuar esta transición electrónica del orbital HOMO al LUMO se requiere 11,43eV.

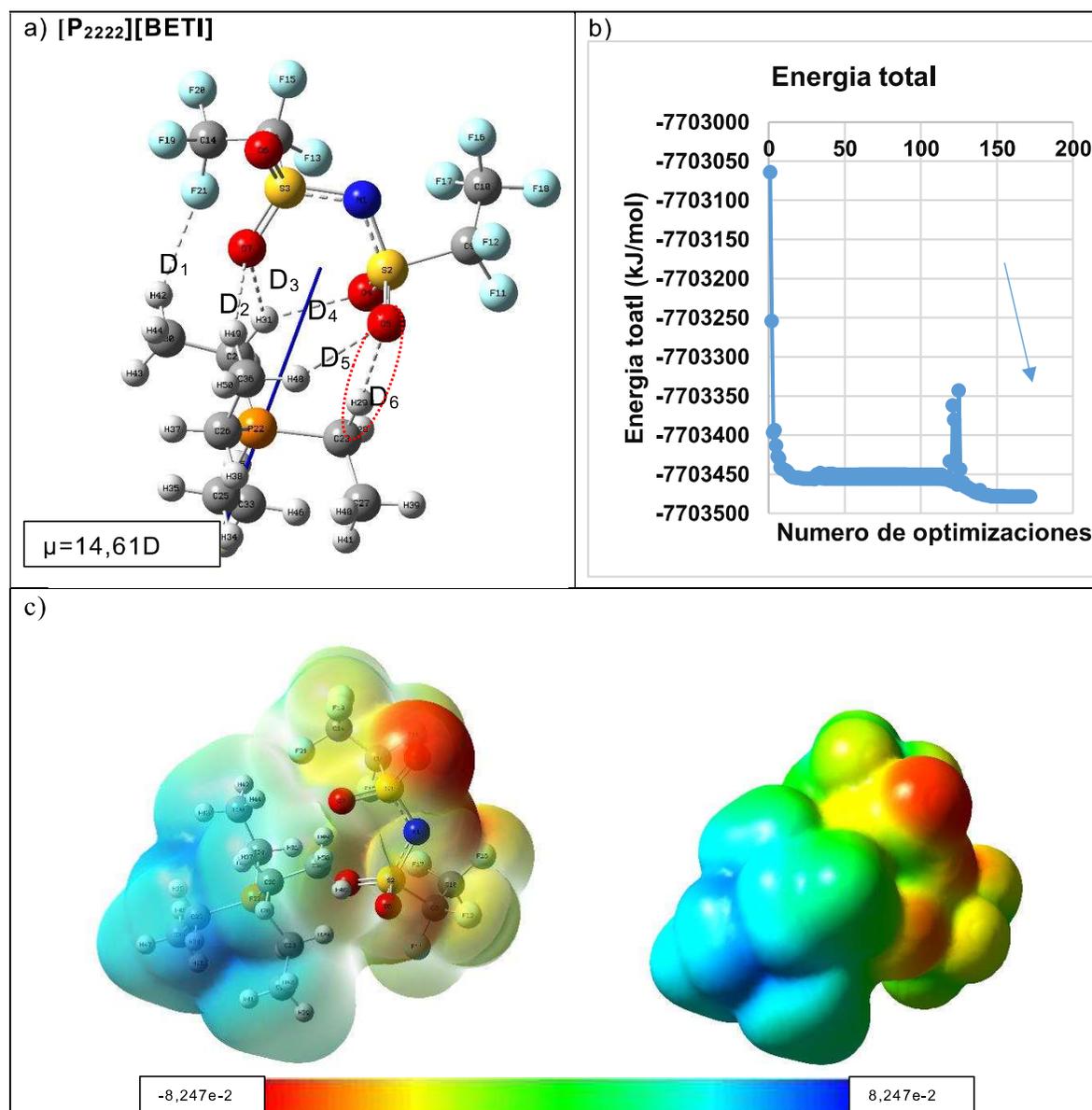
Las posibles interacciones de puente de hidrógeno calculadas a partir de la estructura de menor energía del [C₂C₁Py][NTf₂] se presentan en la **Tabla 10** y se exhiben como líneas punteadas enumeradas (D_n) en la **Figura 41a**. Analizando sus respectivos parámetros geométricos y sus fuerzas de interacción se encontró 1 puente de hidrógeno de fuerza moderada que involucra al H16 del catión piridino con el átomo O4 del anión [NTf₂], indicando una interacción mayormente

electrostática. Estos posibles sitios de formación de puentes de hidrógeno se mostraron en la optimización de los iones y concuerdan con los resultados reportados por varios autores^{101,102}; además al observar el MEP se observa la coloración verde en el sitio de unión del catión piridino y el anión [NTf₂].

Tabla 10 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del $[C_2C_1Py][NTf_2]$ mediante DFT de Gaussian 09⁹¹.

N°	Átomos involucrados		Parámetros Geométricos			Enlace
	Catión	Anión	Distancia (Å) H—A	Angulo (°) D—A—H		
D1	H30	O7	3,62013	105,602	Débil	
D2	H16	O7	2,68679	87,084	Débil	
D3	H26	O7	2,56086	126,640	Débil	
D4	H16	N1	3,61422	129,84	Débil	
D5	H26	O5	2,67760	147,885	Débil	
D6	H16	O4	2,07805	170,466	Moderado	
D7	H32	O4	3,55529	115,285	Débil	
D8	H33	O4	2,92003	126,725	Débil	

A = átomo aceptor de puente de hidrógeno, D = átomo donador de puente de hidrógeno



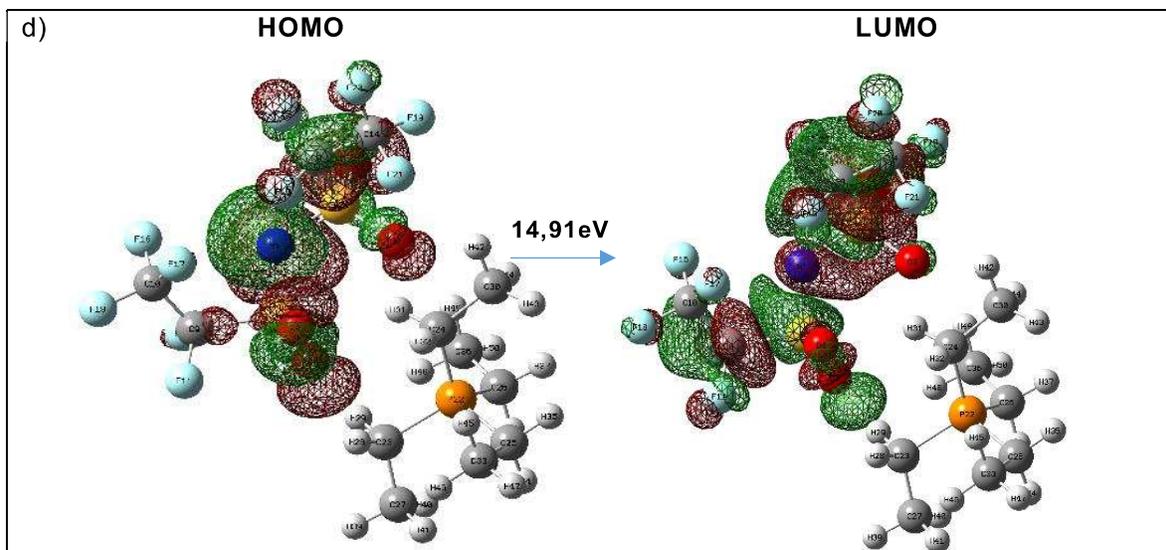


Figura 42 Resultados de optimización del LIFs Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida de tetraetilfosfonio([P₂₂₂₂][BETI]): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G***(d, p)

La **Figura 42a** exhibe la geometría optimizada del LIFs [P₂₂₂₂][BETI], obtenida a partir de la optimización con DFT, aunque su geometría difiere de manera significativa con la inicial (**Figura 37e**), dado que en el LIFs [P₂₂₂₂][BETI], el anión orienta sus grupos CF₂-CF₃ ubicados en los átomos de azufre S2 se orienta hacia fuera del plano de imidazolio, mientras el ubicado en el átomo S3, se orienta hacia dentro del plano. Su momento dipolar de magnitud 14,61D está orientado hacia el grupo fosfonio.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del [P₂₂₂₂][BETI], en la **Figura 42b** enseña las 172 optimizaciones realizadas, los saltos en la línea decreciente se observa unas fluctuaciones de energías debido al gasto energético al momento de optimizar, debido a que, Gaussian quita los enlaces de los oxígenos. La grafica muestra una tendencia decreciente eligiéndose la estructura con menor energía de optimización de -7703478,60kJ/mol. El MEP en la **Figura 42c** presenta, la mayor acumulación de carga negativa en el átomo O5, debido a su coloración roja, que indica una densidad electrónica alta susceptible a interactuar electrostáticamente con los gases. Por otra parte, los 2 grupos metilos ubicados en los carbonos C25, C33 presentan una mayor concentración de carga positiva, por su coloración azul, siendo más susceptible a interactuar electrostáticamente, formando puentes de hidrogeno. En la **Figura 42d** la densidad electrónica de los orbitales HOMO y LUMO se concentran en el anión [BETI], es decir que en el catión es dador y aceptor de electrones, para efectuar esta transición electrónica del orbital HOMO al LUMO se requiere 14,91eV.

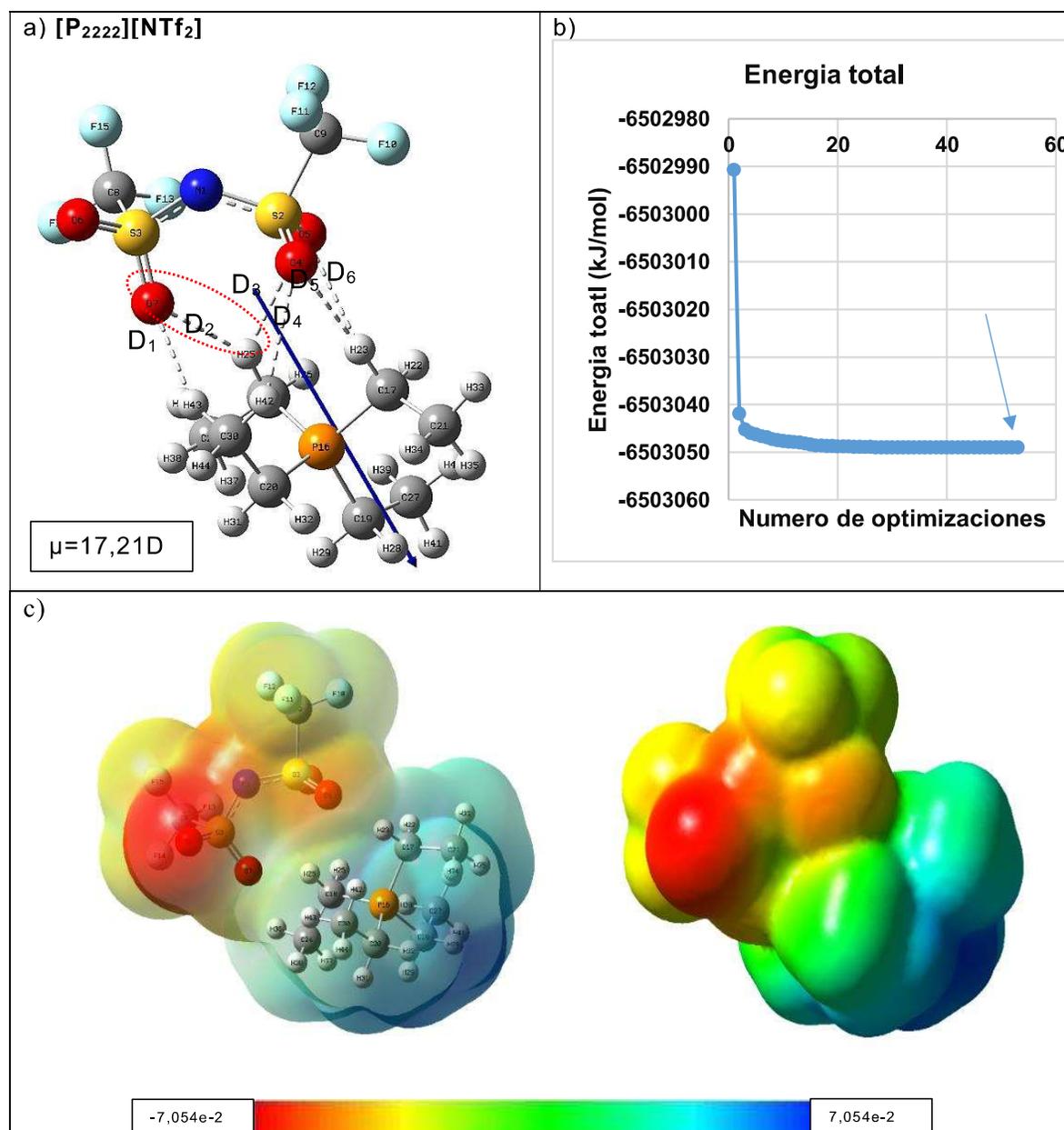
Las posibles interacciones de puente de hidrógeno calculadas a partir de la estructura de menor energía del [P₂₂₂₂][BETI] se disponen en la **Tabla 11** y se señalan como líneas punteadas enumeradas (D_n) en la **Figura 42a**. Analizando sus respectivos parámetros geométricos y sus fuerzas de interacción se encontró 1 puente de hidrógeno de fuerza moderada que involucra al H29 del catión [P₂₂₂₂][con el átomo O5 del anión [BETI], indicando una interacción mayormente electrostática. Estos posibles sitios de formación de puentes de hidrogeno se mostraron en la optimización de los iones y concuerdan con los resultados

reportados por Azizi-toupanloo (2020)⁹⁸, que comenta las posibles interacciones de los alfas terminales del grupo metilo en el catión fosfonio⁹⁸, además al observar la coloración verde en el MEP, indicando el sitio de unión del catión [P₂₂₂₂] y el anión [BETI].

Tabla 11 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [P₂₂₂₂][BETI] mediante DFT de Gaussian 09⁹¹.

N°	Átomos involucrados		Parámetros Geométricos			Enlace
	Catión	Anión	Distancia (Å)	H—A	Angulo (°) D—A—H	
D1	H42	F21	2,43		140,49	Débil
D2	H49	O7	2,24		154,18	Débil
D3	H31	O7	2,23		130,00	Débil
D4	H31	O4	2,28		138,64	Débil
D5	H48	O5	2,43		139,42	Débil
D6	H29	O5	2,15		173,11	Moderado

A = átomo aceptor de puente de hidrógeno, D = átomo donador de puente de hidrógeno



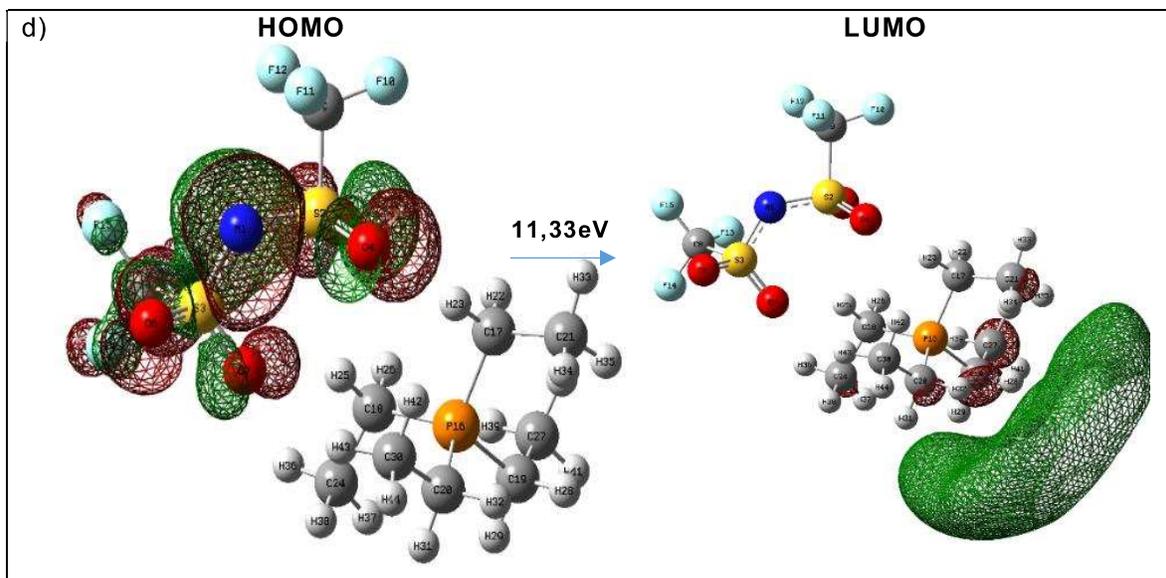


Figura 43 Resultados de optimización del LIFs Bis(trifluorometilsulfonil)imida de tetraetilfosfonio ($[P_{2222}][NTf_2]$): a) Estructura de menor energía optimizada y momento dipolar (flecha azul), b) Grafica de energía total de optimización, c) MEP (isosuperficie de 0.0004 u. a.) d) Orbital HOMO y LUMO (isosuperficie de 0.02 u. a.), usando DFT mediante el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$

La **Figura 43a** enseña la geometría optimizada del LIFs $[P_{2222}][NTf_2]$, obtenidas a partir de la optimización con DFT, aunque su geometría difieren de manera significativa con la inicial (**Figura 37f**), dado que en el LIFs $[P_{2222}][NTf_2]$, el anión orienta sus átomos de oxígeno hacia los grupos alfa de los metilos ubicados en los carbonos C18, C20 y C17 del catión $[P_{2222}]$. Su momento dipolar de magnitud 17,21D está orientado desde el anión $[BETI]$ hacia el catión $[P_{2222}]$.

La gráfica de energía total vs. el número de optimizaciones del $[P_{2222}][BETI]$, en la **Figura 43b** muestra las 53 optimizaciones realizadas, que tienen una tendencia decreciente eligiéndose la estructura con menor energía de optimización de -6503048,99kJ/mol. El MEP en la **Figura 43c** evidencia, la mayor acumulación de carga negativa en el átomo O5, debido a su coloración roja, enseñando una densidad electrónica alta susceptible a interactuar electrostáticamente con los gases. Por otra parte, el grupo metilo ubicado en el carbono C19, presenta una mayor concentración de carga positiva, por su coloración azul, susceptible a interactuar electrostáticamente, formando puentes de hidrógeno. En la **Figura 43d** la densidad electrónica del orbital HOMO está concentrada en el anión, mientras en el orbital LUMO su densidad electrónica se concentra en el catión $[P_{2222}]$, en los hidrógenos H29y H28, para efectuar esta transición electrónica del orbital HOMO al LUMO se requiere 11,33eV.

Las posibles interacciones de puente de hidrógeno calculadas a partir de la estructura de menor energía del $[P_{2222}][NTf_2]$ se disponen en la **Tabla 12** y se observan como líneas punteadas enumeradas (D_n) en la **Figura 43a**. Analizando sus respectivos parámetros geométricos y sus fuerzas de interacción se encontró 1 puente de hidrógeno de fuerza moderada que involucra al H25 del catión $[P_{2222}]$ con el átomo O7 del anión $[NTf_2]$, indicando una interacción mayormente electrostática. Estos posibles sitios de formación de puentes de hidrogeno se evidenciaron en la optimización de los iones y concuerdan con los resultados

reportados por Azizi-toupanloo (2020)⁹⁸, donde comenta las posibles interacciones de los alfas terminales del grupo metilo en el catión fosfonio⁹⁸, además al observar la coloración verde del MEP, en el sitio de unión del catión [P₂₂₂₂] y el anión [NTf₂].

Tabla 12 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía del [P₂₂₂₂][NTf₂] mediante DFT de Gaussian 09⁹¹.

N°	Átomos involucrados		Parámetros Geométricos			Enlace
	Catión	Anión	Distancia (Å)	H—A	Angulo (°) D—A—H	
D1	H34	O7	2,45		156,01	Débil
D2	H25	O7	2,19		149,19	Moderado
D3	H25	O5	2,64		127,13	Débil
D4	H42	O4	2,78		130,21	Débil
D5	H23	O4	2,29		176,42	Débil
D6	H23	O5	2,81		121,54	Débil

A = átomo aceptor de puente de hidrógeno, D = átomo donador de puente de hidrógeno

6.1.3.1 Energías de interacción y formación de los LIFs

El programa Gaussian 09, al momento de realizar cada optimización del conjunto de moléculas, da parámetros fisicoquímicos como la energía tota del sistema y la entropía (**Tabla 13**).

Tabla 13 Energía de formación (E) y la entropía(S) en kJ/mol de los LIFs calculado usando DFT mediante el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09.

N°	LIFs	E	S
1	[C ₂ C ₁ Im][BETI]	781,14	851,94
2	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]	695,54	729,08
3	[C ₂ C ₁ Py][BETI]	828,62	866,73
4	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]	743,67	748,72
5	[P ₂₂₂₂][BETI]	1063,86	926,58
6	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]	981,06	823,48

La **Figura 44** muestra los LIFs con sus respectivas energías de formación y su entropía en kJ/mol. Analizando los LIFs a base imidazolio y piridino [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [C₂C₁Py][BETI], la energía de formación de estos sistemas es menor que la entropía con unos valores de 851,94; 729,08; 866,73; 748,72 kJ/mol respectivamente, por consiguiente, se favorece el proceso de reacción espontanea, porque se aumenta el desorden molecular, requiriendo una menor energía. Por otra parte, los LIFs propuestos a base de tetraetilfosfonio [P₂₂₂₂][BETI], [P₂₂₂₂][NTf₂], presentan una mayor energía de formación del sistema en comparación con la entropía de 926,58 y 823,48 kJ/mol, es decir que se disminuye el desorden, requiriendo más energía de formación para mantener el sistema. Por tal motivo, los [C₂C₁Im][BETI], [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Py][NTf₂], [C₂C₁Py][BETI] la estabilidad está determinada por la densidad electrónica el orbital HOMO-LUMO ubicado en los cationes [C₂C₁Py], [C₂C₁Im]. Para los LIFs [P₂₂₂₂][BETI], [P₂₂₂₂][NTf₂], la energía de formación aumenta y su entropía disminuye debido a la densidad HOMO-LUMO se está ubicando los aniones [BETI] y [NTf₂]. Los sistemas de LIFs en cuestión de sus energías de formación siguen el siguiente orden [C₂C₁Im][NTf₂] < [C₂C₁Py][NTf₂], < [C₂C₁Im][BETI] < [C₂C₁Py][BETI], < [P₂₂₂₂][NTf₂] < [P₂₂₂₂][BETI], al poseer energías positivas, el proceso es espontaneo, por tal motivo el LIFs que tiene mayor estabilidad es el [C₂C₁Im][NTf₂] (171,14kJ/mol) y el que presenta una menor estabilidad es el [P₂₂₂₂][BETI](1063,86kJ/mol). Cabe mencionar, aun cuando LIFs presenten una

energía de formación menor, no quiere decir que sus interacciones sean posiblemente fáciles de romper, o no.

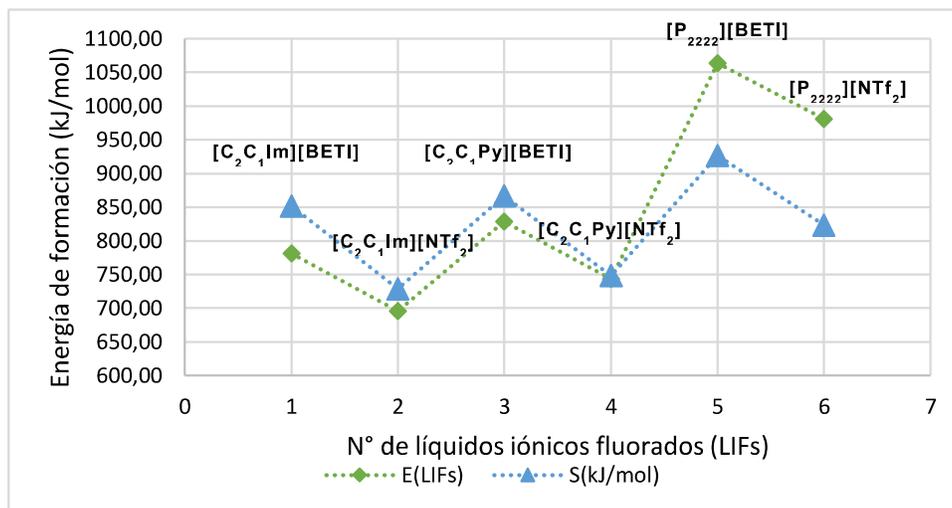


Figura 44 Energías de formación obtenidas en (kJ/mol) de los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09.

Por otro lado, el error de superposición de base (BSSE, basis set superposition error) es el error introducido cuando los átomos de una molécula se encuentran demasiado cerca, ocasionando que las funciones de base se traslapen. Lo anterior resulta en una sobreestimación de la energía del complejo, dado que las energías de interacciones débiles como las de van der Waals y las tipo puente de hidrógeno, son demasiado grandes pues las funciones de base de una de las moléculas actúa para describir la densidad electrónica de la otra⁸⁰.

Este error está presente en todos los cálculos moleculares, por eso en este trabajo, el BSSE se calculó haciendo uso de la ecuación (6) que implican conjuntos de base finita, para obtener el valor de energía de interacción del sistema⁷⁹ (ver anexo C, **Tabla 21**).

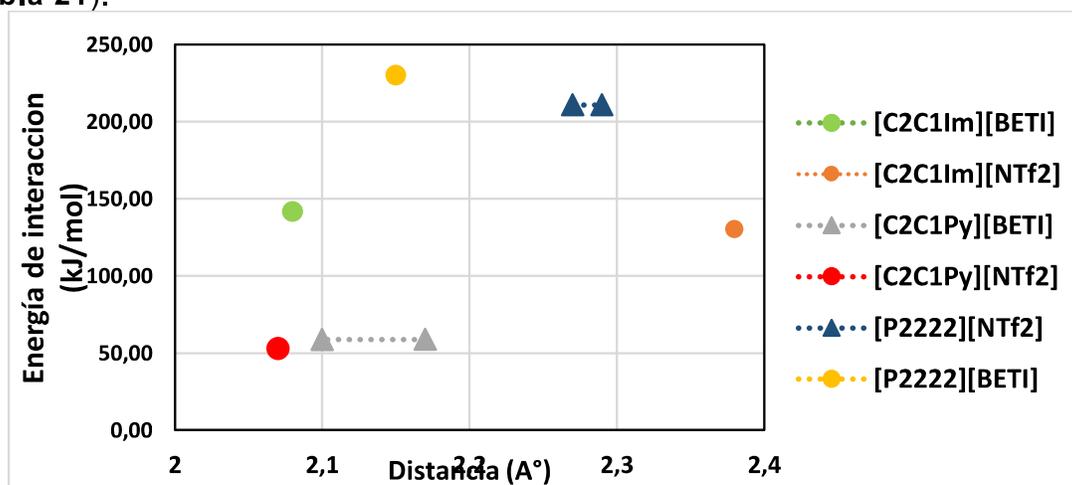


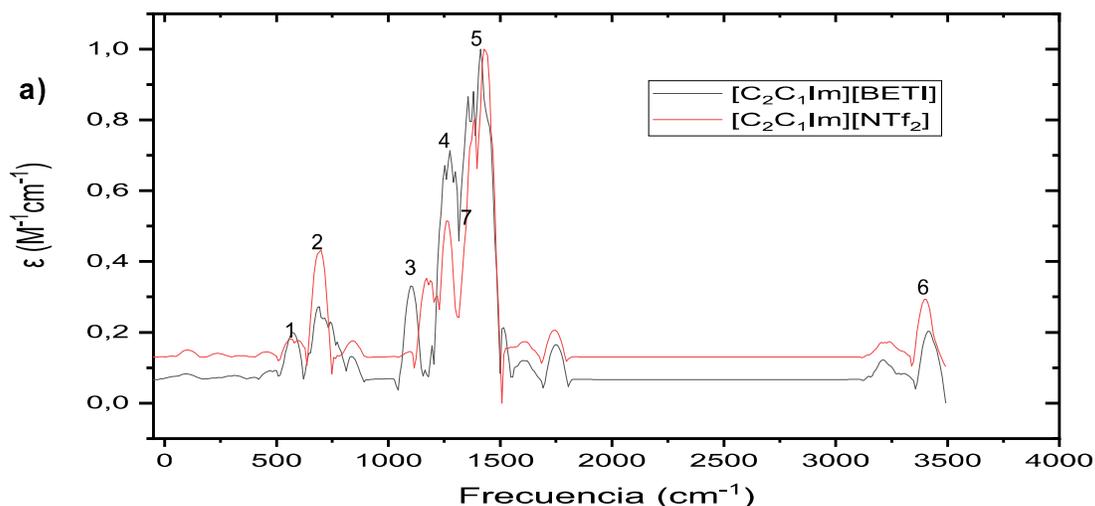
Figura 45 Energías de interacción obtenidas en (kJ/mol) de los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09, incluyendo el valor de BSSE

La **Figura 45** enseña las energías de interacción de las posibles interacciones de puentes de hidrogeno formados para cada LIFs haciendo uso del error de

superposición. De la gráfica se puede observar que los LIFs $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][BETI]$ poseen una menor energía de interacción de 52,79 y 58,73 kJ/mol respectivamente, y sus distancias de proximidad son muy similares. El $[C_2C_1Im][NTf_2]$ y $[C_2C_1Im][BETI]$ tiene unas energías de interacción cercanas de 130,38 y 141,56 kJ/mol respectivamente, pero varía su distancia de proximidad entre 2,38-2,08 Å, probablemente debido a que las densidades electrónicas de los orbitales HOMO-LUMO influyen en la energía de interacción, así como el número de flúors presentes en los aniones. Para los LIFs $[P_{22222}][BETI]$, $[P_{2222}][NTf_2]$ posee una energía de interacción >200kJ/mol, es decir, que depende en gran medida del anión, y no del catión. La energía de interacción de los sistemas LIFs representa la capacidad de mantenerse unidos, para ello se requiere de una mayor energía de interacción. Los LIFs siguen el orden de captura de gases $[P_{22222}][BETI]> [P_{2222}][NTf_2]> [C_2C_1Im][BETI]> [C_2C_1Im][NTf_2]> [C_2C_1Py][BETI]> [C_2C_1Py][NTf_2]$.

Los LIFs $[P_{22222}][BETI]$, $[P_{2222}][NTf_2]$ poseen una energía de interacción mayor, debido al anión, es decir, retendrían en mayor proporción el gas R-32, más sin embargo el complejo que obtendrían una mejor captura en función de la energía de interacción serían los LIFs $[C_2C_1Im][BETI]$ $[C_2C_1Im][NTf_2]$, entre 130,38-141,56 kJ/mol.

Las frecuencias vibratorias armónicas (IR) se calcularon por mecánica cuántica en DFT, para los LIFs a base de cationes imidazolio, piridino y fosfonio ($[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$, $[P_{2222}][NTf_2]$, $[P_{22222}][BETI]$ se observan en la **Figura 46**, sin un valor propio negativo (es decir, sin frecuencia imaginaria) se obtiene siempre y cuando la estructura molecular de energía mínima ha sido correctamente identificada. Sin embargo, las frecuencias armónicas teóricas son generalmente más alto de lo observado experimentalmente, de modo que para la escala se necesitan factores que multipliquen las frecuencias para traer cálculos de acuerdo con el experimento. Varios autores con LIFs a base del catión imidazolio^{103,104}. Katsyuba et al.¹⁰⁴ propusieron conjuntos de diferentes factores de escala dentro del rango de 0.889–1.0144 para cada tipo de modo normal (estiramiento, flexión, torsión, y fuera de plano) del catión $[C_2C_1Im]^+$. Para ir más allá del cálculo de las frecuencias armónicas y evitar factores de escala empírica, debe incluirse la anarmonía



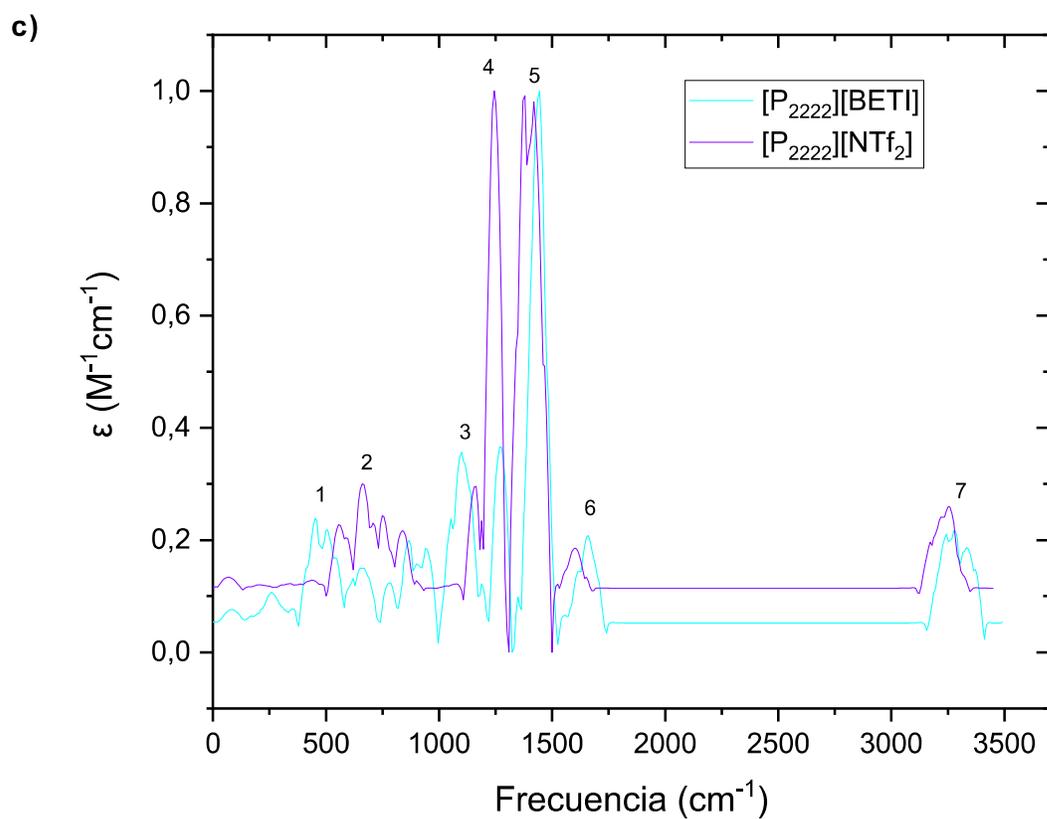
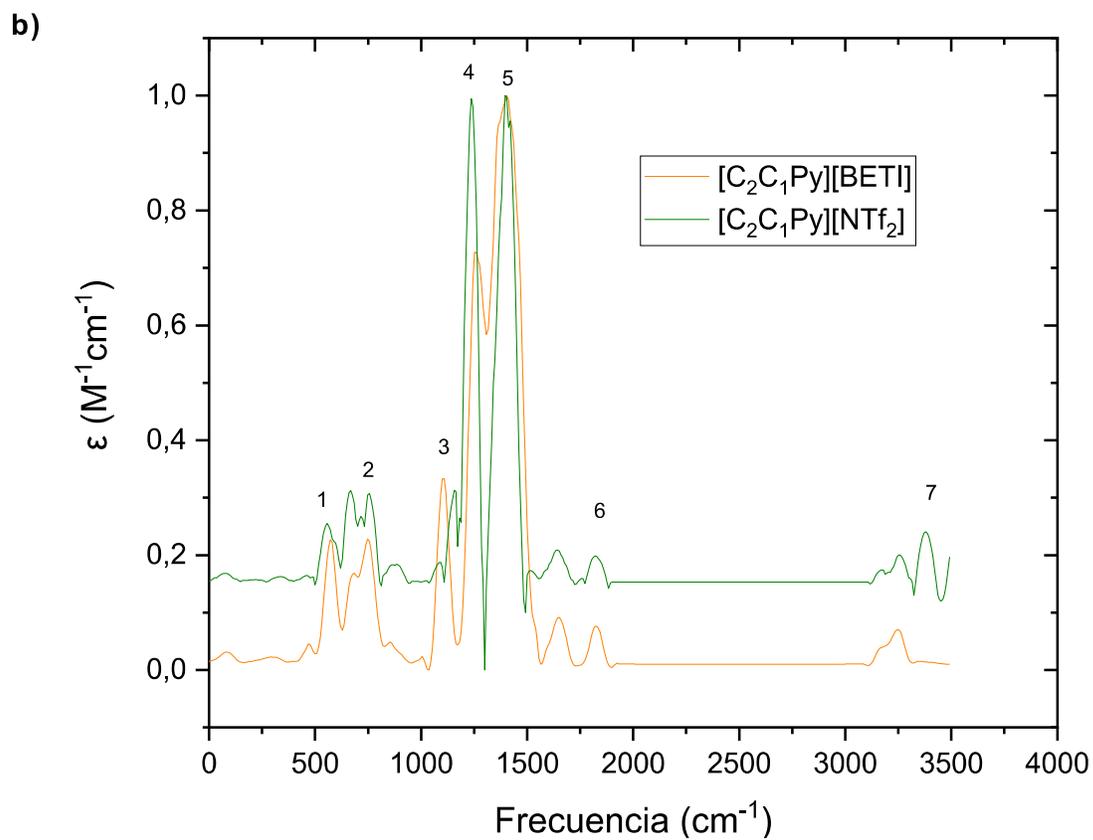


Figura 46 Espectros IR de los 6 LIFs calculados usando DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)* de Gaussian 09.

Tabla 14 Frecuencias vibracionales calculadas mediante DFT en el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09 para cada LIFs

LIFs	Banda	N° de Onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
[C₂C₁Im][BETI]	1	588	Baja	Doblamiento antisimétrico de C-F ₃
	2	692	Baja	Vibración de estiramiento SO ₂
	3	1,180	Medio	Enlace S-N
	4	1,268	Fuerte	Vibración de flexión simétrica, fuera del plano del anillo aromático ([CNCH ₃ (N)])
	5	1,436	Fuerte	Vibración antisimétrica S=O ₂
	6	1,756	Baja	Vibración de flexión simétrica, fuera del plano del anillo aromático ([CNCH ₂ (N)])
	7	3,396	Baja	Vibración de estiramiento C=C
[C₂C₁Im][NTf₂]	1	588	Baja	Doblamiento antisimétrico de C-F ₃
	2	692	Media	Doblamiento S-N-S
	3	1,180	Media	Enlace S-N
	4	1,268	Media	Vibración asimétrica fuera del plano SO ₂
	5	1,436	Fuerte	Vibración antisimétrica fuera del plano SO ₂
	6	1,756	Baja	Vibración de flexión simétrica, fuera del plano del anillo aromático ([CNCH ₃ (N)])
	7	3,396	Media	Vibración estiramiento C=C
[C₂C₁Py][BETI]	1	680	Baja	Doblamiento antisimétrico de C-F ₃
	2	764	Baja	Vibración de estiramiento SO ₂
	3	1,116	Media	Enlace S-N
	4	1,236	Media	Vibración antisimétrica S=O ₂
	5	1,404	Fuerte	Vibración antisimétrica S=O ₂
	6	1,820	Baja	Vibración de flexión simétrica, fuera del plano del anillo aromático ([CNCH ₃ (N)])
	7	3,388	Baja	Vibración estiramiento C=C
[C₂C₁Py][NTf₂]	1	680	Media	Doblamiento S-N-S
	2	764	Media	Doblamiento simétrico de S-N-S
	3	1,116	Media	Enlace S-N
	4	1,236	Fuerte	Vibración de estiramiento en el plano SO ₂
	5	1,404	Fuerte	Vibración antisimétrica fuera del plano SO ₂
	6	1,820	Baja	Vibración de estiramiento C=C
	7	3,388	Baja	Vibración antisimétrica fuera del plano (C-H)
[P₂₂₂₂₂][BETI]	1	460	Baja	Doblamiento antisimétrico de C-F ₃
	2	650	Baja	Vibración de estiramiento SO ₂
	3	1,108	Media	Deformación simétrica (CH ₃)
	4	1,252	Baja	Deformación simétrica en los enlaces P-CH ₂ -R
	5	1,436	Fuerte	Vibración antisimétrica S=O ₂
	6	1,668	Baja	Vibración de estiramiento C=C
	7	3,252	Baja	Vibración estiramiento C=C
[P₂₂₂₂][NTf₂]	1	460	Baja	Doblamiento antisimétrico de C-F ₃
	2	650	Baja	Doblamiento S-N-S

3	1,108	Media	Deformación simétrica en los enlaces P-CH ₂ -R
4	1,252	Fuerte	Deformación simétrica en los enlaces P-CH ₂ -R
5	1,436	Fuerte	Vibración antisimétrica fuera del plano SO ₂
6	1,668	Baja	Vibración simétrica (CH)
7	3,252	Media	Vibración estiramiento C=C

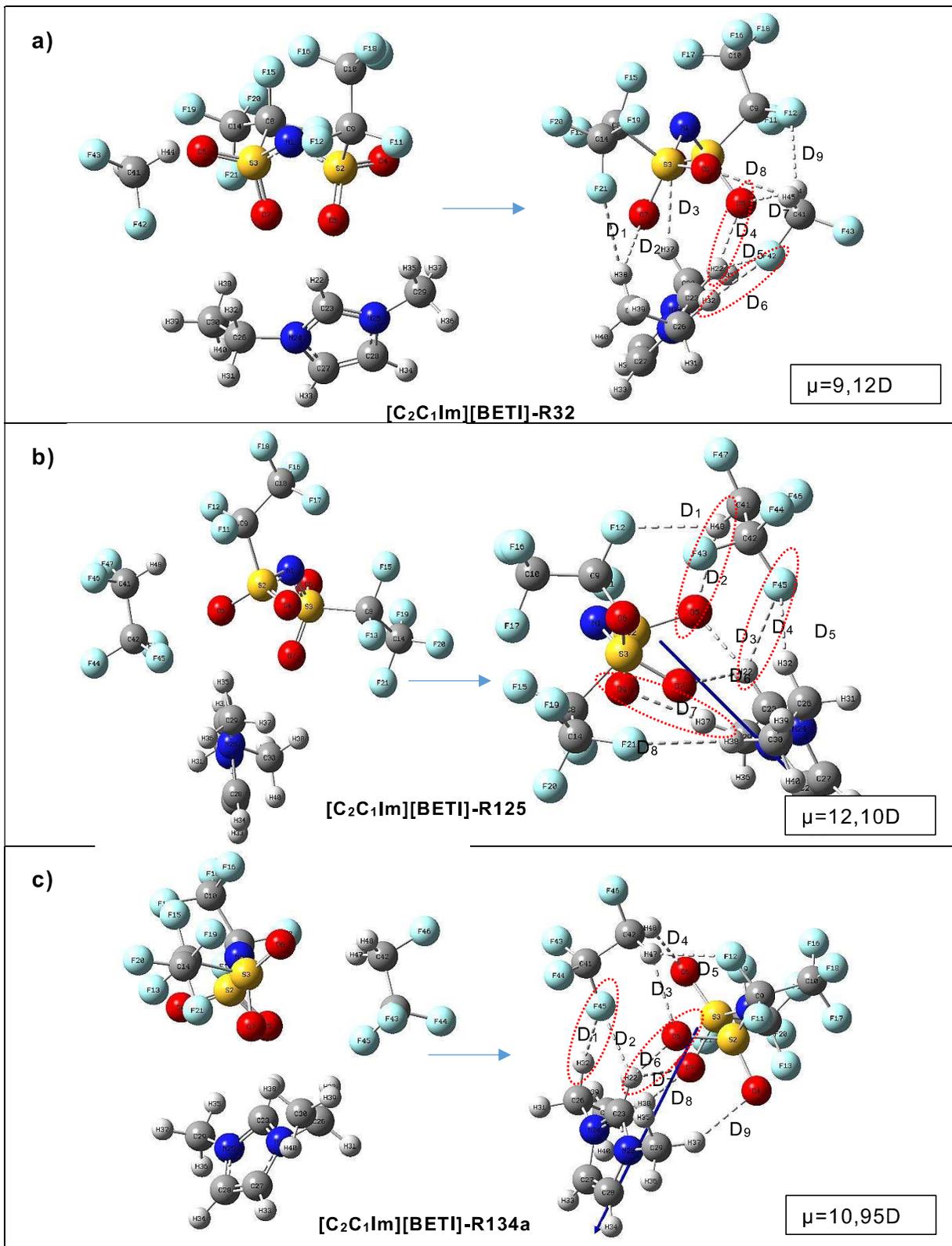
Para comparar los IR de la **Figura 46** se debe tener en cuenta la gran similitud en estos 6 LIFs, debida a que los aniones [BETI] y [NTf₂] y sus derivados tal como lo reportan varios autores.¹⁰⁵

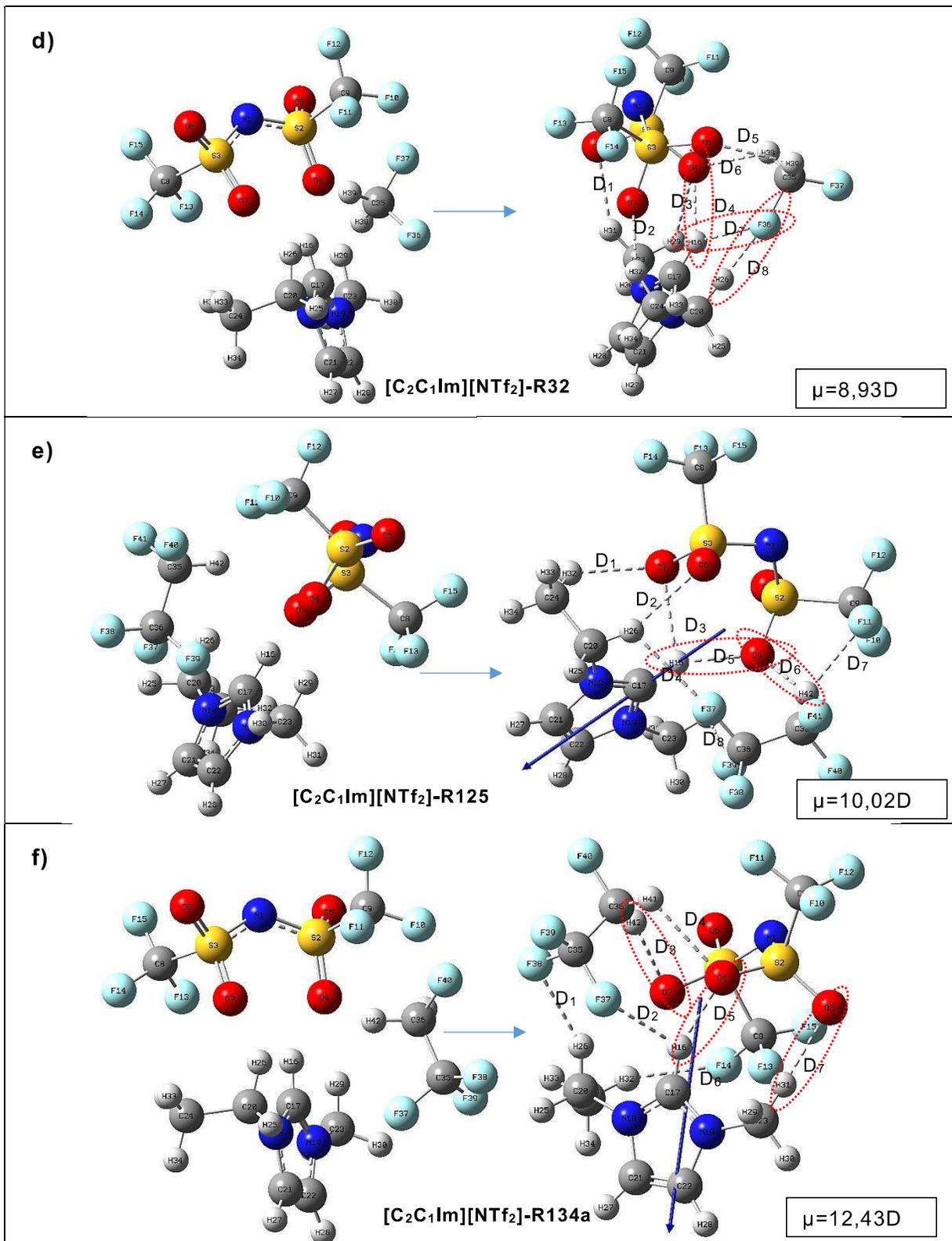
El bis-(trifluorometilsulfonil) imida, [NTf₂]⁻ y bis-(pentafluoroetilsulfonil) imida [BETI]⁻, son 2 de los aniones más populares, lo que resulta en sales de bajo punto de fusión cuando se combinan con la mayoría de los cationes orgánicos comunes. La asignación de frecuencias vibratorias de [NTf₂]⁻ ha sido un problema en la literatura porque la sal de litio de [NTf₂]⁻ es comúnmente utilizado en electrolitos de polímeros. Rey et al.¹⁰⁶111 proporcionaron un análisis detallado de los modos normales [NTf₂]⁻ sobre la base de cálculos de química cuántica. En un estudio espectroscópico posterior de IR y Raman, Herstedt et al.¹⁰⁷, fueron capaces de distinguir las bandas características de conformeros dos conformeros transoides y cisoides de [NTf₂], en soluciones de Li[NTf₂] en éteres. Las frecuencias reportadas para [NTf₂] se encuentra en la **Tabla 22** (anexo C). Los espectros vibracionales obtenidos (**Figura 46**) son muy similares a los ya reportados para los LIFs a base de piridino e imidazolio [C₂C₁Py][NTf₂], [C₂C₁Py][BETI], [C₂C₁Im][NTf₂], [C₂C₁Im][BETI], es decir que el nivel de cálculo mecano-cuántico, usando DFT en el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p), a pesar de que el programa Gaussian 09, toma sus sistema como moléculas de gas, es decir que esto podría generar un posible error al momento de analizar con datos experimentales, por tal motivo se debe ajustar la escala por factores para cada tipo de modo normal (estiramiento, flexión, torsión, y fuera de plano) que multipliquen las frecuencias para comparar cálculos de acuerdo con el experimento^{103,104}

En cuanto a los LIFs propuestos a base de fosfonio, [P₂₂₂₂][NTf₂], [P₂₂₂₂₂][BETI], se reporta por primera vez su espectro IR, y se observa como los aniones [NTf₂], [BETI] predominan en el espectro en las longitudes de onda de 460-100cm⁻¹ predominantes para los grupos SO₂ y C-F₃.

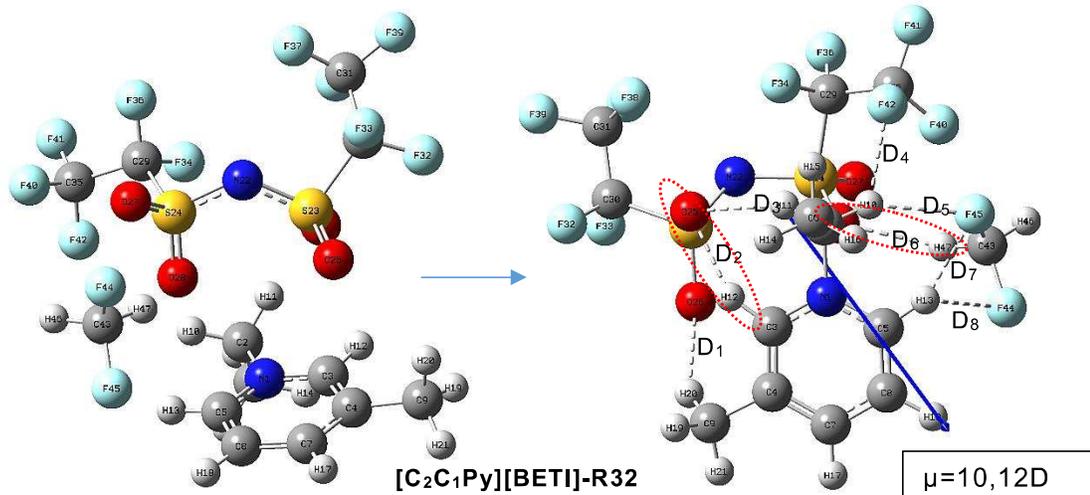
6.1.4 OPTIMIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS LIFS-HFCS

La siguiente figura muestra las estructuras sin optimizar y optimizadas de los 18 complejos de HFCs con los LIFs a base del catión imidazolio, piridino y fosfonio

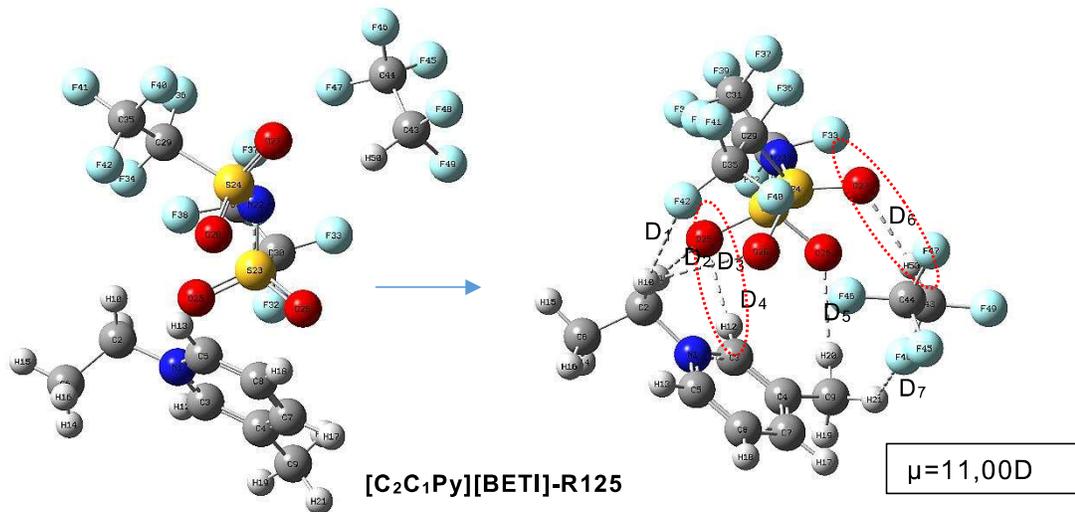




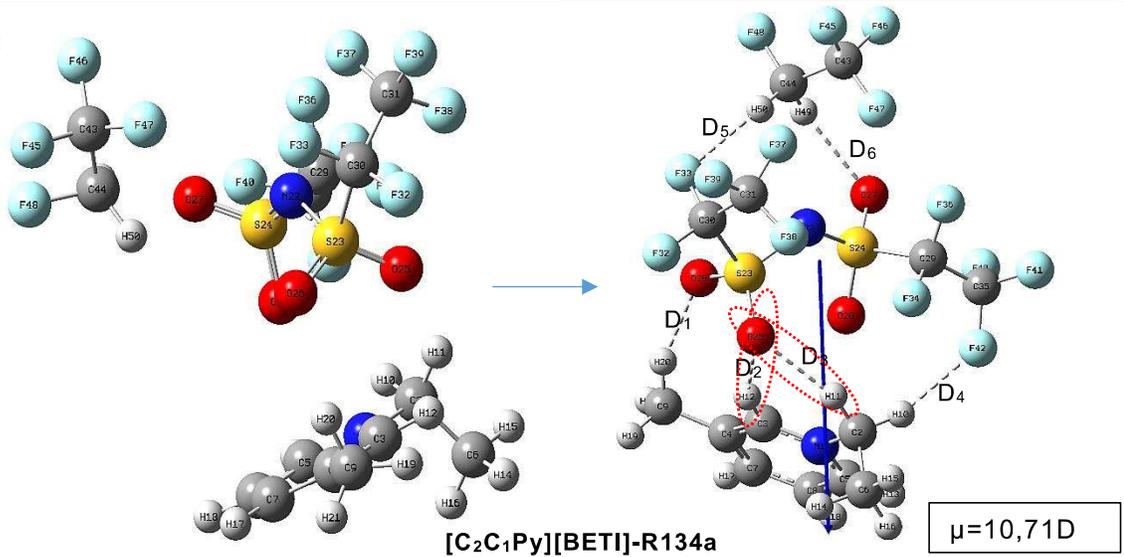
g)

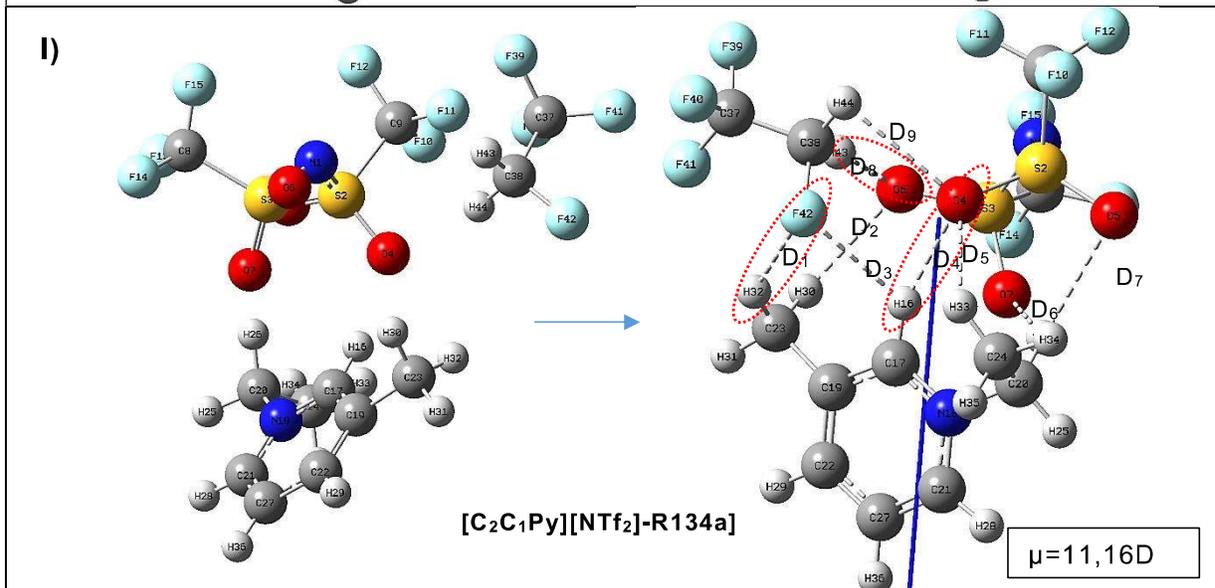
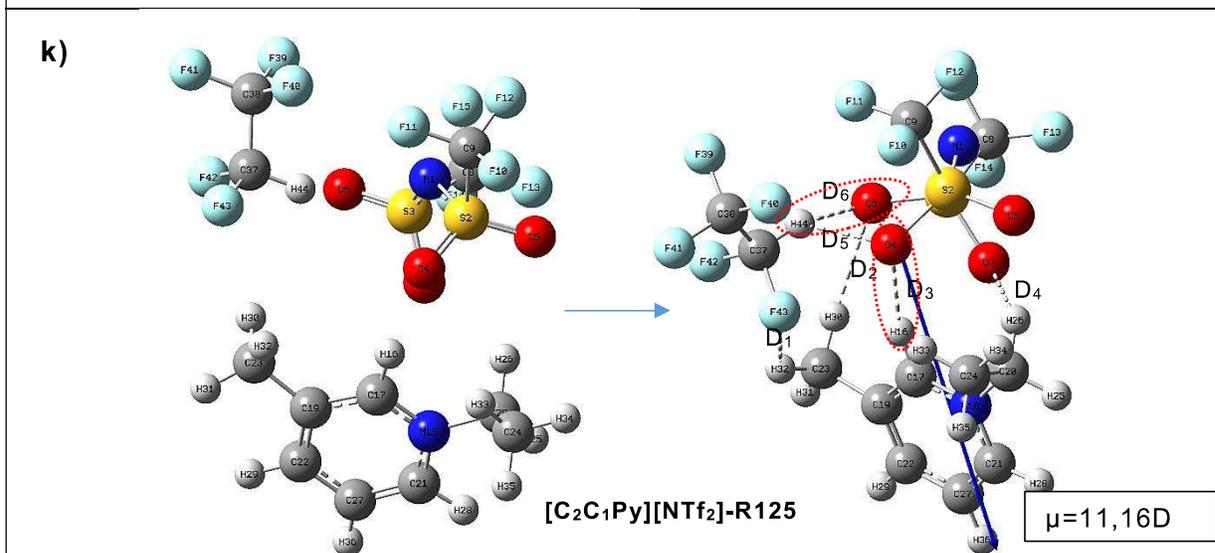
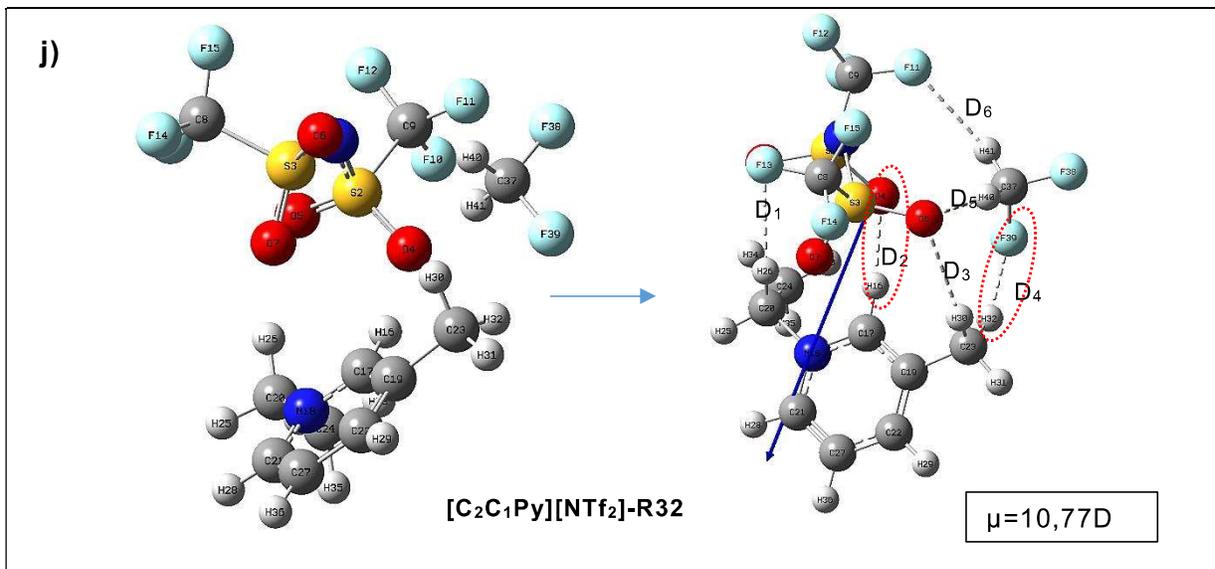


h)

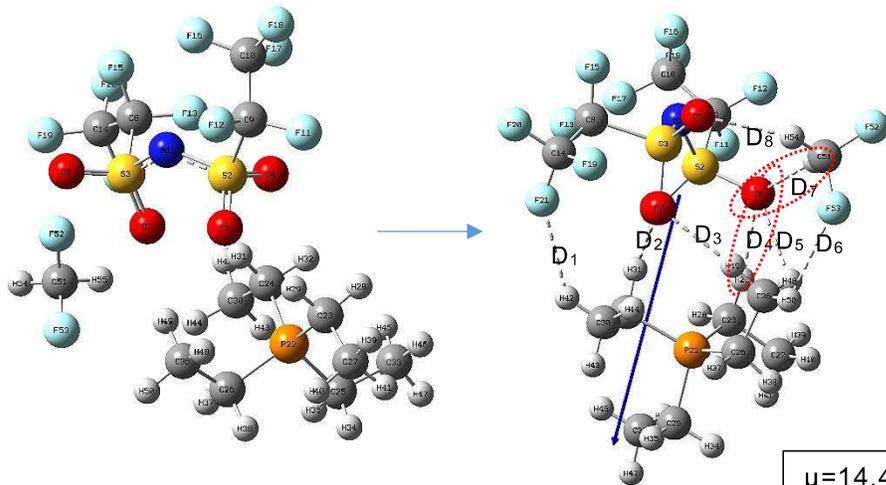


i)





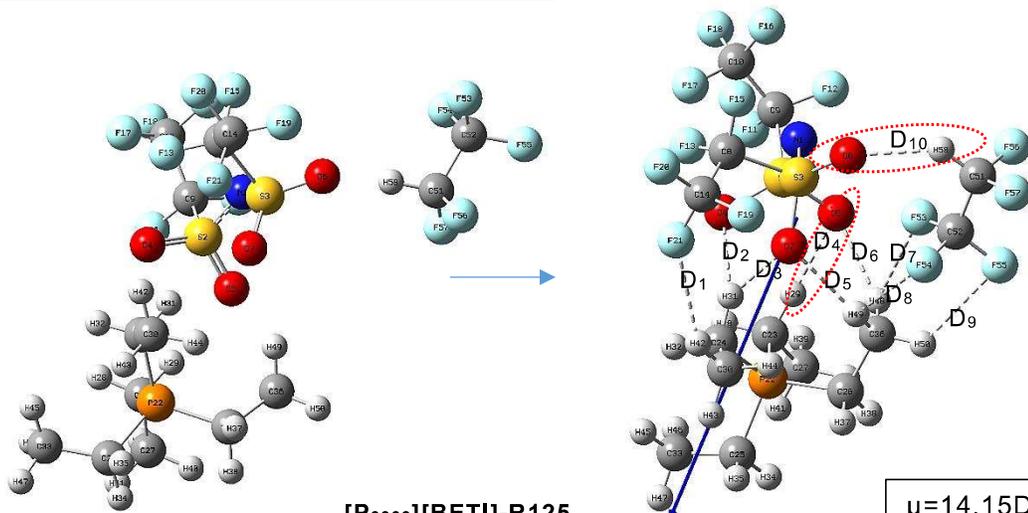
m)



[P₂₂₂₂][BETI]-R32

$\mu = 14.48\text{D}$

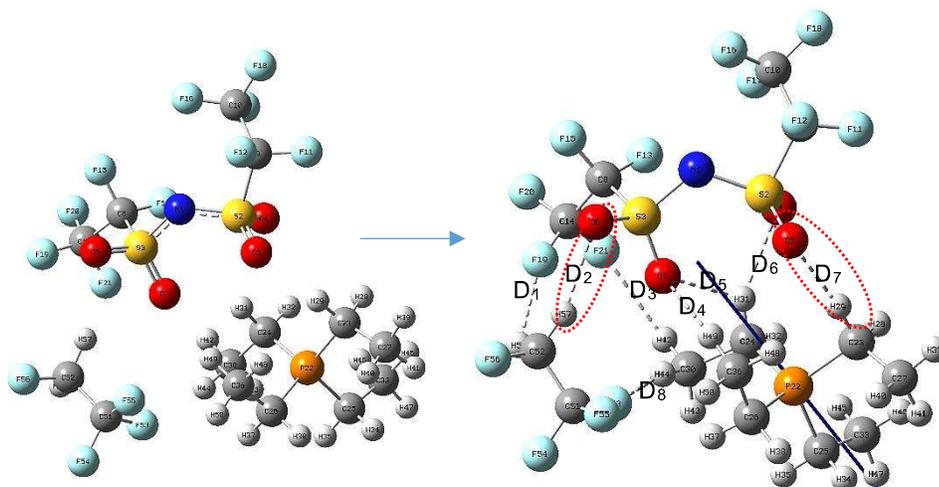
n)



[P₂₂₂₂][BETI]-R125

$\mu = 14.15\text{D}$

o)



[P₂₂₂₂][BETI]-R134a

$\mu = 13.31\text{D}$

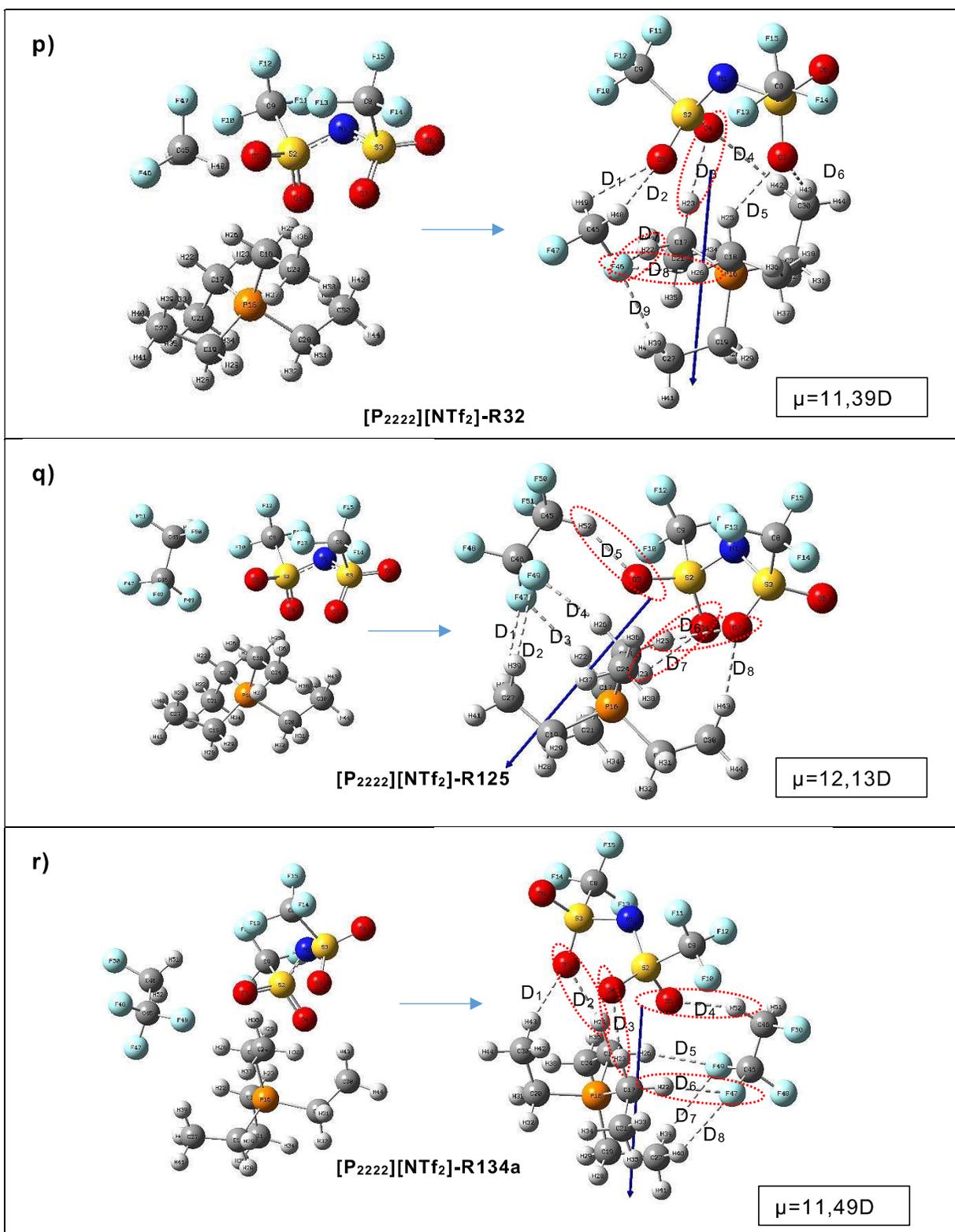


Figura 47 Estructuras sin optimizar y optimizadas de los 18 complejos LIFs-HFCs usando DFT en el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)* de *Gaussian 09*⁹¹.

En la **Tabla 15** se muestra los parámetros geométricos de interacción de puentes de hidrógeno para los 18 complejos LIFs-HFCs, clasificados en fuerte, moderado y

débil, en función de las distancias de enlaces H—A y el ángulo de enlaces D—H—A¹⁰⁸.

En la **Figura 47(a-r)** se muestra con un círculo rojo los posibles puentes de hidrogeno más favorecidos de los complejos LIFs-HFCS. Realizando un análisis para cada HFCS en función del LIFs, se tiene que para el R-32 los LIFs con menor distancia de enlaces son [C₂C₁Im][BETI]-R32(2,09A°); [C₂C₁Py][NTf₂]-R32(2,05A°) y el [C₂C₁Im][NTf₂]-R32(2,12), que favorecen la interacción mayormente electrostática. En cuanto al gas R-125 los LIFs con menor distancia de enlaces son [C₂C₁Im][BETI]-R125(2,05A°); [C₂C₁Py][BETI]-R125(2,10A°), [P₂₂₂₂][NTf₂]-R125(2,01A°) y el [C₂C₁Im][NTf₂]-R125(2,01). Por último, los LIFs con menores longitudes de enlaces para el gas R-134a son [C₂C₁Py][BETI]-R134a(2,08A°); [P₂₂₂₂][NTf₂]-R134a(2,05A°) y el [C₂C₁Im][NTf₂]-R134a(2,01A°).

Tabla 15 Parámetros geométricos de interacción de puente de hidrógeno calculadas en la estructura de menor energía para cada LIFs-HFCS] mediante DFT en Gaussian 09⁹¹.

LIFs-HFCS	N°	Átomos involucrados			Parámetros Geométricos		
		Catión	Anión	Gas	Distancia (A°) H—A	Angulo (°) D—H—A	Enlace
[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R32	D1	H38	F21		2,60	136,89	Débil
	D2	H38	O7		2,38	140,07	Débil
	D3	H37	O4		2,32	145,19	Débil
	D4	H22	O5		2,09	136,94	Moderado
	D5	H22		F42	2,12	134,01	Moderado
	D6	H32		F42	2,16	150,19	Moderado
	D7		O5	H44	2,36	126,40	Débil
	D8		O6	H45	2,36	111,35	Débil
	D9		F12	H44	2,68	164,32	Débil
[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R125	D1		F12	H48	2,45	138,97	Débil
	D2		O5	H48	2,13	130,97	Moderado
	D3	H22	O5		2,05	154,68	Moderado
	D4	H22		F45	2,45	122,49	Débil
	D5	H32		F45	2,29	142,65	Débil
	D6	H22	O7		2,30	103,88	Débil
	D7	H37	O4		2,18	172,75	Moderado
	D8	H38	F21		2,56	151,45	Débil
[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R134a	D1	H32		F45	2,21	151,35	Moderado
	D2	H22		F45	2,22	132,05	Débil
	D3		O5	H47	2,38	134,63	Débil
	D4		O6	H48	2,28	138,48	Débil
	D5		F12	H47	2,47	143,52	Débil
	D6	H22	O5		2,17	141,60	Moderado
	D7	H22	O7		2,40	101,37	Débil
	D8	H38	O7		2,35	135,78	Débil
	D9	H37	O4		2,26	149,02	Débil
[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R32	D1	H31	O5		2,28	145,39	Débil
	D2	H32	O7		2,31	139,92	Débil
	D3	H29	O4		2,61	110,02	Débil
	D4	H16	O4		2,16	136,62	Moderado
	D5		O6	H39	2,38	103,96	Débil
	D6		O4	H38	2,35	130,60	Débil
	D7	H16		F36	2,12	131,71	Moderado
	D8	H26		F36	2,15	148,54	Moderado
	D1	H32	O7		2,43	133,00	Débil
	D2	H26	O6		2,38	156,56	Débil
	D3	H16	O7		2,34	112,87	Débil
	D4	H25		F37	2,61	114,12	Débil

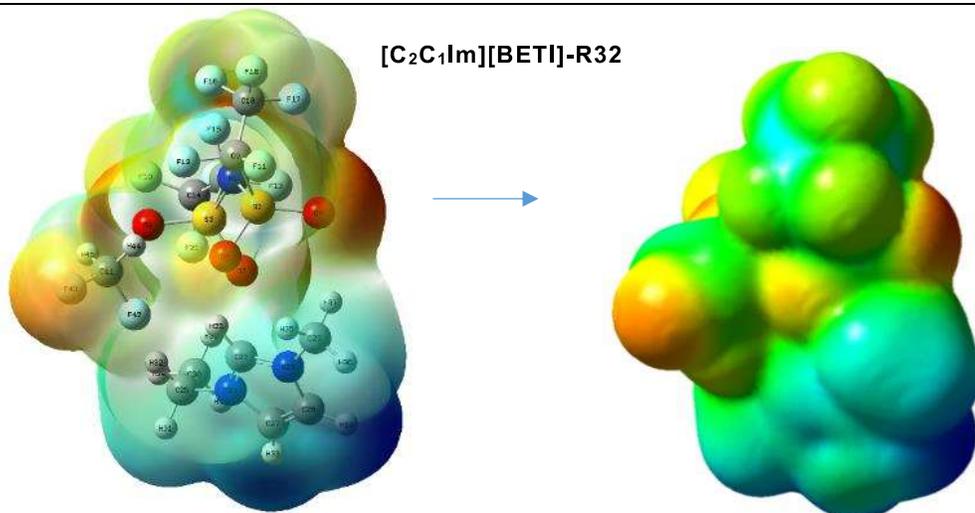
[C₂C₁Im][NTf₂]-R125	D5	H16	O4		2,01	149,46	Moderado
	D6		O4	H42	2,19	136,13	Moderado
	D7		F11	H42	2,36	145,63	Débil
	D8	H29		F39	2,77	95,60	Débil
[C₂C₁Im][NTf₂]-R134a	D1	H26		F38	2,39	151,18	Débil
	D2	H16		F37	2,33	113,03	Débil
	D3		O7	H42	2,22	152,61	Moderado
	D4		O4	H41	2,49	108,16	Débil
	D5	H16	O4		2,01	149,46	Moderado
	D6	H32	F14		2,42	161,89	Débil
	D7	H31	O5		2,20	174,34	Moderado
[C₂C₁Py][BETI]-R32	D1	H20	O26		2,28	148,34	Débil
	D2	H12	O25		2,13	145,66	Moderado
	D3	H11	O25		2,26	153,53	Débil
	D4	H10	F42		2,36	128,83	Débil
	D5	H10		F45	2,26	151,63	Débil
	D6		O28	H47	2,19	150,06	Moderado
	D7		H13	F45	2,23	134,77	Débil
	D8		H13	F44	2,44	110,12	Débil
[C₂C₁Py][BETI]-R125	D1	H10	F42		2,49	156,06	Débil
	D2	H11	O25		2,23	161,90	Débil
	D3	H10	O28		2,66	91,73	Débil
	D4	H12	O25		2,19	153,86	Moderado
	D5	H20	O26		2,29	154,33	Débil
	D6		O27	H50	2,10	144,83	Moderado
	D7	H21		F48	2,42	126,39	Débil
[C₂C₁Py][BETI]-R134a	D1	H20	O26		2,29	158,65	Débil
	D2	H12	O25		2,08	155,91	Moderado
	D3	H11	O25		2,20	157,84	Moderado
	D4	H10	F42		2,24	160,73	Débil
	D5		F33	H50	2,38	166,33	Débil
	D6		O27	H49	2,34	140,42	Débil
[C₂C₁Py][NTf₂]-R32	D1	H26	O5		2,40	132,68	Débil
	D2	H16	O4		2,05	169,79	Moderado
	D3	H30	O6		2,47	147,29	Débil
	D4	H32		F39	2,13	157,33	Moderado
	D5		O6	H40	2,34	171,20	Débil
	D6		F11	H41	2,47	144,82	Débil
[C₂C₁Py][NTf₂]-R125	D1	H32		F43	2,34	124,91	Débil
	D2	H30	O6		2,42	157,84	Débil
	D3	H16	O4		2,13	164,87	Moderado
	D4	H26	O7		2,50	130,42	Débil
	D5		O4	H44	2,39	103,98	Débil
	D6		O6	H44	2,19	153,17	Moderado
[C₂C₁Py][NTf₂]-R34a	D1	H32		F42	2,18	136,37	Moderado
	D2	H30	O6		2,44	149,49	Débil
	D3	H16		F42	2,45	12,45	Débil
	D4	H16	O4		2,13	160,12	Moderado
	D5	H33	O4		2,44	129,07	Débil
	D6	H26	O7		2,52	128,46	Débil
	D7	H26	O5		2,45	140,25	Débil
	D8		O6	H43	2,19	171,28	Moderado
	D9		O4	H44	2,62	90,33	Débil
[P₂₂₂₂][BETI]-R32	D1	H42	F21		2,52	138,51	Débil
	D2	H31	O7		2,26	126,23	Débil
	D3	H49	O7		2,28	162,68	Débil
	D4	H29	O5		2,20	172,72	Moderado
	D5	H48	O5		2,78	121,86	Débil
	D6	H50		F53	2,49	99,23	Débil
	D7		O5	H55	2,17	150,79	Moderado
	D8		O6	H54	2,36	149,05	Débil
	D1	H42	F21		2,47	139,69	Débil
	D2	H31	O4		2,28	141,29	Débil

[P₂₂₂₂][BETI]-R125	D3	H31	O7		2,25	128,80	Débil	
	D4	H29	O5		2,17	174,19	Moderado	
	D5	H49	O7		2,29	147,49	Débil	
	D6	H48	O5		2,37	149,28	Débil	
	D7	H48		F53	2,70	93,28	Débil	
	D8	H49		F54	2,72	93,31	Débil	
	D9	H50		F55	2,75	124,11	Débil	
	D10		O6	H58	2,10	136,26	Moderado	
	[P₂₂₂₂][BETI]-R134a	D1		F19	H58	2,51	125,06	Débil
		D2		O6	H57	2,20	156,23	Moderado
D3		H42	F21		2,52	136,34	Débil	
D4		H49	O7		2,24	165,67	Débil	
D5		H31	O7		2,34	122,33	Débil	
D6		H31	O4		2,29	149,58	Débil	
D7		H29	O5		2,15	172,12	Moderado	
D8		H44		F53	2,32	160,34	Débil	
[P₂₂₂₂][NTf₂]-R32	D1		O5	H49	2,46	95,55	Débil	
	D2		O5	H48	2,41	97,36	Débil	
	D3	H23	O4		2,15	173,45	Moderado	
	D4	H42	O4		2,59	128,72	Débil	
	D5	H25	O7		2,23	133,19	Débil	
	D6	H43	O7		2,24	161,28	Débil	
	D7	H22		F46	2,20	143,51	Moderado	
	D8	H26		F46	2,21	133,33	Moderado	
	D9	H39		F46	2,37	133,77	Débil	
[P₂₂₂₂][NTf₂]-R125	D1	H40		F47	2,61	128,62	Débil	
	D2	H39		F49	2,55	131,95	Débil	
	D3	H22		F47	2,29	169,68	Débil	
	D4	H26		F49	2,27	167,29	Débil	
	D5		O5	H52	2,01	147,87	Moderado	
	D6	H25	O7		2,05	169,07	Moderado	
	D7	H23	O4		2,15	164,44	Moderado	
	D8	H43	O7		2,26	167,36	Débil	
[P₂₂₂₂][NTf₂]-R134a	D1	H43	O7		2,27	164,48	Débil	
	D2	H25	O7		2,07	165,74	Moderado	
	D3	H23	O4		2,16	166,71	Moderado	
	D4		O5	H52	2,05	152,91	Moderado	
	D5	H26		F49	2,26	128,56	Débil	
	D6	H22		F47	2,19	128,44	Moderado	
	D7	H39		F49	2,60	115,79	Débil	
	D8	H40		F47	2,52	117,25	Débil	

Los mapas de potencial electrostático para los 18 complejos LIFs-HFCs se visualizan en la **Figura 48(a-p)** corroborando la información anterior de la formación de los puentes de hidrogeno, donde se observa en la parte verde la interacción de las moléculas en los posibles enlaces de formación de puentes de hidrogeno. En todas las estructuras, las nubes electrónicas del anión, el catión y el HFCs se encuentran en interacción electrostática, además las coloraciones rojas que se observan en todos los complejos se deben a los oxígenos como posibles sitios de interacción, en cuanto a la parte de coloración azul, esta contiene los hidrógenos ácidos, como posibles formadores puentes de hidrogeno, además estos están presentes en los cationes 1-etil-3-metilpiridinio, 1-etil-3-metilimidazolio y tetraetilfosfonio.

a)

[C₂C₁Im][BETI]-R32

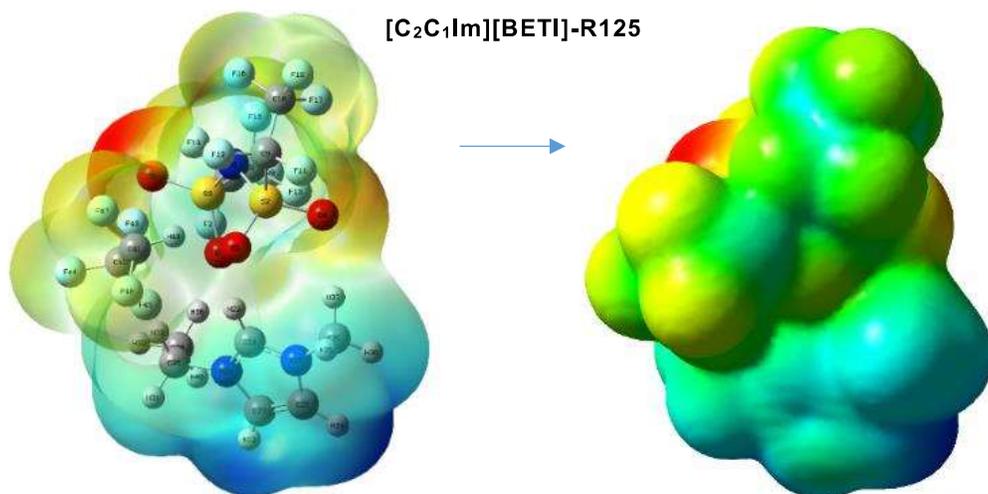


-6,461e-2

6,461e-2

b)

[C₂C₁Im][BETI]-R125

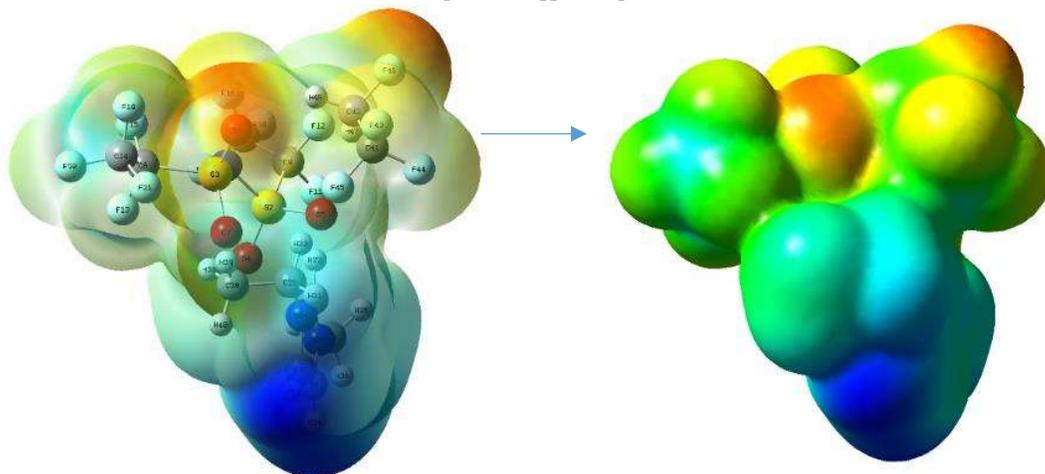


-7,706e-2

7,706e-2

c)

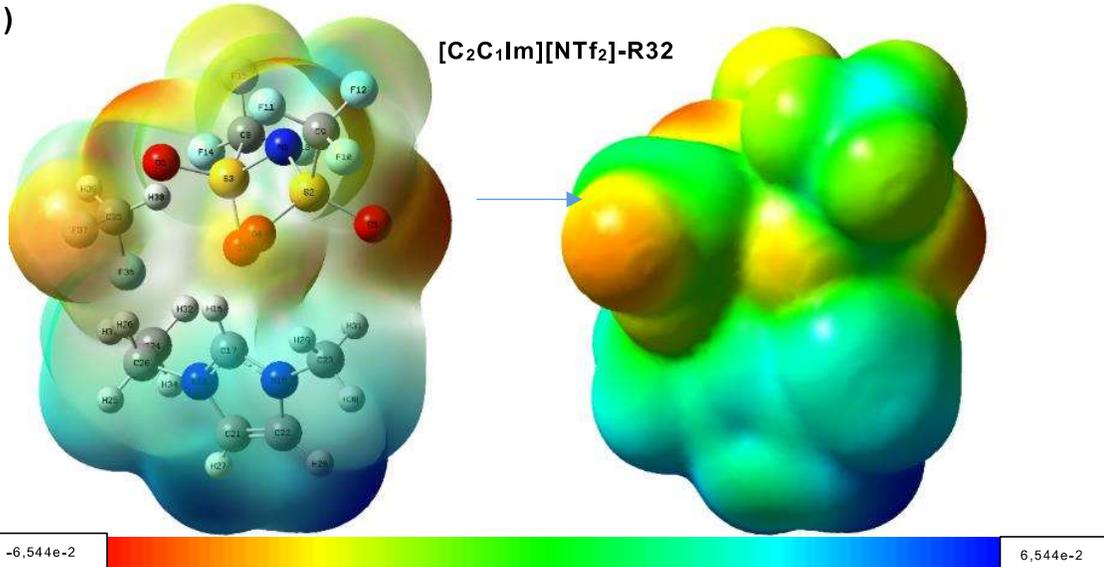
[C₂C₁Im][BETI]-R134a



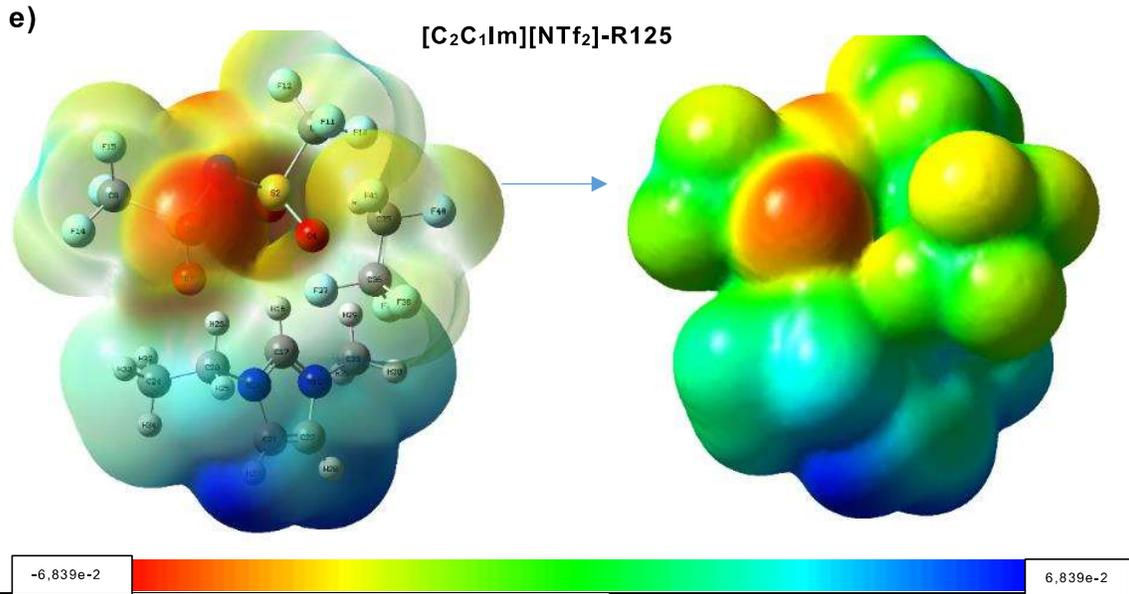
-6,818e-2

6,818e-2

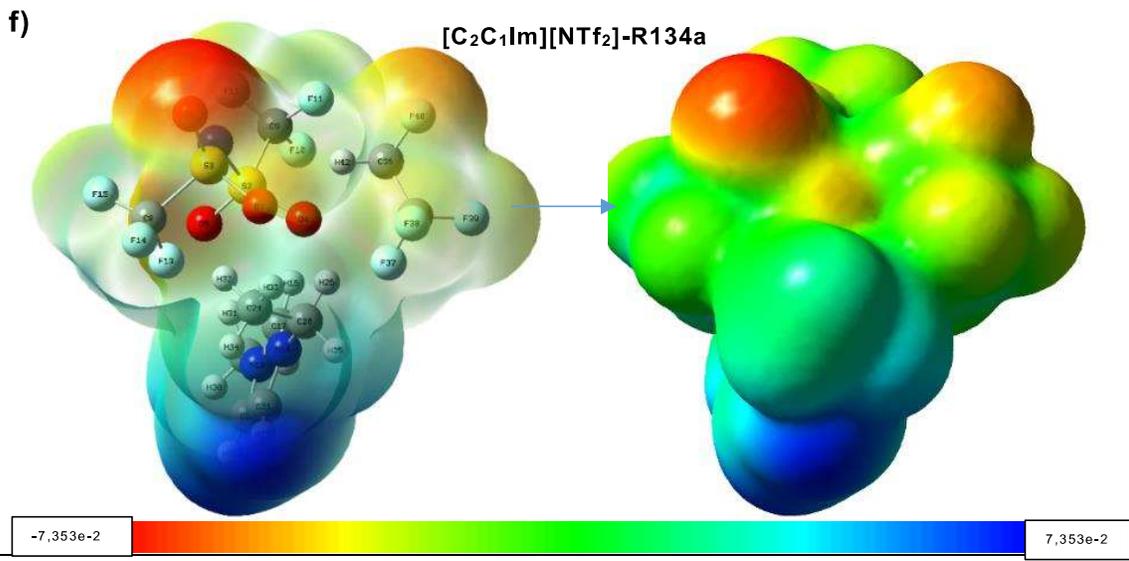
d)



e)

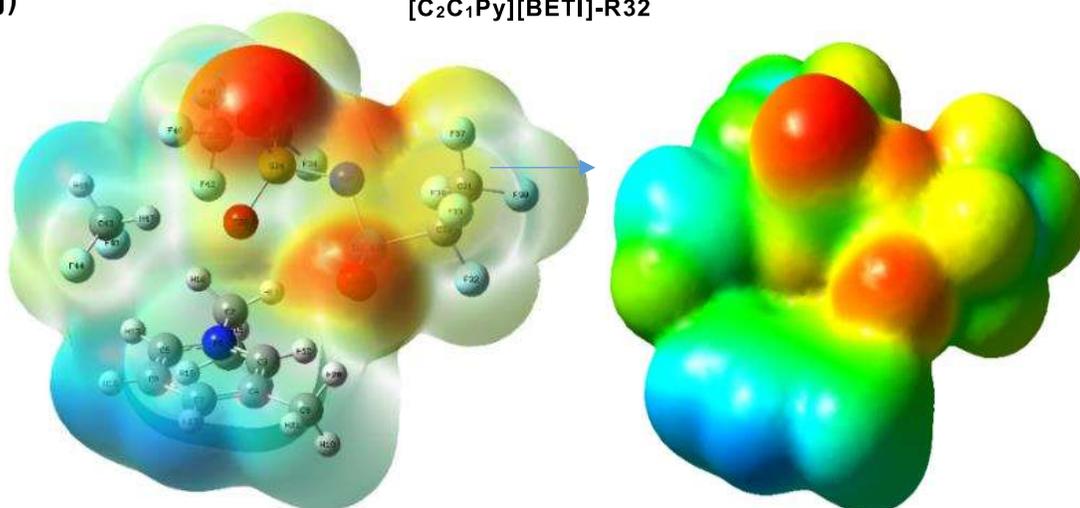


f)



g)

[C₂C₁Py][BETI]-R32

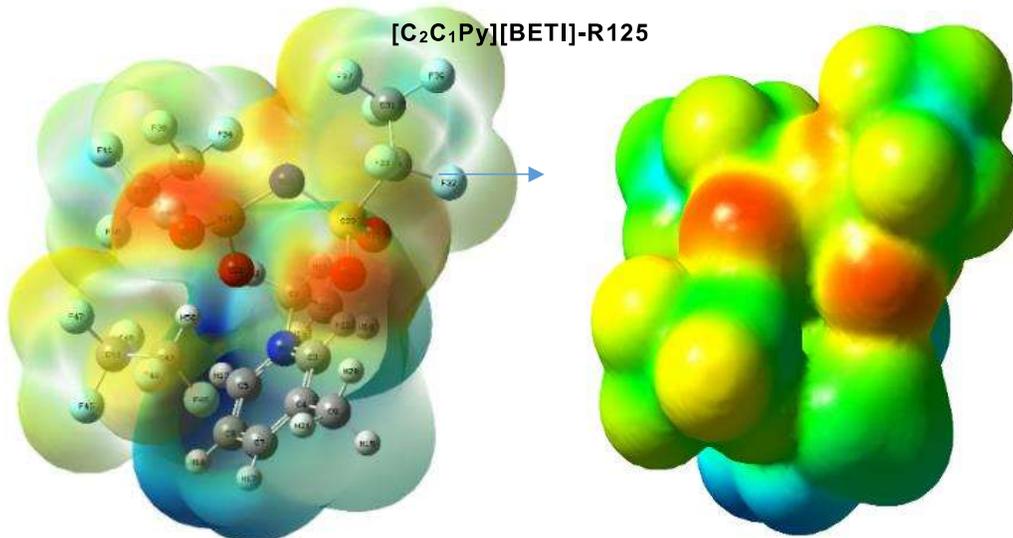


-7,517e-2

7,517e-2

h)

[C₂C₁Py][BETI]-R125

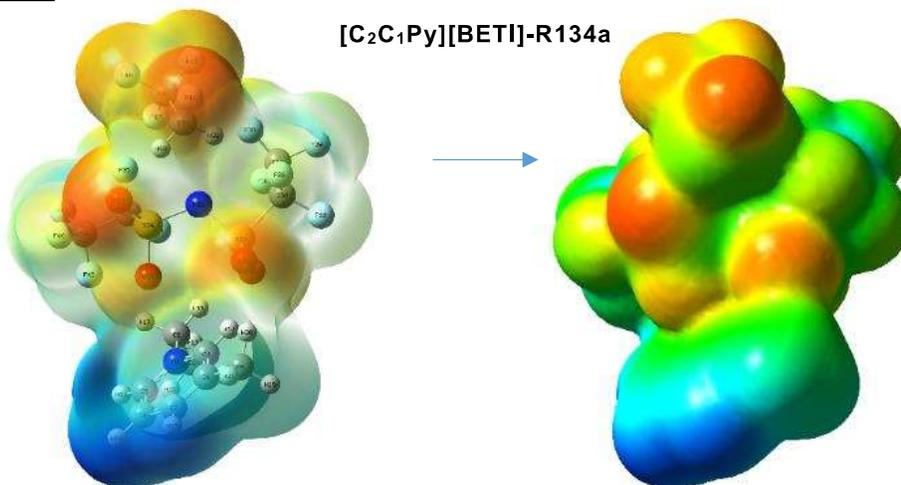


-7,158e-2

7,158e-2

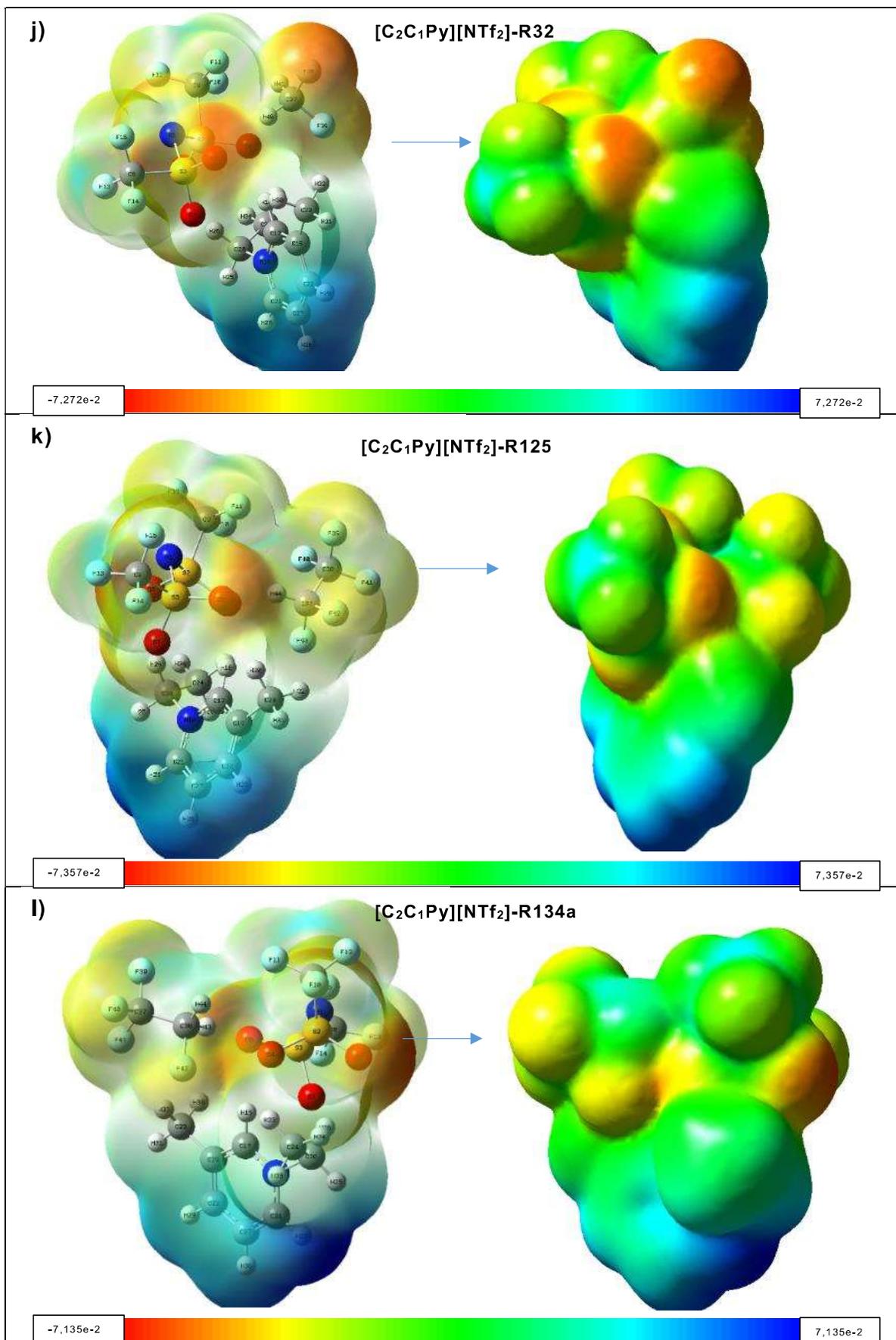
i)

[C₂C₁Py][BETI]-R134a



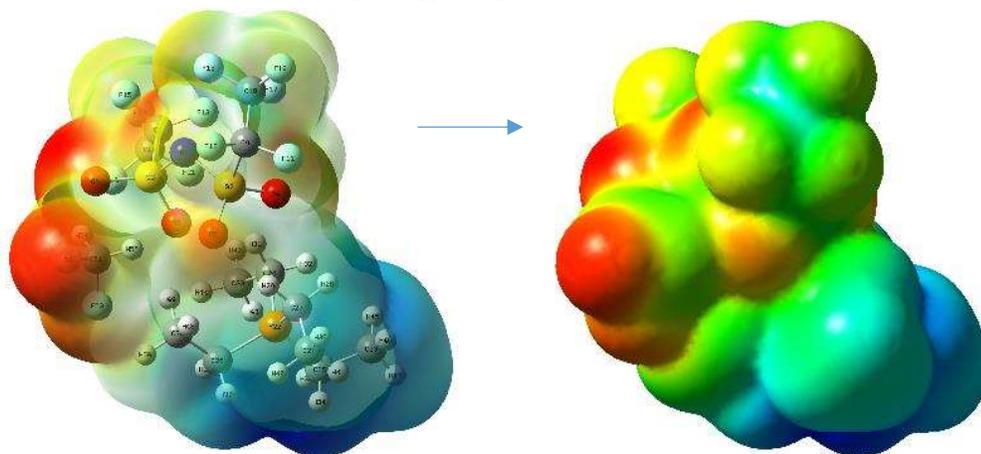
-7,622e-2

7,622e-2



m)

[P₂₂₂₂][BETI]-R32

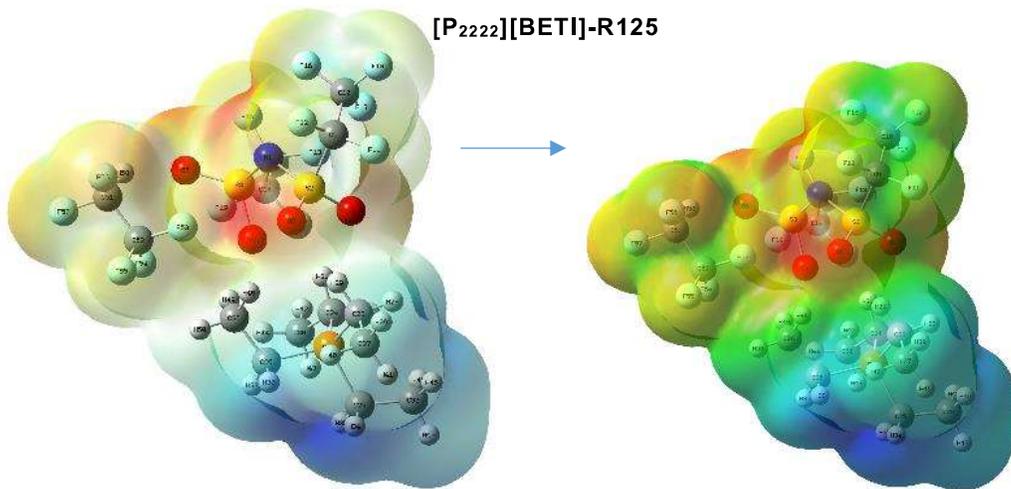


-6,738e-2

6,738e-2

n)

[P₂₂₂₂][BETI]-R125

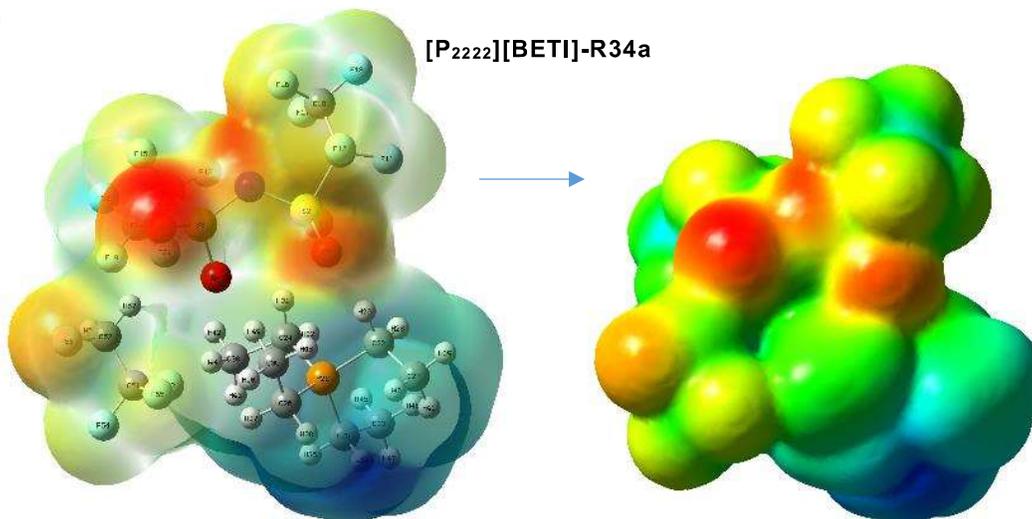


-6,864e-2

6,864e-2

o)

[P₂₂₂₂][BETI]-R34a



-7,228e-2

7,228e-2

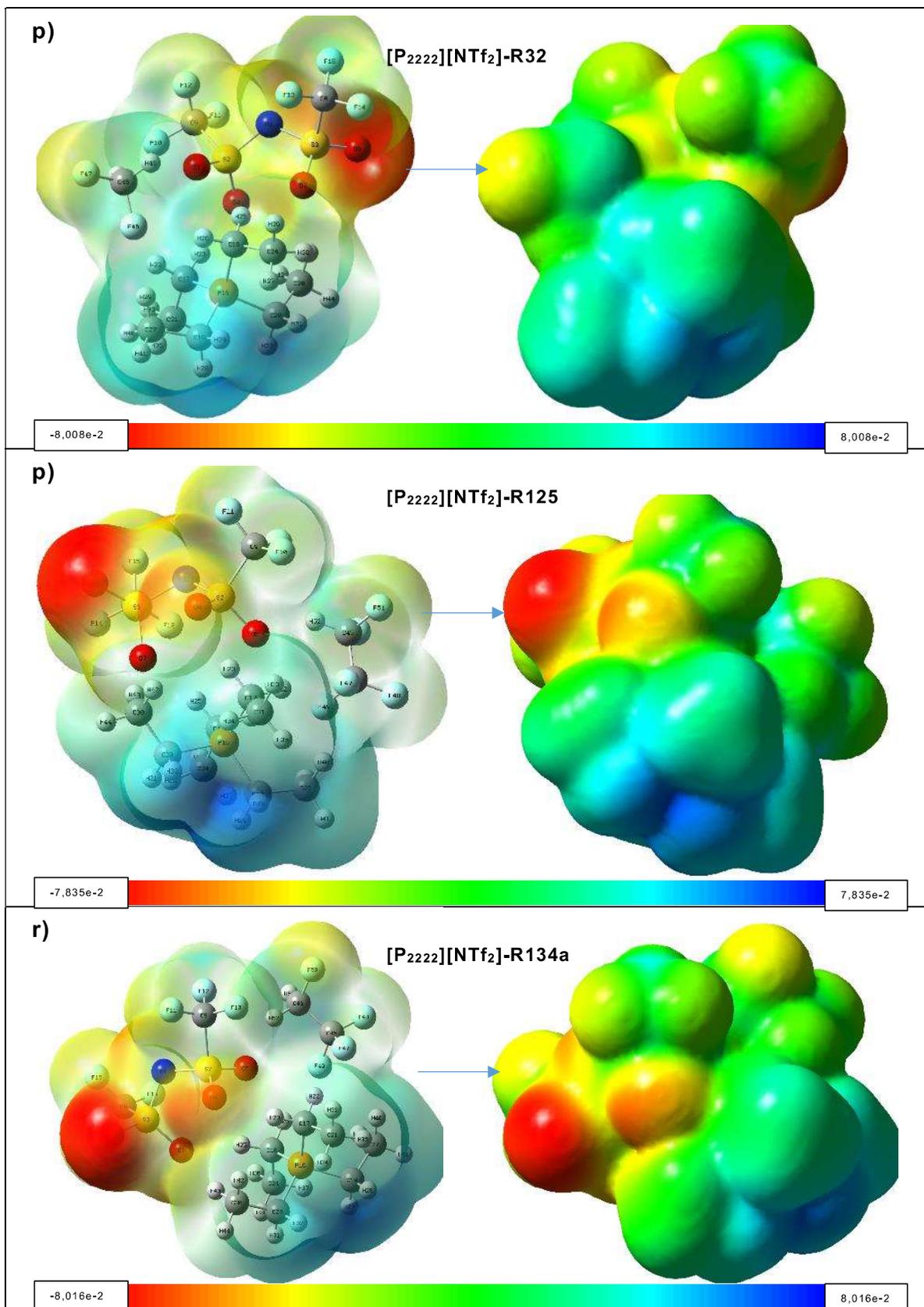


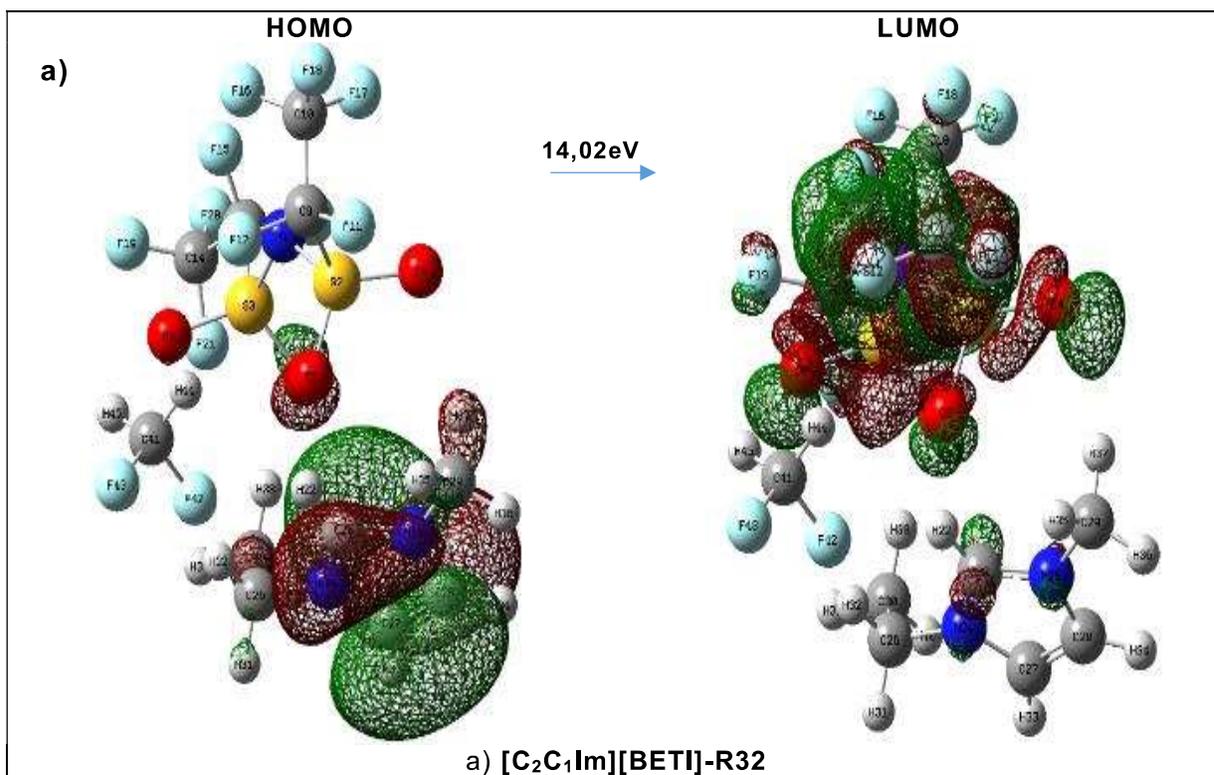
Figura 48 MEP de los 18 complejos LIFs-HFCs obtenidos mediante DFT en el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09⁹¹.

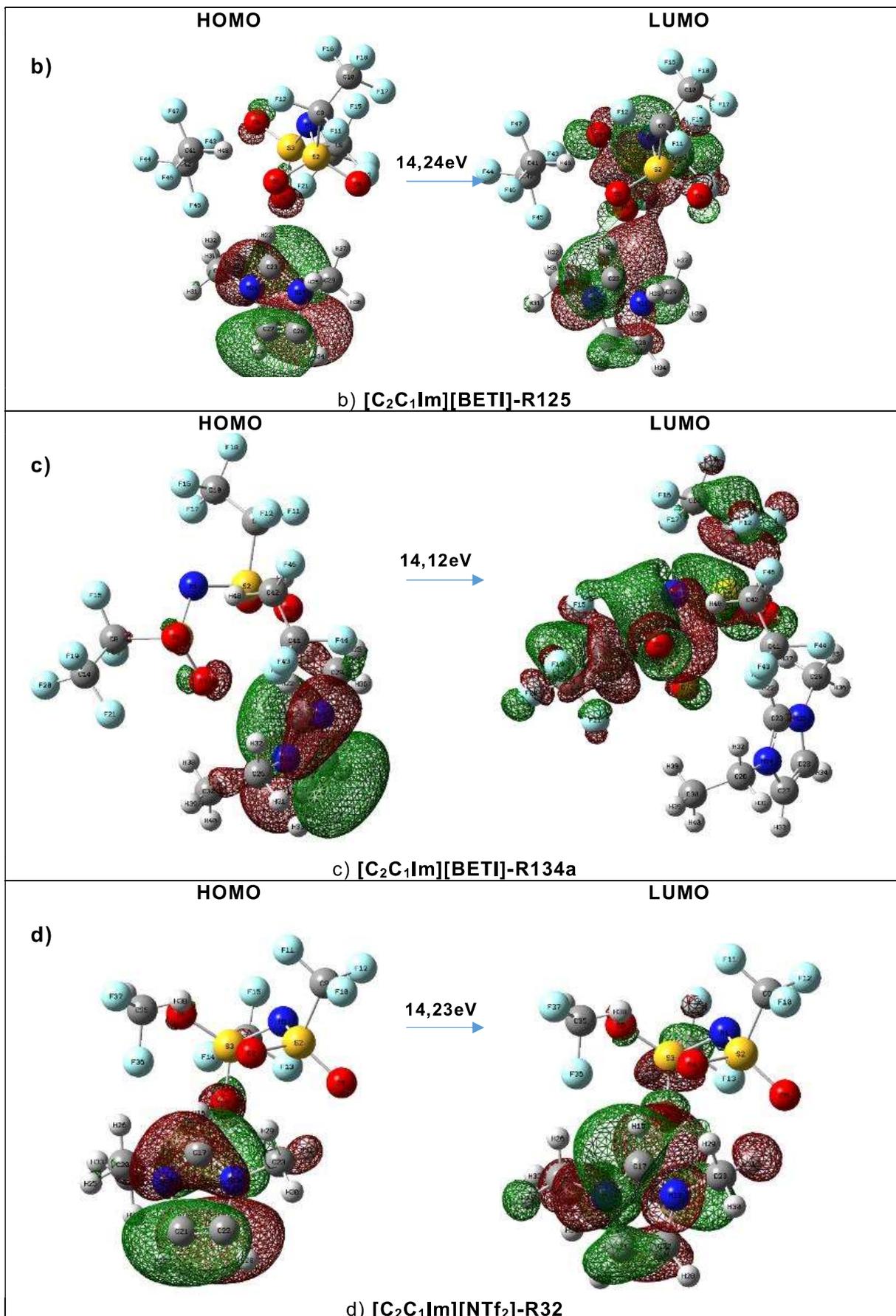
Los Orbitales HOMO y LUMO es forma más sencilla de calcular la energía de excitación es encontrando la diferencia entre el orbital molecular más ocupado (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y es un excelente indicador de transición electrónica en sistemas moleculares. En general la molécula con una pequeña brecha de energía es mejor polarizable tienen alta actividad química y baja estabilidad cinética.

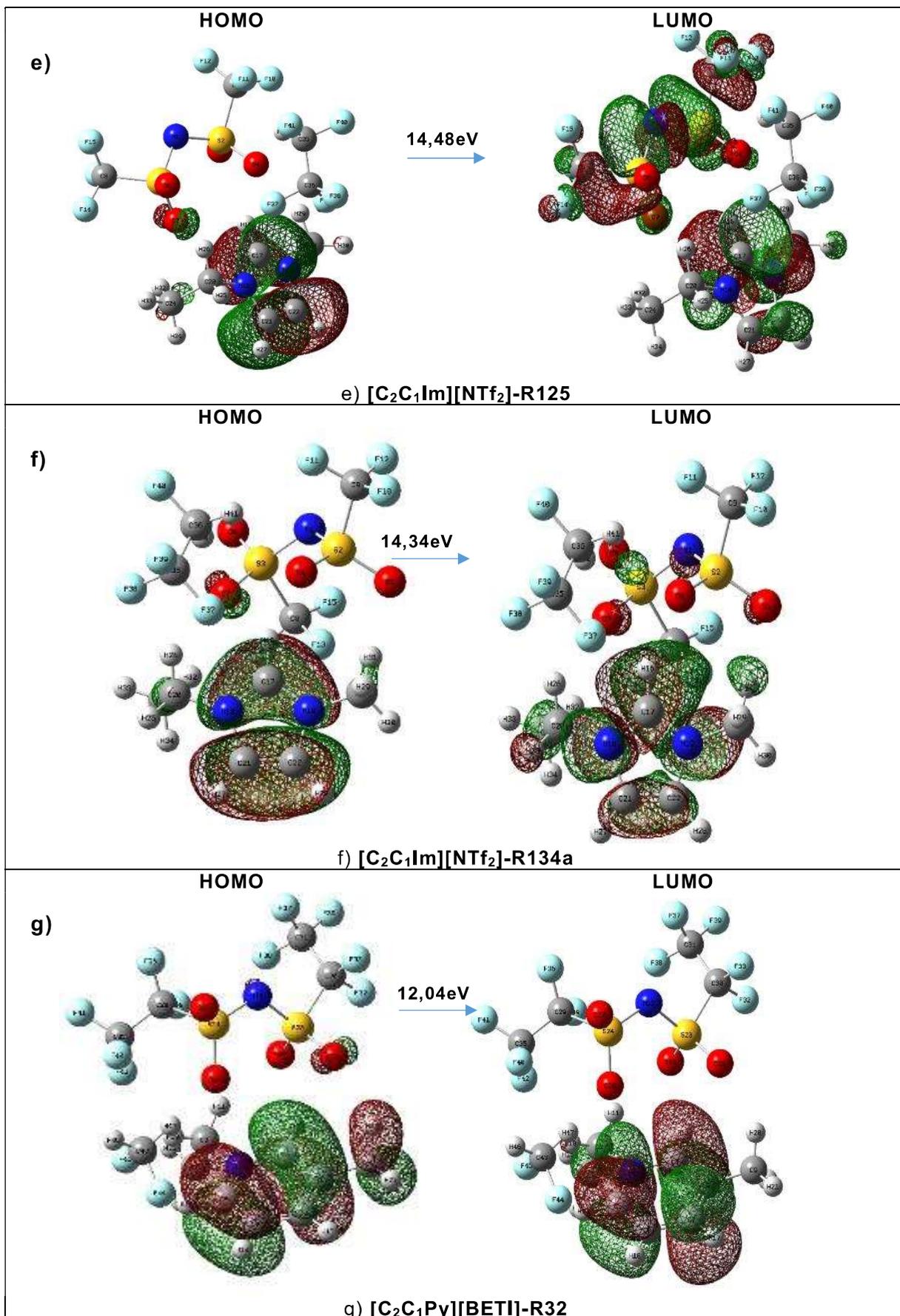
Las gráficas HOMO y LUMO de los 18 complejos de LIFs-HFCs se evidencian en la **Figura 49**; donde se puede observar que la transición de densidad electrónica del orbital HOMO-LUMO ocurre siempre en el catión, para los complejos LIFs-HFCs a base de los cationes imidazolio y piridino a excepción de los $[C_2C_1Im][BETI]-R125$, $[C_2C_1Im][NTf_2]-R32$, $[C_2C_1Im][NTf_2]-R32$ y $[C_2C_1Im][NTf_2]-R125$, donde su densidad electrónica del orbital LUMO se ubica en el anión o el catión, es decir el orbital LUMO se difunde sobre toda la molécula.

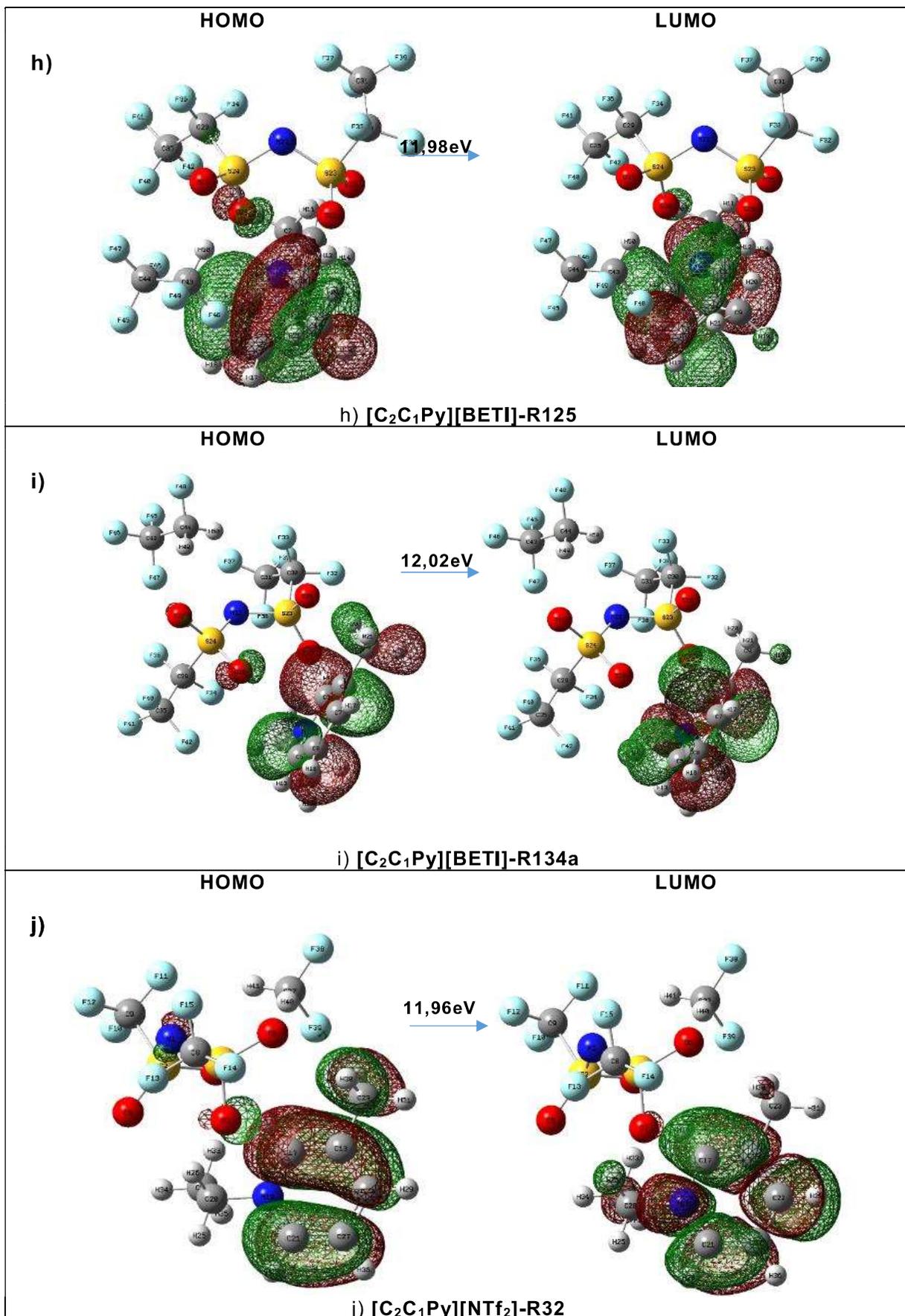
En cuanto a la transición del orbital HOMO-LUMO sobre el catión de imidazolio y piridino, esto se debe a que dentro de la molécula implica la transferencia de densidad de electrones desde los sustituyentes del anillo aromático, en este caso del grupo metilo y etilo al anillo. Además, la brecha de energía HOMO-LUMO claramente explica la transferencia de carga que tiene lugar, dentro de la molécula¹⁰².

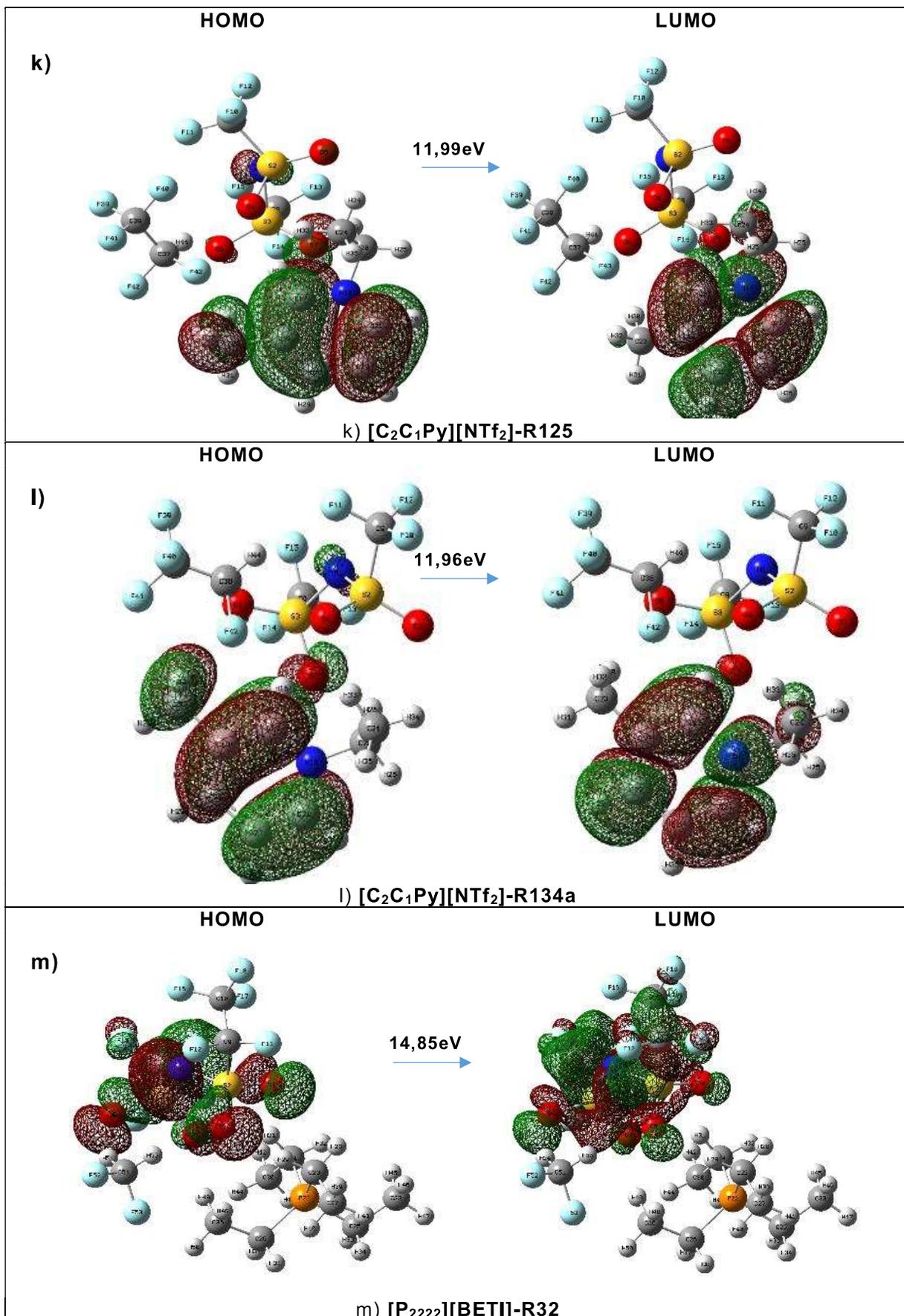
Mientras que para los LIFs a base del catión fosfonio (Propuesto) $[P_{2222}]$ la transición del orbital HOMO-LUMO, se ubica en el anión., desde el líquido $[P_{2222}][NTf_2]-R32$ **Figura 49m**) y sigue la misma tendencia hasta el líquido **Figura 49r**) con brecha HOMO y LUMO que va desde 14,85-15,35eV, este aumento en la brecha HOMO-LUMO, lo que indica una mayor estabilidad, lo cual no favorecería las interacciones electrostáticas.

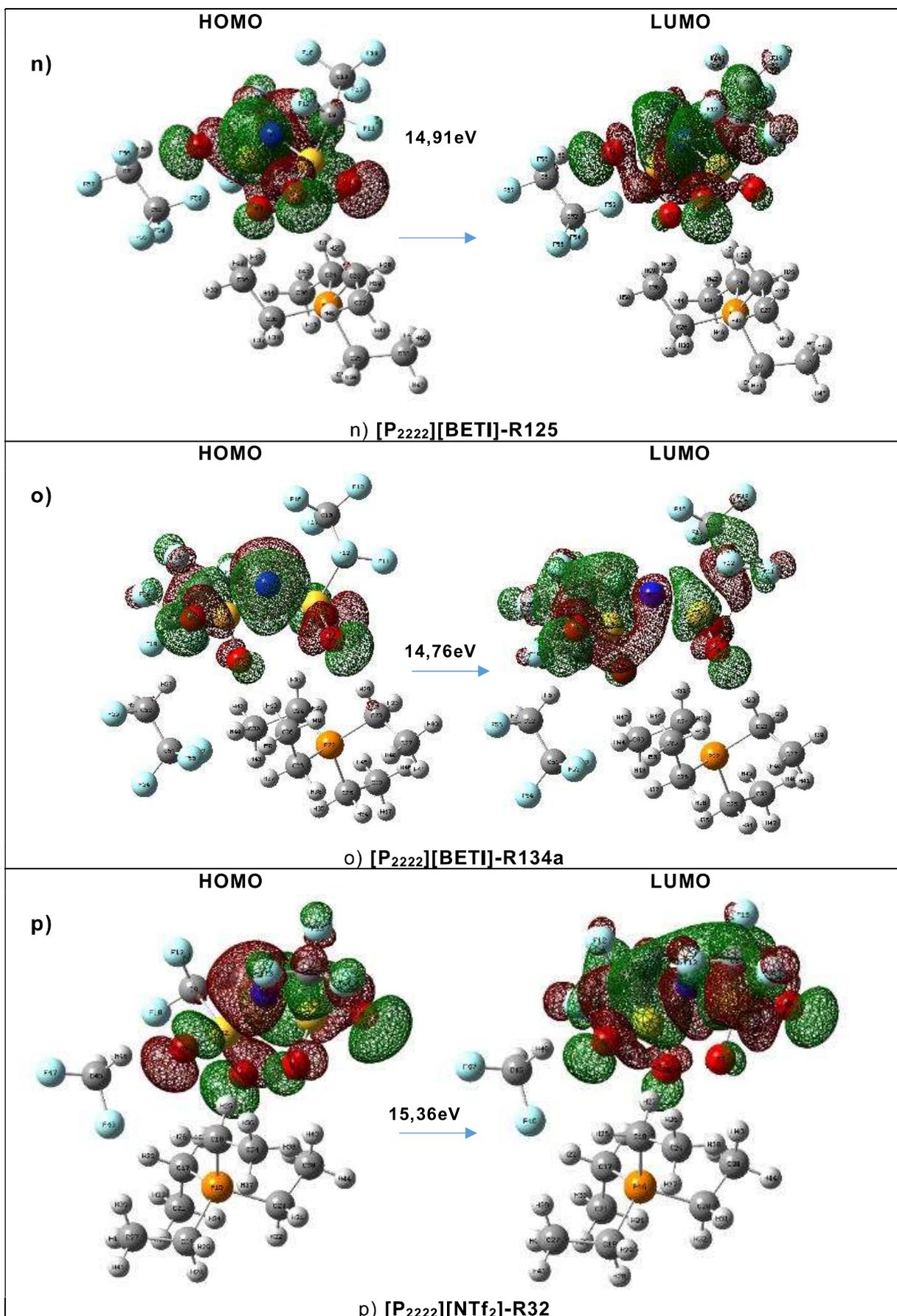












6.1.4.1 Energías de interacción de los complejos LIFs-HFCs

La **Tabla 16** muestra los valores fisicoquímicos obtenidos por Gaussian usando DFT, según la figura 52, muestra

Tabla 16 Resultados fisicoquímicos de energía (kJ/mol) y entropía (kJ/mol-K) obtenidos para los 18 complejos de LIFs-HFCs por Gaussian 09 usando DFT en el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p)

N°	LIFs-HFCs	E	S
1	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R32	884,70	0,93
2	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R125	905,98	0,99
3	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R134a	926,45	0,98
4	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R32	799,74	0,82
5	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R125	820,96	0,90
6	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R134a	840,80	0,85
7	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R32	935,11	0,93
8	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R125	956,41	1,03
9	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R134a	977,07	1,00
10	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R32	850,63	0,82
11	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R125	871,78	0,89
12	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R134a	892,33	0,87
13	[P ₂₂₂₂][BETI]-R32	1174,15	1,04
14	[P ₂₂₂₂][BETI]-R125	1196,07	1,09
15	[P ₂₂₂₂][BETI]-R134a	1216,76	1,09
16	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R32	1090,65	0,94
17	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R125	1112,76	0,99
18	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R134a	1132,90	0,98

La **Figura 50** muestra los complejos LIFs-HFCs con sus respectivas energías de formación. Se puede observar cómo afecta la entropía de complejo con el número de flúor de los gases HFCs, R-32(2F), R-125(5F) y R-134a(4F), es decir a mayor número de flúor, mayor es la entropía del sistema (mayor desorden), y la reacción es espontánea. En cuanto a las energías de los complejos, se analiza que, a mayor entropía, menor energía de formación; excepto para los complejos de LIFs a base de tetraetilfosfonio, donde se observa que, a mayor energía de formación, menor es la entropía, es decir que el sistema se encuentra bastante ordenado y retendría en mayor proporción los gases. En cuanto a los complejos [C₂C₁Py][NTf₂]-R(32, R-125, R-134a), tanto la energía de formación del sistema y su entropía son muy similares, entonces el sistema se encuentra en un equilibrio entre el desorden y la energía que gasta para capturar gases HFCs. Para los LIFs [P₂₂₂₂][BETI], [P₂₂₂₂][NTf₂] posee una energía de formación >200kJ/mol, es decir, que depende en gran medida del anión, y no del catión. La energía de formación de los sistemas LIFs representa la capacidad de mantenerse unidos, para ello se requiere de una mayor energía de formación. Los complejos de LIFs-HFCs a base de imidazolio, piridino y fosfonio para captura de gases HFCs, presentan el siguiente orden de energías de formación [C₂C₁Im][NTf₂]-R32 > [C₂C₁Im][NTf₂]-R125 > [C₂C₁Im][NTf₂]-R134a > [C₂C₁Py][NTf₂]-R32 > [C₂C₁Py][NTf₂]-R125 > [C₂C₁Im][BETI]-R32 > [C₂C₁Py][NTf₂]-R134a > [C₂C₁Im][BETI]-R125 > [C₂C₁Im][BETI]-R134a >

$[C_2C_1Py][BETI]R32 > [C_2C_1Py][BETI]-R125 > [C_2C_1Py][BETI]-R134a > [P_{2222}][NTf_2]-R32 > [P_{2222}][NTf_2]-R125 > [P_{2222}][NTf_2]-R134a > [P_{2222}][BETI]R32 > [P_{2222}][BETI]R125 > [P_{2222}][BETI]R134a$, al poseer energías positivas, quiere decir que el proceso es espontáneo, por tal motivo el complejo LIFs-HFCs que tiene mayor estabilidad y captura de HFCs es el $[C_2C_1Im][NTf_2]-R32$ (799,74 kJ/mol) y el que presenta una menor estabilidad es el $[P_{2222}][BETI]R134a$ (1216,76 kJ/mol).

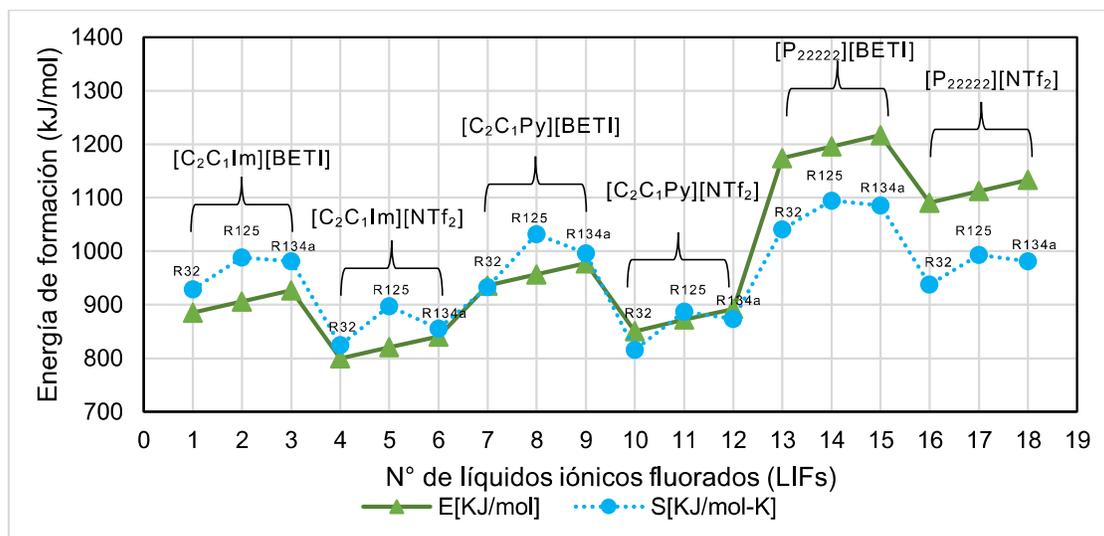


Figura 50 Energías de formación obtenidas en (kJ/mol) de los 18 complejos LIFs-HFCs, usando DFT mediante el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09.

El error de superposición de base (BSSE,) se calculó para estimar la energía de interacción del complejo, se calculó haciendo uso de la ecuación (6) que implican conjuntos de base finita⁷⁹(Tabla 25).

La **Figura 51** muestra los complejos LIFs-R32, cada línea punteada representa los posibles números de interacción de puentes de hidrógeno de carácter moderado, formados en el complejo. Los LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]-R32$, $[C_2C_1Py][NTf_2]-R32$ poseen una menor energía de interacción de 105,95 y 106,86 kJ/mol respectivamente, y sus distancias de proximidad varían entre 2,12-2,6 y 2,05-2,13 Å. El $[C_2C_1Im][BETI]-R32$ y $[C_2C_1Py][BETI]-R32$ tiene unas energías de interacción cercanas a 111,55 y 113,49 kJ/mol respectivamente, pero varía su distancia de proximidad entre 2,09-2,16 y 2,13 -2,19 Å, probablemente el tamaño del del LIFs influyan en la energía de interacción, así como el número de flúors presentes en los aniones y los HFCs R-32. Para los LIFs $[P_{2222}][BETI]-R32$, $[P_{2222}][NTf_2]-R32$ posee una energía de interacción >200kJ/mol, es decir, que retiene fuertemente en mayor proporción el R-32, debido a la densidad electrónica de los orbitales HOMO-LUMO, y al ordenamiento del sistema para mantener el gas R-32 en su estructura.

Por tal razón el LIFs, que obtendría una mejor captura de retención del gas R-32 en función de la energía total y la energía de enlaces sería el LIFs $[C_2C_1Py][BETI]-R32$. Teniendo en cuenta los costos energéticos entre la estabilidad del compuesto y la energía de interacción.

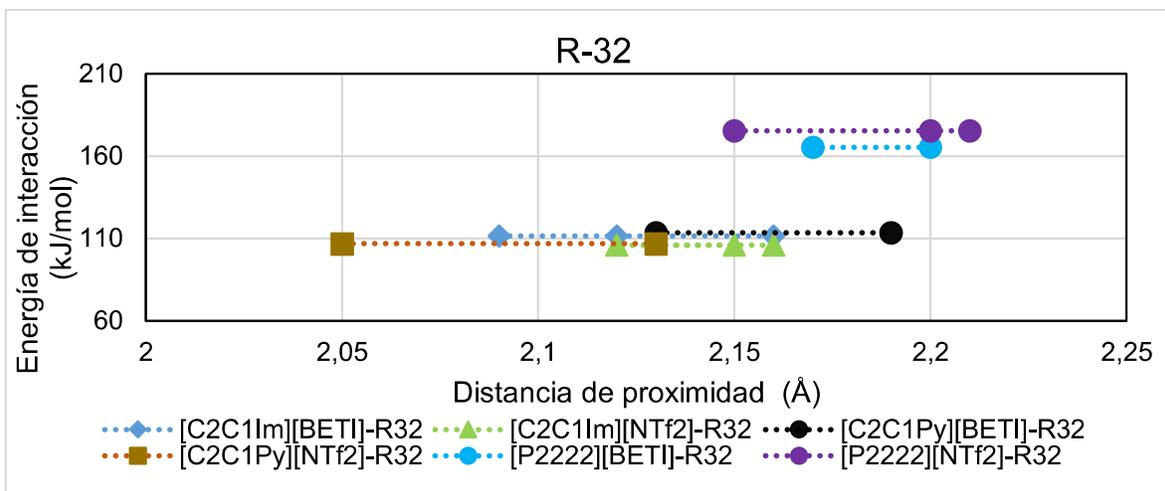


Figura 51 Energías de interacción obtenidas en (kJ/mol) para el gas R-32 con los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09. incluyendo el valor de BSSE

La **Figura 52** muestra los complejos LIFs-R125, cada línea punteada representa los posibles números de puentes de hidrogeno de carácter moderado, formados en el complejo. Los LIFs C_2C_1Py [BETI]-R125, $[C_2C_1Im][NTf_2]$ -R125, $[C_2C_1Im][BETI]$ -R125, poseen una menor energía de interacción de 92,49; 105,44; y 113,00 respectivamente, y sus distancias de proximidad varían entre 2,1-2,19; 2,01-2,19 y 2,05-2,18Å. Probablemente el tamaño del LIFs influyan en la energía de interacción, así como el número de flúors presentes en los aniones y el gas R-125. Para los LIFs $[P_{22222}][BETI]$ -R125, $[P_{2222}][NTf_2]$ -R125 poseen una energía de interacción >170 kJ/mol, es decir, que retiene fuertemente en mayor proporción el R-125, debido a la densidad electrónica de los orbitales HOMO-LUMO, se ubican en el anión, además el sistema se encuentra bastante ordenado para mantener el gas R-125 en su estructura. El LIFs, que obtendría una mejor captura del gas R-125 en función de la energía de formación y la energía de interacción (113,00 kJ/mol) sería el LIFs $[C_2C_1Py][NTf_2]$ -R32 con unas longitudes de proximidad de 2,13 a 2,19Å.

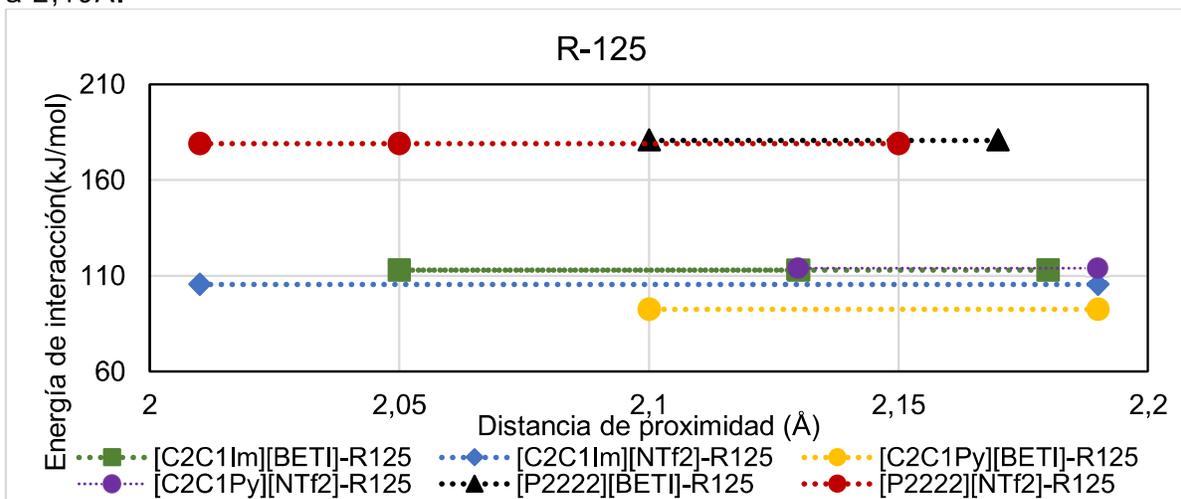


Figura 52 Energías de interacción obtenidas en (kJ/mol) para el gas R-125 con los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09. incluyendo el valor de BSSE

La **Figura 53** muestra los complejos de los LIFs-HFCs a base de imidazolio, piridino y fosonio con el gas R-134a, cada línea punteada representa los posibles puentes de hidrogeno de carácter moderado, formados en el complejo. Los $[P_{2222}][NTf_2]-R134a$ y $P_{2222}[BETI]-R134a$, presentan una mayor energía de interacción >170 kJ/mol, es decir, que retiene fuertemente en mayor proporción el R-134a, probablemente debido a la densidad electrónica de los orbitales HOMO-LUMO, se ubican en el anión, y que el sistema se encuentra bastante ordenado para retener el gas R-134a en su estructura.

Los LIFs $[C_2C_1Py][BETI]-R134a$, $[C_2C_1Im][BETI]-R134a$, $[C_2C_1Py][NTf_2]-R134a$, $[C_2C_1Im][NTf_2]-R134a$ poseen una menor energía de interacción 111,21; 115,13; y 121,13 respectivamente, y sus distancias de proximidad varían entre 2,08-2,2; 2,17-2,21 y 2,13-2,19Å. La ubicación de los orbitales HOMO-LUMO para los LIFs $[C_2C_1Py][BETI]-R134a$, $[C_2C_1Im][BETI]-R134a$, $[C_2C_1Py][NTf_2]-R134a$, se encuentran su mayor densidad de electrónica en los anillos aromáticos de imidazolio y piridino. Por tal razón el LIFs, que obtendría una mejor captura del gas R-134a en función de la energía formación y la energía de interacción (123,90 kJ/mol) sería el LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]-R125$, con unas longitudes de proximidad de 2,01 a 2,22Å.

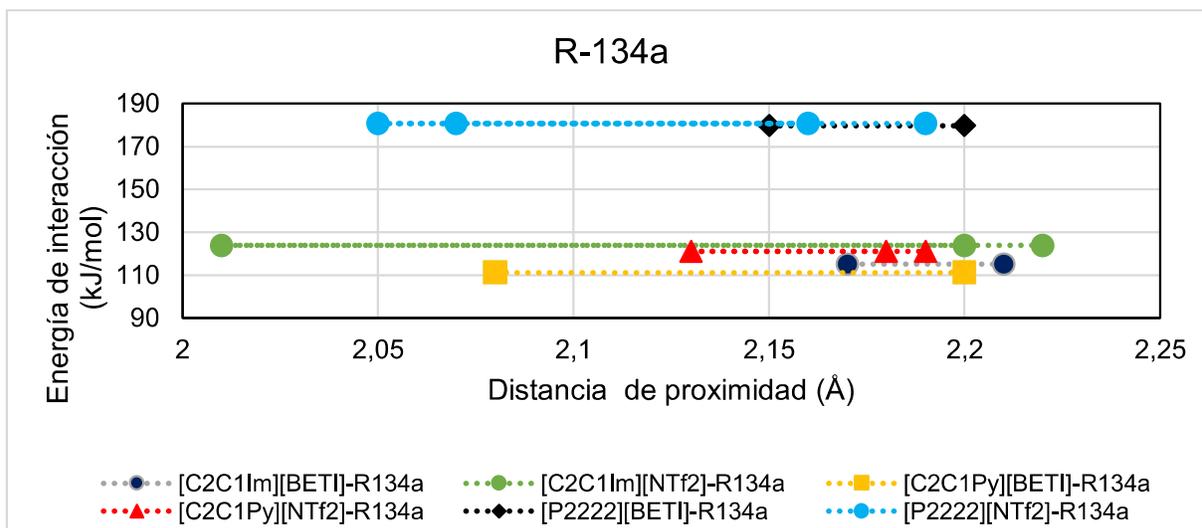
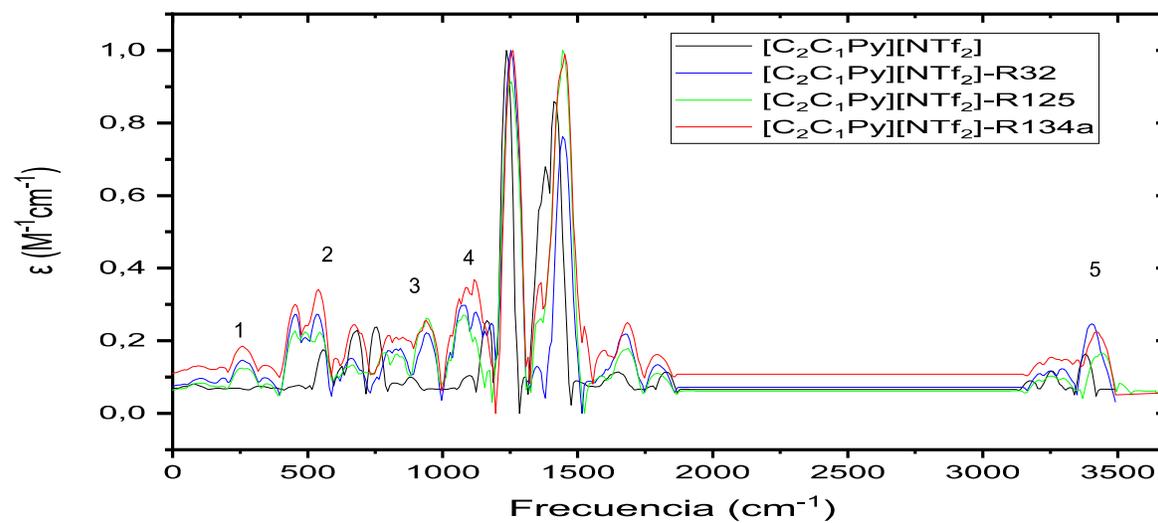
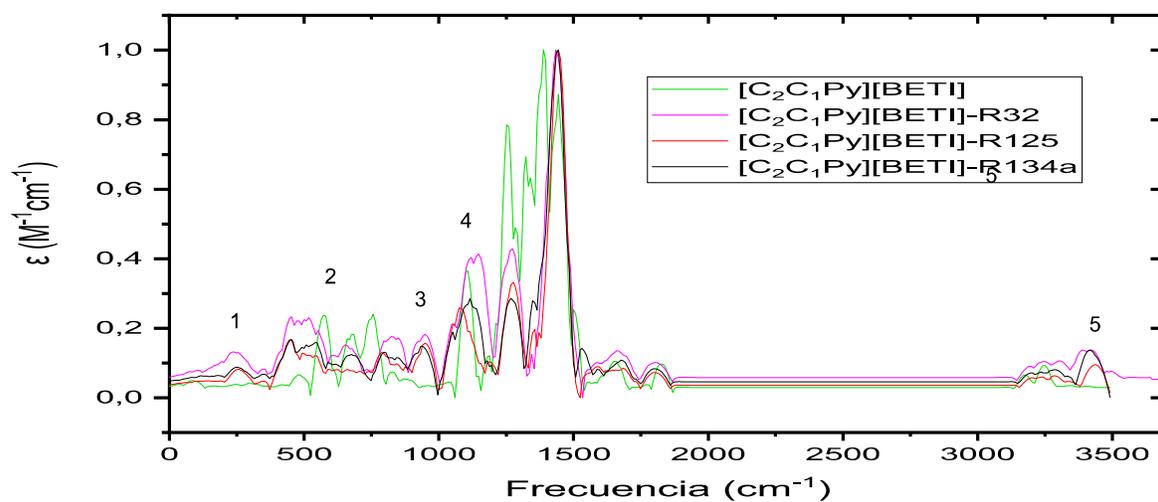
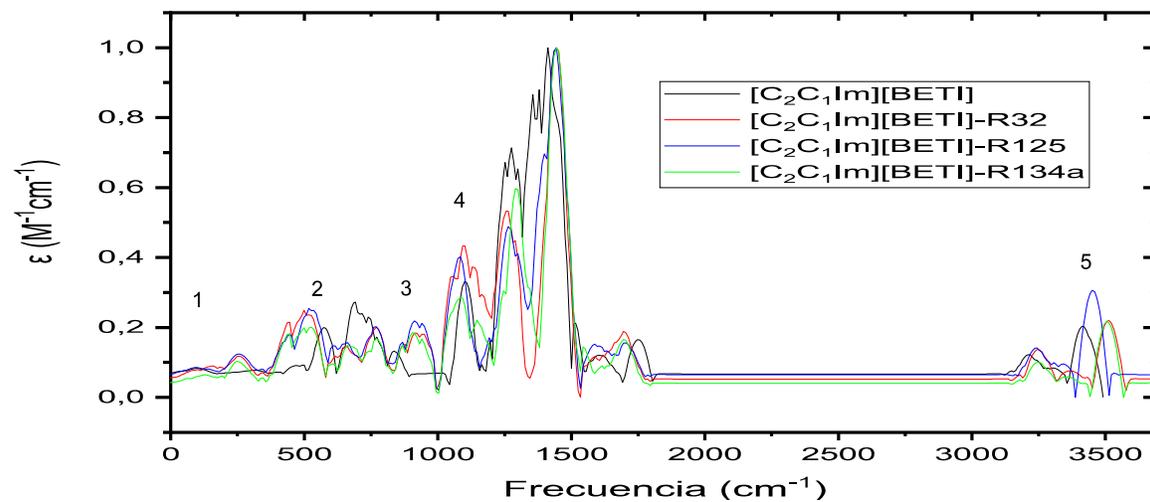


Figura 53 Energías de interacción obtenidas en (kJ/mol) para el gas R-134a con los 6 LIFs usando DFT mediante el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09. incluyendo el valor de BSSE

Los espectros IR calculados para los complejos de LIFs-HFCs de R-32, R-125, R-134a se muestran en la **Figura 54**. De allí se puede analizar cada espectro del complejo de LIFs-HFCs, con los obtenidos inicialmente para cada LIFs puro; llevando a la formación de nuevas bandas de absorción, para los 18 líquidos iónicos-gas hidroflocarbonado.



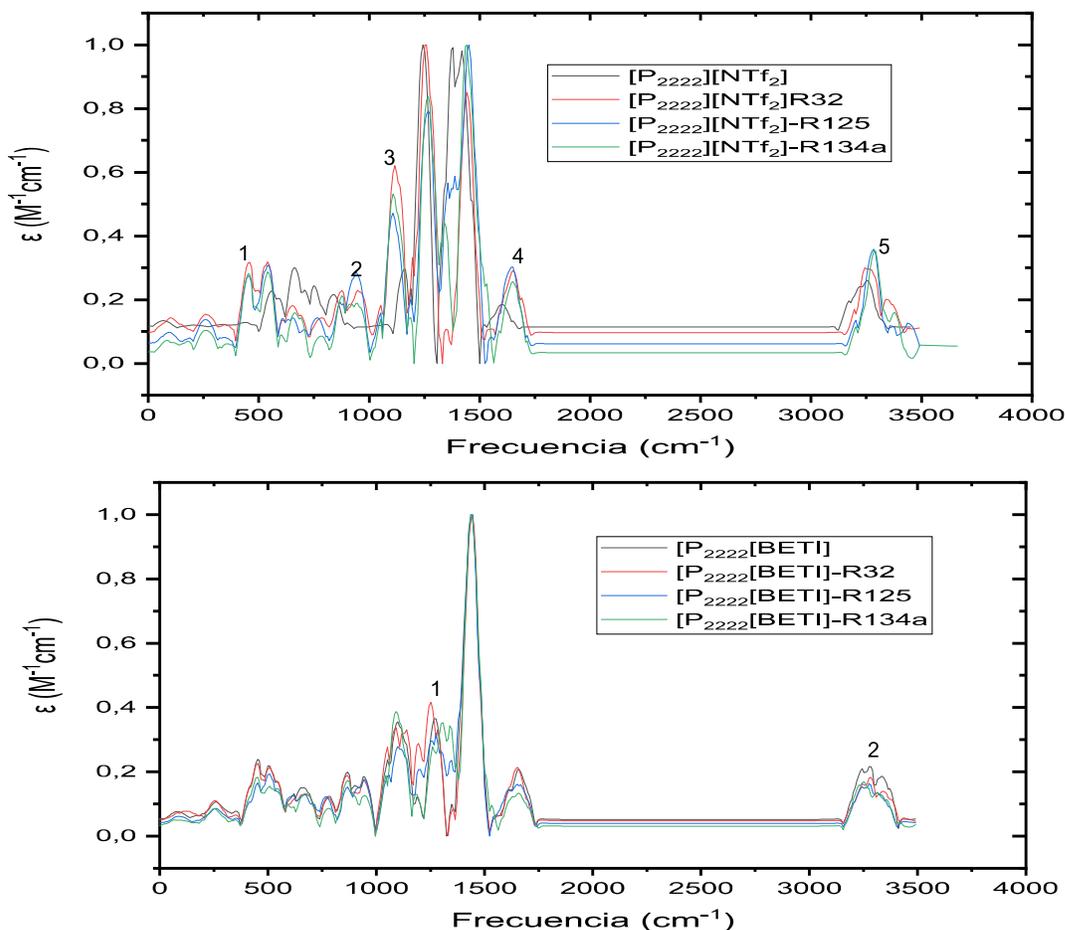


Figura 54 Espectros IR de los 18 complejos LIFs-HFCs, agrupados en función del catión y el anión, calculados usando DFT mediante el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09.

Tabla 17 Frecuencias vibracionales calculadas mediante DFT en el nivel de teoría B3LYP/6-311++G**(d, p) de Gaussian 09 para cada complejo LIFs-HFCs.

LIFs-HFCs	Banda	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R-32,125, 134a	1	259	Baja	Vibración de estiramiento CH ₃
	2	491	Media	Vibración de estiramiento N-SO ₂
	3	940	Media	Deformación simétrica C-H + vibración asimétrica del SO ₂
	4	1714	Media	Vibración asimétrica del SO ₂
	5	3500	Media	Vibración simétrica C-H
[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R-32,125, 134a	1	250	Baja	Vibración de estiramiento CH ₃
	2	495	Media	Vibración simétrica del SO ₂ y anillo aromático
	3	922	Baja	Vibración simétrica del N-SO ₂
	4	1175	Media	Vibración simétrica del SO ₂
	5	3500	Media	Vibración simétrica C-H
[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R-32,125, 134a	1	268	Baja	Vibración simétrica C-H ₃ + vibración del anillo aromático
	2	468	Baja	Doblamiento antisimétrico de C-F ₃ , SO ₂
	3	868	Baja	Vibración de flexión N-SO ₂

	4	1076	Media	Vibración antisimétrica N-SO ₂ fuera el plano
	5	3428	Baja	Vibración simétrica C-H
[C₂C₁Py][NTf₂]-R-32,125, 134a	1	268	Baja	Doblamiento antisimétrico de C-F ₃ , SO ₂
	2	468	Media	Vibración del anillo aromático dentro del plano + vibración de aleteo N-SO ₂
	3	948	Baja	Vibración simétrica V-H + vibración del anillo aromático
	4	1108	Media	Vibración de estiramiento en el plano SO ₂
	5	3500	Media	Vibración simétrica C-H
[P₂₂₂₂₂][BETI]-R-32,125, 134a	1	1348	Media	Doblamiento antisimétrico de C-F ₃ , N-SO ₂
	2	3424	Baja	Vibración simétrica C-H
[P₂₂₂₂₂][NTf₂]-R-32,125, 134a	1	276	Baja	Vibración simétrica C-H ₃
	2	468	Baja	Doblamiento antisimétrico de SO ₂
	3	956	Baja	Deformación simétrica en los enlaces N-SO ₂
	4	1124	Media	Doblamiento simétrico de SO ₂
	5	3428	Baja	Vibración simétrica C-H

La espectroscopia vibracional se ha utilizado ampliamente para estudiar la absorción de gases en LIFs-HFCs a base de imidazolio y piridino. La posible reacción de los átomos presentes en los cationes 1-etil-3-metilimidazolio[C₂C₁Im], 1-etil-3-metilpiridino[C₂C₁Py] y tetraetilfosfonio[P₂₂₂₂], con los aniones bis(trifluorometilsulfonil)imida [NTf₂], bis) pentafluoroetilsulfonil) imida [BETI] conducen a la formación de complejos con los gases difluorometano(R-32), pentafluoroetano(R-125) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a). La formación de tales especies conduce a nuevas bandas en el IR.

Según los valores obtenidos en la **Tabla 17**, al compararlos con los valores iniciales de los LIs puros; se puede observar en la **Figura 54**, la aparición de nuevas bandas a diferentes longitudes de onda, confirmando la posible interacción electrostática de formación de puentes de hidrogeno entre los LIFs a base de imidazolio, piridino y fosfonio con los gases R-32, R-125 y R-134a.

7. CONCLUSIONES

- a) Utilizando los recursos computacionales de Gaussian 09, se permiten realizar cálculos mecano-cuánticos para la optimización de las geometrías de menor energía de los LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[P_{2222}][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, $[P_{2222}][BETI]$ y los HFCs (R-32, R-125, R-134a) usando DFT en el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$.
- b) Los resultados obtenidos mediante cálculos de estructura electrónica aplicando DFT, en este estudio mostró que la optimización de la geometría de los LIFs a base de fosfonio $[P_{2222}][BETI]$, $[P_{2222}][NTf_2]$, presentan una mayor energía del sistema en comparación con la entropía de 926,58 y 823,48 kJ/mol, por consiguiente, tiene una menor captura de los HFCs, pero retienen en mayor proporción los gases R-32, R-125, R-134a.
- c) La estabilidad de los sistemas de LIFs en cuestión de sus energías totales siguen el orden $[C_2C_1Im][NTf_2] > [C_2C_1Py][NTf_2] > [C_2C_1Im][BETI] > [C_2C_1Py][BETI] > [P_{2222}][NTf_2] > [P_{2222}][BETI]$, al poseer energías positivas el proceso es espontáneo, por tal motivo el LIFs que tiene mayor estabilidad es el Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (171,14 kJ/mol) y el que presenta una menor estabilidad es el Bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida de tetraetilfosfonio.
- d) Se evaluaron y reportaron las frecuencias vibracionales de los LIFs y los complejos LIFs-HFCs, obteniendo la información vibracional de la estructura para relacionarlas en cuestiones experimentales y teóricas.
- e) De manera general, el orden de estabilidad de los 18 complejos LIFs-HFCs en función de su energía total, es el siguiente: $[C_2C_1Im][NTf_2]-R32 > [C_2C_1Im][NTf_2]-R125 > [C_2C_1Im][NTf_2]-R134a > [C_2C_1Py][NTf_2]-R32 > [C_2C_1Py][NTf_2]-R125 > [C_2C_1Im][BETI]-R32 > [C_2C_1Py][NTf_2]-R134a > [C_2C_1Im][BETI]-R125 > [C_2C_1Im][BETI]-R134a > [C_2C_1Py][BETI]-R32 > [C_2C_1Py][BETI]-R125 > [C_2C_1Py][BETI]-R134a > [P_{2222}][NTf_2]-R32 > [P_{2222}][NTf_2]-R125 > [P_{2222}][NTf_2]-R134a > [P_{2222}][BETI]-R32 > [P_{2222}][BETI]-R125 > [P_{2222}][BETI]-R134a$.
- f) Se encontró que los mejores LIFs que podrían capturar los HFCs R-32, R-125 y R-134a en función de sus energías de enlaces, son el $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, y $[C_2C_1Py][BETI]$, respectivamente calculadas haciendo uso del BSSE mediante DFT en el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$ de Gaussian 09.
- g) En este estudio de las interacciones entre los LIFs y los HFCs (R-32, R-124, R-134a) se encontró que, en todos los complejos hay interacciones de fuerza moderada, mediante el análisis de puentes de hidrógeno que involucra las distancias de proximidad.
- h) La transición de orbitales HOMO-LUMO en los complejos a base de imidazolio y piridino, se ubicaron en el catión debido a la transferencia de densidad de electrones desde los sustituyentes del anillo aromático, en este caso del grupo metilo y etilo al anillo, estos resultados concuerdan con los reportados por varios autores.
- i) Los cálculos mediante DFT en el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$ de Gaussian 09 permiten realizar cálculos de frecuencia vibratorias, mapas de energía potencial (MEP), estimaciones de formación de puentes de hidrógeno, entre otras, además es una muy buena opción en cuestión del cálculo y el costo computacional.

- j) De acuerdo con los resultados preliminares obtenidos, se encontró que las energías de formación del complejo son más altas, para los LIFs con un catión simétrico, momento dipolar que tienda a cero como en el caso de fosfonio $[P_{22222}][BETI]$, $P_{2222}[NTf_2]$, donde el momento dipolar de la molécula dependerá del anión. Para estos LIFs las energías de formación del complejo son las más altas con una disminución en la entropía, lo cual podría interpretarse como un aumento en el ordenamiento en la interacción LIFs y el gas capturado, al comparar sus resultados con los obtenidos para los otros LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, se encuentra que estos capturarían de manera más eficiente los gases HFCs, pero su capacidad de retención debería ser menor en comparación con los LIFs fosfonio $[P_{22222}][BETI]$, $P_{2222}[NTf_2]$. Por tanto, se sugieren dos variables captura y retención de gases en la interacción con el LIFs.

8. RECOMENDACIONES

- Continuar la investigación utilizando la serie de confórmeros hasta 6 pares electrónicos, variando las posiciones respecto al LIFs, para comparar los confórmeros de menor energía y así, poder compararlos con los resultados obtenidos.
- Evaluar la hipótesis relacionada con la retención de los gases HFC por parte de los Lis con mayor energía de formación del complejo pero menor entropía. Se debe tener en cuenta que los LIFs de fosfonio $[P_{22222}][BETI]$, y $[P_{2222}][NTf_2]$ presentan los mayores valores de energía de interacción, es decir de entalpías. Por tanto, aunque el primer grupo de LIFs con catión de imidazolio aparentemente captura más fácilmente los gases HFC, la retención está eficiente en comparación con los LIFs de fosfonio.
- Un segundo aspecto que debería ser abordado desde la dinámica molecular son los ensamblajes canónicos NTV con un número limitado de moléculas de gas y LIFs, así como las mezclas de los tres gases, que normalmente se presentan en las corrientes de salida de los sistemas de refrigeración.

9. ANEXOS

9.1 ANEXO A OPTIMIZACIÓN DE ANIONES Y CATIONES

Tabla 18 Energías totales y momentos dipolares de aniones y cationes de estudio mediante PM6

sistema	Designación	E(kJ/mol)	Momento Dipolar(μ) Debye
1-etil-3-metilimidazolio	[C ₂ C ₁ Im]	420,94	1,75
1-etil-3-metilpiridino	[C ₂ C ₁ Py]	548,83	1,08
Tetraetilfosfonio	[P ₂₂₂₂]	675,74	0,00
Bis(pentafluoroetilsulfonil)imida	[BETI]	254,43	4,18
Bis(trifluorometilsulfonil)imida	[NTf ₂]	175,35	2,94

9.2 ANEXO B OPTIMIZACIÓN DE LOS HFCs

Tabla 19 Energías totales y momentos dipolares de los HFCs mediante DFT

HFCs	Designación	E(kJ/mol)	Momento Dipolar(μ) Debye
Difluorometano	R-32	93,68	2,16
Pentafluoroetano	R-125	113,76	1,68
1,1,1,2-tetrafluoroetano	R-134a	132,51	2,23

9.3 ANEXO C OPTIMIZACIÓN DE LOS LIFs

Tabla 20 Energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO, las energías gap(ΔE^*) en eV y momento dipolar en Debye de los 6 LIFs, con DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)*

LIFs	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	Momento Dipolar(μ) Debye
[C ₂ C ₁ Im][BETI]	-11,08	0,35	11,43	14,66
[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]	-11,16	0,27	11,44	16,54
[C ₂ C ₁ Py][BETI]	-10,87	0,46	11,33	13,59
[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]	-10,98	0,33	11,31	14,27
[P ₂₂₂₂₂][BETI]	-11,26	3,65	14,91	14,61
[P ₂₂₂₂₂][NTf ₂]	-11,04	0,28	11,31	17,21

Tabla 21 Energías de enlace para los LIFs calculadas mediante BSSE con DFT mediante el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)*

LIFS-HFCs	BSSE(AU)	BSEE	E _{LIFS}	E _{CATION}	E _{ANION}	$\Delta E_{LIFS-CATION-ANION}$
[C ₂ C ₁ IM][BETI]	0,01	35,79	781,14	420,94	254,43	141,56
[C ₂ C ₁ IM][NTF ₂]	0,01	31,14	695,54	420,94	175,35	130,38
[C ₂ C ₁ PY][BETI]	0,01	33,37	828,62	548,83	254,43	58,73
[C ₂ C ₁ PY][NTF ₂]	0,01	33,30	743,67	548,83	175,35	52,79
[P ₂₂₂₂₂][BETI]	0,04	96,22	1063,86	675,74	254,43	229,91
[P ₂₂₂₂₂][NTF ₂]	0,03	80,69	981,06	675,74	175,35	210,67

* El valor de las energías está dado en kJ/mol

Tabla 22 Frecuencias Vibracionales reportadas para el anión [NTf₂]*

N° DE ONDA	ASIGNACION
408	$\omega(\text{SO}_2)$
571	$\delta_a(\text{CF}_3)$
602	$\delta_{a, ip}(\text{SO}_2)$
619	$\delta_{a, op}(\text{SO}_2)$
651	$\delta_a(\text{SNS})$
741	$\nu_s(\text{SNS})$
762	$\nu_s(\text{SNS})$
790	$\nu(\text{CS})$
1139	$\nu_{s, ip}(\text{SO}_2)$
1333	$\nu_{s, ip}(\text{SO}_2)$

*los valores en (cm⁻¹) corresponden a las frecuencias observadas en espectroscopia (IR) a temperatura ambiente para el líquido iónico [C₂C₁Im]⁺ con el catión [NTf₂]. ν , stretch; δ , bend; δ_{sci} , scissoring; ω , wagging; τ , twisting; ρ , rocking; t , torsion; s , symmetric; as , antisymmetric; ip , in plane; and op , out-of-plane.

* El valor de las energías está dado en kJ/mol

Tabla 23 Frecuencias Vibracionales reportadas para el catión imidazolio y piridino¹⁰³

Imidazolio ¹⁰⁷		Piridino ¹⁰⁹		Fosfonio ^{110,111}	
N° de onda(cm ⁻¹)	Asignación	N° de onda(cm ⁻¹)	Asignación	N° de onda(cm ⁻¹)	Asignación
1021	$\nu_{ring, ip, s}$	2921	$\nu_s(\text{CH}_2)$	275	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1337	$\nu_{ip}[\text{CNCH}_3(\text{N})]^+$ $\nu[\text{CNCH}_2(\text{N})]^+$	2934	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2961	$\nu_s(\text{C-H})$
1378	$\delta_s[\text{HCHCH}_3(\text{N})]^+$ $\nu[\text{CNCH}_2(\text{N})]^+$	2935	$\delta_s[\text{HCHCH}_3(\text{N})]^+$ $\nu[\text{CNCH}_2(\text{N})]^+$	1383	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1568	$\nu_{ring, ip, s}$ $\nu_{ring, ip, s} + \nu[\text{CNCH}_2(\text{N})]^+$ $\nu[\text{CNCH}_3(\text{N})]$	3000	$\nu_{ring, ip, s}$ $\nu \omega_{ring, ip, s}$	1467	$\nu_{as}(\text{C-H})$
		3019-3032	$\nu_s(\text{CH}_2)$	722-755	$\nu_s \text{ P-C}$
		3050	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	1200-1300	$\delta_s \text{ P-CH}_2\text{-R}$

*los valores en (cm⁻¹) corresponden a las frecuencias observadas en espectroscopia (IR) a temperatura ambiente para el líquido iónico con los cationes [C₂C₁Im]⁺, [C₂C₁Py]⁺ y [P₂₂₂₂]⁺: ν , stretch; δ , in the plane bend; δ_{sci} , scissoring; ω , wagging; τ , twisting; ρ , rocking; t , torsion; s , symmetric; as , antisymmetric; ip , in plane; and op , out-of-plane.

9.4 ANEXO D OPTIMIZACION DE LOS COMPLEJOS LIF_s-HFC_s

Tabla 24 Energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO y las energías gap(ΔE) en eV de los complejos LIFs-HFCs mediante el método DFT, en el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)*

N°	LIFs-HFCs	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	μ_{complejo} (D)	μ_{LIFs} (D)	($\Delta\mu$) Debye
1	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R32	-10,61	3,41	14,02	9,12	14,66	5,53
2	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R125	-10,91	3,33	14,24	12,10	14,66	2,55
3	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R134a	-10,82	3,30	14,12	10,95	14,66	3,71
4	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R32	-10,61	3,62	14,23	8,93	16,54	7,61
5	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R125	-10,86	3,62	14,48	10,02	16,54	6,52
6	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R134a	-10,99	3,35	14,34	12,43	16,54	4,11
7	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R32	-10,74	1,30	12,04	10,12	13,59	3,48
8	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R125	-10,79	1,19	11,98	11,00	13,59	2,60
9	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R134a	-11,07	0,96	12,02	10,71	13,59	2,88
10	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R32	-10,73	1,23	11,96	10,77	14,27	3,50
11	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R125	-10,80	1,18	11,99	11,16	14,27	3,11
12	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R134a	-10,69	1,27	11,96	11,16	14,27	3,11
13	[P ₂₂₂₂][BETI]-R32	-11,56	3,29	14,85	14,48	14,60	0,12
14	[P ₂₂₂₂][BETI]-R125	-11,47	3,45	14,91	14,15	14,60	0,45
15	[P ₂₂₂₂][BETI]-R134a	-11,51	3,25	14,76	13,31	14,60	1,29
16	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R32	-11,25	4,12	15,36	11,39	17,21	5,82
17	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R125	-11,39	3,94	15,33	12,13	17,21	5,08
18	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R-134a	-11,30	4,05	15,35	11,49	17,21	5,73

Tabla 25 Energías de enlace calculadas mediante de los complejo LIFs-HFCs usando DFT mediante el método DFT, en el nivel de teoría *B3LYP/6-311++G**(d, p)*

N°	LIFs-HFCs	BSSE (a. u)	BSSE	E _{LIFs}	E _{gas}	$\Delta E_{[\text{LIFs-gas}]}$
1	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R32	0,04	101,67	884,70	781,14	93,68
2	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R125	0,04	101,92	905,98	781,14	113,76
3	[C ₂ C ₁ Im][BETI]-R134a	0,04	102,34	926,45	781,14	132,51
4	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R32	0,04	95,42	799,74	695,54	93,68
5	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R125	0,04	93,77	820,96	695,54	113,76
6	[C ₂ C ₁ Im][NTf ₂]-R134a	0,04	111,15	840,80	695,54	132,51
7	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R32	0,04	100,68	935,11	828,62	93,68
8	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R125	0,03	78,46	956,41	828,62	113,76
9	[C ₂ C ₁ Py][BETI]-R134a	0,04	95,28	977,07	828,62	132,51
10	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R32	0,04	93,57	850,63	743,67	93,68
11	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R135	0,04	99,60	871,78	743,67	113,76
12	[C ₂ C ₁ Py][NTf ₂]-R134a	0,04	104,98	892,33	743,67	132,51
13	[P ₂₂₂₂][BETI]-R32	0,06	148,72	1174,15	1063,86	93,68
14	[P ₂₂₂₂][BETI]-R125	0,06	162,27	1196,07	1063,86	113,76
15	[P ₂₂₂₂][BETI]-R134a	0,06	159,29	1216,76	1063,86	132,51
16	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R32	0,06	159,44	1090,65	981,06	93,68
17	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R125	0,06	160,99	1112,76	981,06	113,76
18	[P ₂₂₂₂][NTf ₂]-R-134a	0,06	161,44	1132,90	981,06	132,51

9.5 ANEXO E: PUENTES DE HIDROGENO

Es una interacción de naturaleza Coulombica que puede considerarse un tipo particular de interacción dipolo–dipolo, en las que un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo (o a un grupo electro-atractor) es atraído a un dipolo de un grupo funcional o de una molécula adyacente^{108,112}. La energía de este tipo de interacción generalmente se encuentra entre 4 y 60 kJ/mol. Los puentes de hidrógeno se representan con la siguiente notación: D—H---A. Donde D es el átomo donador, el cual generalmente es un átomo electronegativo (como N, O y F) que se encuentra unido a un átomo de hidrógeno (H) y A es el átomo aceptor, el cual también es un átomo electronegativo, que frecuentemente posee un par libre de electrones¹⁰⁸. Los factores que mayor influencia tienen en la fuerza de un puente de hidrógeno son el disolvente y la electronegatividad de los átomos donador y aceptor. Los puentes de hidrógeno pueden ser clasificados en fuertes, moderados y débiles de acuerdo a su fuerza y geometría. En la **Tabla 26** se presentan las características principales de cada una de las categorías de puentes de hidrógeno.

Tabla 26 Propiedades de los diferentes tipos de puentes de hidrógeno (D=Donador, A=Aceptor)¹⁰⁸.

Enlace	Energía de enlace (kJ/mol)	Interacción D—H—A	Longitudes de enlace (Å) H—A	Angulo de enlace (°) D—A—H
Fuerte	60-120	Mayormente covalente	1,2-1,5	175-180
Moderado	16-60	Mayormente electrostática	1,5-2,2	130-180
Débil	<12	Electrostática	2,2-3,2	90-150

9.6 ANEXO F OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS

Es importante optimizar la geometría a la hora de realizar cualquier cálculo, por tanto, este paso es primordial en cualquier trabajo que se quiera realizar. A continuación, se muestra la construcción de las estructuras moleculares de los LIFS, HFCs, LIFs-gas y como se obtuvieron las configuraciones que aporta la mínima energía de la molécula (Energía Total) en su optimización geométrica. Primero se construyeron las moléculas de interés usando la interfaz de GaussView⁹³, mediante comandos a través de un entorno visual (**Figura 55**). A la hora de construir las moléculas, se tuvo en cuenta que estos procesos de optimización se obtienen mínimos locales, por tanto, la geometría inicial fue lo más cercana posible a la ideal para que la optimización final, sea la correcta.

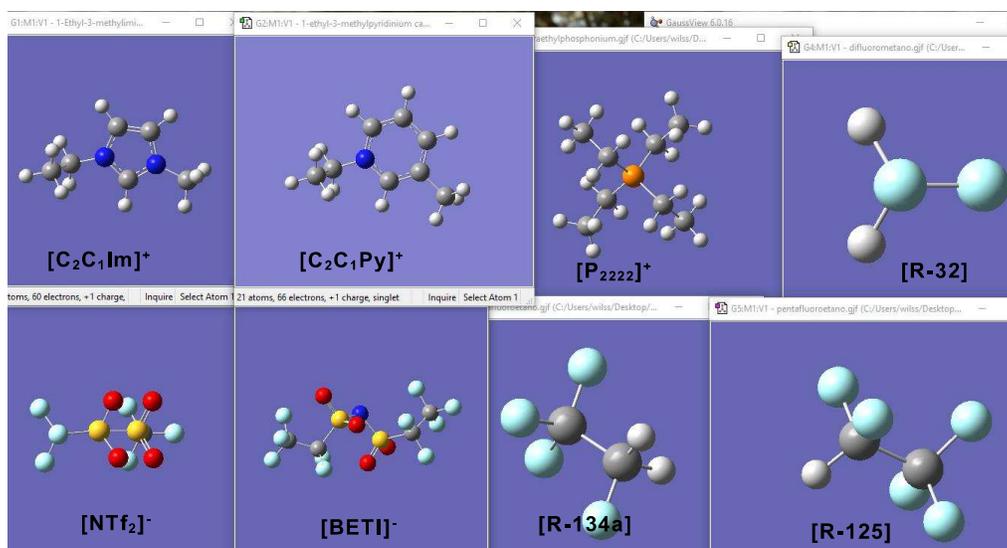


Figura 55 Construcción de las geometrías de interés cationes, aniones y LIFs
Después de creadas las moléculas de interés; se accedió a los diferentes cálculos del programa, seleccionando la opción Calculate => Gaussian Calculation Setup de la barra de herramientas (**Figura 56**).

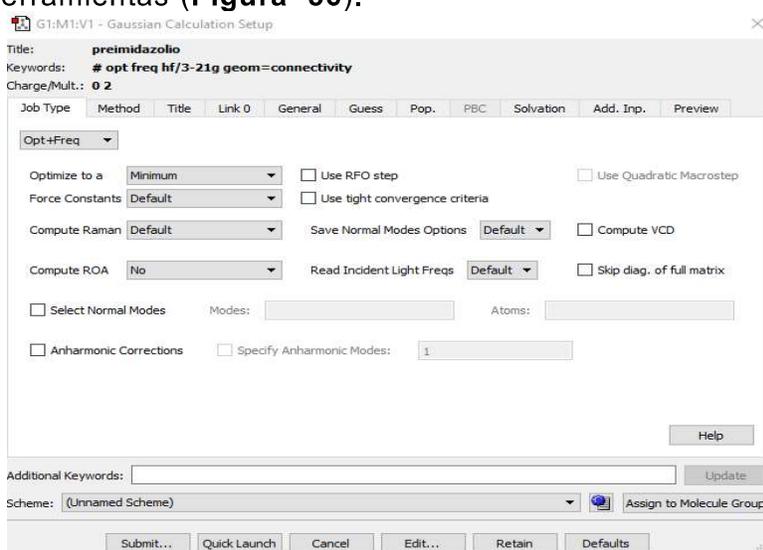


Figura 56 Opciones de Calculated Setup (GaussView)

En esta pantalla se seleccionó el Tipo de Trabajo que se realizó (Job Type), el Método de Cálculo y el Conjunto de Bases (Method) así como otras opciones referidas. En nuestro caso se utilizó la opción Optimización + Frecuencia (**Opt+Freq**) que es el cálculo más completo, que optimiza la geometría de la molécula y obtiene los modos vibracionales. Seguidamente se seleccionó la opción mínimo de "Optimize to a" para optimizar en un mínimo de energía. Luego se eligió el apartado Método (Method) que permite seleccionar el tipo de método para resolver la molécula; en el primer recuadro se seleccionó el estado base (ground state). Seguidamente en el segundo recuadro se eligió el método DFT. En el último cuadro se da información sobre el spin atómico, se seleccionó el Spin por defecto que coloca los electrones uno en cada subnivel de energía hasta que se llena el nivel. Se utilizó el funcional 3BLYP. En el siguiente apartado se seleccionó el conjunto de bases 6-311G++ (d, p) **. En los últimos recuadros se especificó la carga de la molécula (ion, anión, neutra) y la multiplicidad (singlete, doblete, terceto) (**Figura 57**)

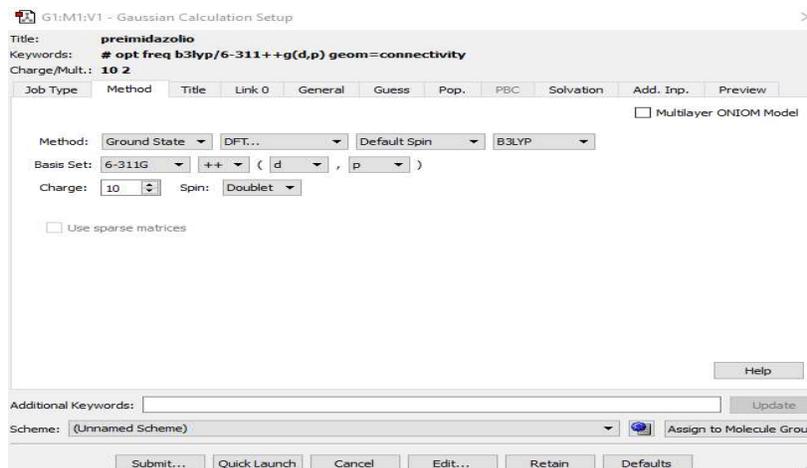


Figura 57 Opciones de la pantalla Method de la opción de GaussView que se utilizó Para ejecutar el programa y poder con ello visualizar los resultados se eligió la opción Submit comenzando es ese momento el proceso de simulación. Este botón se encuentra en la esquina inferior izquierda (**Figura 56**). La ejecución del programa genero una pantalla donde se van ejecutando los cálculos mientras se observan varios datos de salida; en cuanto el programa está calculando no da información importante, pero cuando ocurre un error, en esta pantalla se exhiben los datos para identificar el error (**Figura 58**)

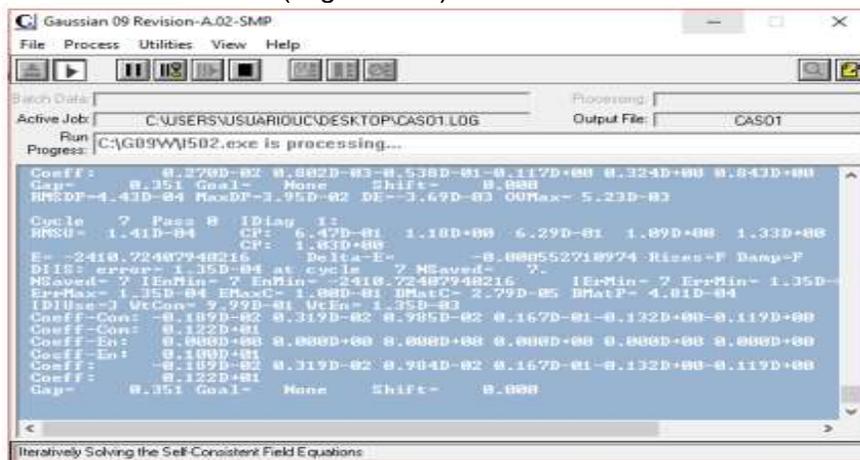


Figura 58 Pantalla de ejecución de Gaussian 09

Una vez ejecutado el programa se crearon dos pantallas/archivos de salida, uno de extensión .log, en el que se encuentran datos importantes sobre la simulación y otro de extensión .chk, con el que se pueden desarrollar las superficies y las cargas de la molécula en GaussView (**Figura 59**). Los resultados del .chk son más visuales, mientras que los del .log necesitan interpretación por parte de un usuario. Los ficheros .log y .chk son archivos que aparecen en la carpeta en la que se guarda el archivo de entrada y se llaman como este archivo, pero con la extensión indicada.

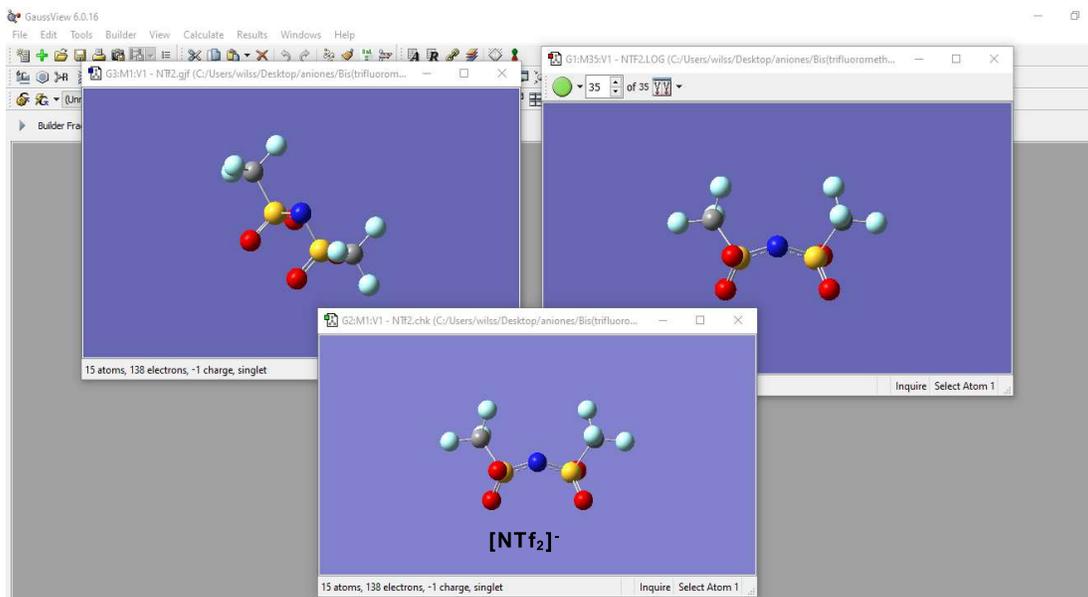


Figura 59 Visualización de las pantallas de resultados .log y .chk para las geometrías a optimizar

Una vez ejecutado el programa se accedió al archivo .log que muestra los datos de la simulación con la gráfica de Energía Electrónica Total (Total Energy) frente al número de pasos de optimización (Optimización Step Number) (**Figura 60**).

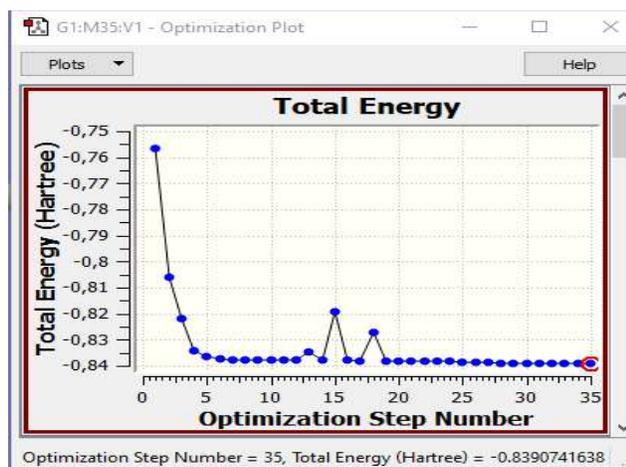


Figura 60 Pantalla de energía de total (Total Energy)

Seguidamente localizado el mínimo de energía para los cationes y aniones, se continuó ejecutando las siguientes re-optimizaciones hasta llegar a los complejos finales de LIFs-HFCs para determinar cuáles son los parámetros geométricos de cada molécula y la interacción.

9.7 CRONOGRAMA Y ACTIVIDADES

Tabla 27 Cronograma y Descripción de Actividades

ACTIVIDAD	MESES					
	1	2	3	4	5	6
I						

II						
III						
IV						
V						
VI						
VI						
VII						
IX						

Descripción de actividades:

- I. Revisión bibliográfica, selección de los LIFs como transportadores moleculares a estudiar y gases de efecto invernadero F-GEI (Durante todo el proyecto).
- II. Optimización geométrica para cada HFCs, los LIFs $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[P_{22222}][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, $[P_{22222}][BETI]$, y los complejos LIFs-HFCs mediante cálculos $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$ con fundamento en la Teoría de Densidad Funcional, empleando Gaussian 09. (2 meses)
- III. Cálculo de la estructura más estable de los HFCs R-32, R-125 y R-134a. (1 mes)
- IV. Cálculo de la estructura más estable del líquido iónico fluorado $[C_2C_1Im][NTf_2]$, $[C_2C_1Py][NTf_2]$, $[P_{22222}][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][BETI]$, $[C_2C_1Py][BETI]$, $[P_{22222}][BETI]$ usando el método DFT con el nivel de teoría $B3LYP/6-311++G^{**}(d, p)$ (1 mes)
- V. Calcular la estructura más estable del complejo LIFs-gas (1 mes)
- VI. Analizar las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO de cada gas HFCs, LIFs y de los complejos LIFs- HFCs. (1 mes)
- VII. Realizar las gráficas del MEP de cada HFCs, LIFs y del complejo LIFs-gas. (1 mes)
- VIII. Comparación e interpretación de los resultados obtenidos (2 meses)
- IX. Elaboración de conclusiones a partir de los resultados y la bibliografía disponible. (2 mes)

10. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Sosa, J. E.; Ribeiro, R. P. P. L.; Castro, P. J.; Mota, J. P. B.; Araújo, J. M. M.; Pereiro, A. B. Absorption of Fluorinated Greenhouse Gases Using Fluorinated Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (45), 20769–20778. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04648>.
- (2) Jovell, D.; Pou, J. O.; Gonzalez-olmos, R. Life Cycle Assessment of the Separation and Recycling of Fluorinated Gases Using Ionic Liquids in a Circular Economy Framework. **2022**. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04723>.
- (3) Hospital-benito, D.; Gomes, M. C.; Sosa, J. E.; Pereiro, A. B.; Palomar, J. Process Evaluation of Fluorinated Ionic Liquids as F - Gas Absorbents. **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05305>.
- (4) Sosa, J. E.; Malheiro, C.; Ribeiro, R. P. P. L.; Castro, P. J.; Piñeiro, M. M.; Araújo, J. M. M.; Plantier, F.; Mota, J. P. B.; Pereiro, A. B. Adsorption of Fluorinated Greenhouse Gases on Activated Carbons: Evaluation of Their Potential for Gas Separation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2020**, *95* (7), 1892–1905. <https://doi.org/10.1002/jctb.6371>.
- (5) Lepre, L. F.; Andre, D.; Denis-Quanquin, S.; Gautier, A.; H. Pádua, A. A.; Costa Gomes, M. Ionic Liquids Can Enable the Recycling of Fluorinated Greenhouse Gases. **2019**. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04214>.
- (6) Sosa, J. E.; Redondo, A. E.; Avila, J.; Lepre, L. F.; Gomes, M. C.; Palomar, J.; Pereiro, A. B.; Arau, M. M. Design of Ionic Liquids for Fluorinated Gas Absorption: COSMO-RS Selection and Solubility Experiments. **2022**. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00051>.
- (7) Sovacool, B. K.; Griffiths, S.; Kim, J.; Bazilian, M. Climate Change and Industrial F-Gases: A Critical and Systematic Review of Developments, Sociotechnical Systems and Policy Options for Reducing Synthetic Greenhouse Gas Emissions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *141* (January), 110759. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110759>.
- (8) WMO. *WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2020*; SUIZA, 2021.
- (9) Comision Europea. Fluorinated Greenhouses gases https://ec.europa.eu/clima/eu-action/fluorinated-greenhouse-gases_es (accessed Mar 23, 2022).
- (10) European Commission. legislation to control F-gases https://ec.europa.eu/clima/eu-action/fluorinated-greenhouse-gases/eu-legislation-control-f-gases_en (accessed Mar 24, 2022).
- (11) NOAA. Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html> (accessed Mar 8, 2022).
- (12) María De Los Ángeles, V.; Ricardo, C.; Juan Manuel, G.; Omayra, E.-A. Estudio de Disoluciones Acuosas Poliméricas Para La Absorción de Dióxido de Carbono Study of Aqueous Polymer Solutions for Carbon Dioxide Absorption. *Ing. Investig. y Tecnol.* **2018**, *11* (número 4), 1–9.
- (13) NRDC. Paris Climate Agreement: Everything You Need to Know <https://www.nrdc.org/stories/paris-climate-agreement-everything-you-need-know#sec-what-is> (accessed Jun 2, 2022).
- (14) Villarán, M. C.; Chávarri, M.; Dietrich, T. PARA UNA BIOECONOMÍA CIRCULAR. **2017**, 251–272.
- (15) Donner, M.; Verniquet, A.; Broeze, J.; Kayser, K.; De Vries, H. Critical

- Success and Risk Factors for Circular Business Models Valorising Agricultural Waste and By-Products. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *165*, 105236. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105236>.
- (16) Mahjoub, B.; Domscheit, E. ScienceDirect Chances and Challenges of an Organic Waste – Based Bioeconomy. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *25*, 100388. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100388>.
- (17) Lv, B.; Wu, K.; Zhou, Z.; Jing, G. International Journal of Greenhouse Gas Control How Did the Corrosion Inhibitor Work in Amino-Functionalized Ionic Liquids for CO₂ Capture : Quantum Chemical Calculation and Experimental. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2019**, *91* (July), 102846. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102846>.
- (18) Vallerio, D. A. *Air Pollution Biogeochemistry*; 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814934-8.00008-9>.
- (19) Pantoja, M. A. ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE LÍQUIDOS IÓNICOS Y COMPUESTOS FENÓLICOS, Universidad Veracruzana, 2018.
- (20) Reina, M. M.; González, E. A.; Muñoz, Y. M. Estudio Del Equilibrio Líquido-Líquido de Beceno + (Hexano, Heptano y Ciclohexeno) Con El Líquido Iónico 1-Etil-5 K. *Rev. Colomb. química* **2012**, *41* (1), 89–107.
- (21) Martínez-Reina, M.; Amado-Gonzalez, E.; Muñoz-Muñoz, Y. M. Study of Liquid-Liquid Equilibria of Toluene + (Hexane, Heptane, or Cyclohexane) with 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate at 308.15K. *cheimcal Soc. Japan* **2012**, *1144* (10), 1138–1144.
- (22) Amado-González, E.; González-Gutierrez, I. L.; Gómez-Jaramillo, W. Mean Activity Coefficients of NaCl in the Mixture of 2-Hydroxyethylammonium Butyrate + H₂O at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62* (8), 2384–2391. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00278>.
- (23) Amado-Gonzalez, E.; Esteso, M. A.; Gomez-Jaramillo, W. Mean Activity Coefficients for NaCl in the Mixtures Containing Ionic Liquids [Emim][MeSO₃] + H₂O and [Emim][EtSO₄] + H₂O at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62* (2), 752–761. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00820>.
- (24) Blanco, L. H.; Gonzalez, E. A. Conductance of Asymmetric Iodides of Butyl-Triethyl-Ammonium in Toluene-Acetonitrile Mixtures at 25°C. *Phys. Chem. Liq.* **1995**, *30* (4), 213–226. <https://doi.org/10.1080/00319109508030668>.
- (25) Martínez-Reina, M.; Amado-Gonzalez, E. REFRACTIVE INDICES, DENSITIES AND EXCESS PROPERTIES OF BINARY MIXTURES OF ETHANOL WITH HEXANE, HEPTANE, OCTANE AND WATER at (293.15 , 298.15 , 303.15, and 308.15)K. *Bistua* **2010**, *8*.
- (26) NASA. Carbon Dioxide: Vital Signs of the Planet <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/> (accessed Jun 1, 2022).
- (27) Gordon, D. M. Reducing methane is the best solution to limit global warming <https://www.weforum.org/agenda/2022/05/methane-solutions-climate-future/> (accessed Jun 1, 2022).
- (28) U.S. Department of Energy. Nitrogen Oxides (NO_x) Emissions <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/nitrogen-oxides> (accessed Jun 1, 2022).
- (29) EPA. What is Ozone? <https://www.epa.gov/ozone-pollution-and-your-patients-health/what-ozone> (accessed Jun 1, 2022).
- (30) Electronic fluorocarbons. *Trifluoromethane(CHF₃)*; 2021.
- (31) Edmond, C. Emissions of the powerful greenhouse gas SF₆ are rising rapidly <https://www.weforum.org/agenda/2019/10/greenhouse-gas-emissions-climate-change-sf6/> (accessed Jun 2, 2022).
- (32) University of Waterloo. Global warming caused by chlorofluorocarbons, not

- carbon dioxide, new study says <https://phys.org/news/2013-05-global-chlorofluorocarbons-carbon-dioxide.html> (accessed Jun 2, 2022).
- (33) Khalil, M. A. K.; Rasmussen, R. A.; Culbertson, J. A.; Prins, J. M.; Grimsrud, E. P.; Shearer, M. J. Atmospheric Perfluorocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (19), 4358–4361. <https://doi.org/10.1021/es030327a>.
- (34) The science of air. Perfluorocarbons (PFCs): What do you need to know? <https://thescienceofair.com/perfluorocarbons/> (accessed Jun 2, 2022).
- (35) Prather, M. J.; Hsu, J. NF₃, the Greenhouse Gas Missing from Kyoto. *Geophys. Res. Lett.* **2008**, 35 (12). <https://doi.org/10.1029/2008GL034542>.
- (36) Montzka, S. A.; Reimann, S.; Engel, A.; Krueger, K.; O'Doherty, S.; Sturges, W. T.; Blake, D.; Dorf, M.; Fraser, P.; Froidevaux, L.; Jucks, K.; Kreher, K.; Kurylo, M. J.; Mellouki, A.; Miller, J.; Nielsen, O.-J.; Orkin, V. L.; Prinn, R. G.; Rhew, R.; Santee, M. L.; Verdonik, D. Ozone-Depleting Substances (ODSs) and Related Chemicals. Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 52, 516 Pp., World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, . **2011**.
- (37) Comisión Europea. Gases fluorados de efecto invernadero https://ec.europa.eu/clima/eu-action/fluorinated-greenhouse-gases_es (accessed Mar 24, 2022).
- (38) EPA. Protecting Our Climate by Reducing Use of HFCs <https://www.epa.gov/climate-hfcs-reduction> (accessed Mar 23, 2022).
- (39) OMM. Boletín de La OMM Sobre Los Gases de Efecto Invernadero. *Vigil. la Atmósfera Glob.* **2021**, 17 (Fa 1), 1–10.
- (40) Stephen, R. Nitrogen Trifluoride Now Required in GHG Protocol Greenhouse Gas Emissions Inventories <https://www.wri.org/insights/nitrogen-trifluoride-now-required-ghg-protocol-greenhouse-gas-emissions-inventories> (accessed Jun 2, 2022).
- (41) Becken, K.; Graaf, D. D. de; Elsner, D. C.; Hoffmann, G.; Krüger, D. F.; Martens, K.; Plehn, D. W.; Sartorius, D. R. Avoiding Fluorinated Greenhouse Gases: Prospects for Phasing Out. *Ger. Fed. Environ. Agency* **2011**, 1.
- (42) Höglund-Isaksson, L.; Purohit, P.; Amann, M.; Bertok, I.; Rafaj, P.; Schöpp, W.; Borken-Kleefeld, J. Cost Estimates of the Kigali Amendment to Phase-down Hydrofluorocarbons. *Environ. Sci. Policy* **2017**, 75 (May), 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2017.05.006>.
- (43) Benavides, H. O. Información Técnica Sobre Gases de Efecto Invernadero y El Cambio Climático. *Ideam* **2007**, 1–102. <https://doi.org/IDEAM-METEO/008-2007>.
- (44) IPCC. *Informe Del Grupo Intergubernamental De Expertos Sobre El Cambio Climático*; 2014.
- (45) EPA. Fluorinated Greenhouse Gas Emissions and Supplies Reported to the GHGRP <https://www.epa.gov/ghgreporting/fluorinated-greenhouse-gas-emissions-and-supplies-reported-ghgrp> (accessed Mar 23, 2022).
- (46) Forster, P. M. D. F.; Joshi, M. The Role of Halocarbons in the Climate Change of the Troposphere and Stratosphere. *Clim. Change* **2005**, 71 (1–2), 249–266. <https://doi.org/10.1007/s10584-005-5955-7>.
- (47) Gernaat, D. E. H. J.; Calvin, K.; Lucas, P. L.; Luderer, G.; Otto, S. A. C.; Rao, S.; Strefler, J.; van Vuuren, D. P. Understanding the Contribution of Non-Carbon Dioxide Gases in Deep Mitigation Scenarios. *Glob. Environ. Chang.* **2015**, 33, 142–153. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2015.04.010>.
- (48) Code of Federal Regulationl. *Global Warming Potentials*; 2022.
- (49) Simmonds, P. G.; Rigby, M.; McCulloch, A.; Vollmer, M. K.; Henne, S.; Mühle, J.; O'Doherty, S.; Manning, A. J.; Krummel, P. B.; Fraser, P. J.; Young, D.; Weiss, R. F.; Salameh, P. K.; Harth, C. M.; Reimann, S.; Trudinger, C. M.;

- Paul Steele, L.; Wang, R. H. J.; Ivy, D. J.; Prinn, R. G.; Mitrevski, B.; Etheridge, D. M. Recent Increases in the Atmospheric Growth Rate and Emissions of HFC-23 (CHF₃) and the Link to HCFC-22 (CHClF₂) Production. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18* (6), 4153–4169. <https://doi.org/10.5194/acp-18-4153-2018>.
- (50) McCulloch, A. Fluorocarbons in the Global Environment: A Review of the Important Interactions with Atmospheric Chemistry and Physics. *J. Fluor. Chem.* **2003**, *123* (1), 21–29. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(03\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(03)00105-2).
- (51) de Richter, R. K.; Ming, T.; Caillol, S.; Liu, W. Fighting Global Warming by GHG Removal: Destroying CFCs and HCFCs in Solar-Wind Power Plant Hybrids Producing Renewable Energy with No-Intermittency. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2016**, *49*, 449–472. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.02.027>.
- (52) Ross J. Salawitch; Bennett, B. F.; Hope, A. P.; Tribett, W. R.; Canty, T. P. *Earth's Climate System*; 2005. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-46939-3>.
- (53) IPCC. *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability*; 2022; Vol. 1.
- (54) NOAA. Halocarbons and other Atmospheric Trace Species <https://gml.noaa.gov/hats/about/hfc.html> (accessed Mar 23, 2022).
- (55) World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010*; 2010.
- (56) Wilkinson, A. J. K.; Braggins, R.; Steinbach, I.; Smith, J. Costs of Switching to Low Global Warming Potential Inhalers. An Economic and Carbon Footprint Analysis of NHS Prescription Data in England. *BMJ Open* **2019**, *9* (10), 1–8. <https://doi.org/10.1136/bmjopen-2018-028763>.
- (57) Thomas, E.; Vijayalakshmi, K. P.; George, B. K. *Electronic Structure and Topological Analysis of Ionic Liquids*; Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820280-7.00002-4>.
- (58) Florianne, D.; Borja, C. *Liquids: Methods of Synthesis and Applications. Redalyc.org* **2015**, No. 1405–5597.
- (59) Hu, J.; Chen, L.; Shi, M.; Zhang, C. A Quantum Chemistry Study for 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ion Liquids with Aprotic Heterocyclic Anions Applied to Carbon Dioxide Absorption. *Fluid Phase Equilib.* **2018**, *459*, 208–218.
- (60) Bonilla, G. M. A.; Morales-collazo, O.; Brennecke, J. F. Effect of Water on CO₂ Capture by Aprotic Heterocyclic Anion (AHA) Ionic Liquids. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 16858–16869. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04424>.
- (61) Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Mikami, M. Theoretical Analysis of the Hydrogen Bond of Imidazolium C2-H with Anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (34), 4780–4784. <https://doi.org/10.1039/b707419k>.
- (62) Meracz, I.; Oh, T. Asymmetric Diels-Alder Reactions in Ionic Liquids. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (34), 6465–6468. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)01590-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)01590-9).
- (63) Hollöczki, O.; Kelemen, Z.; Könczöl, L.; Szieberth, D.; Nyulászi, L.; Stark, A.; Kirchner, B. Significant Cation Effects in Carbon Dioxide-Ionic Liquid Systems. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (2), 315–320. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200970>.
- (64) Thomas, E.; Vijayalakshmi, K. P.; George, B. K. *Electronic Structure and Topological Analysis of Ionic Liquids*; Elsevier Inc., 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820280-7.00002-4>.
- (65) Pereiro, A. B.; Araújo, J. M. M.; Martinho, S.; Alves, F.; Nunes, S.; Matias, A.; Duarte, C. M. M.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. Fluorinated Ionic Liquids: Properties and Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1* (4), 427–439.

- <https://doi.org/10.1021/sc300163n>.
- (66) Gonzalez-miquel, M.; Bedia, J.; Palomar, J.; Rodriguez, F. Solubility and Diffusivity of CO₂ in [Hxmim][NTf₂], [Omim][NTf₂], and to 20 Bar. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 212–217.
- (67) Muldoon, M. J.; Aki, S. N. V. K.; Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (30), 9001–9009. <https://doi.org/10.1021/jp071897q>.
- (68) Corvo, M. C.; Sardinha, J.; Casimiro, T.; Marin, G.; Seferin, M.; Einloft, S.; Menezes, S. C.; Dupont, J.; Cabrita, E. J. A Rational Approach to CO₂ Capture by Imidazolium Ionic Liquids: Tuning CO₂ Solubility by Cation Alkyl Branching. *ChemSusChem* **2015**, *8* (11), 1935–1946. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500104>.
- (69) Pantoja Hernandez, M. A. ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE LÍQUIDOS IÓNICOS Y COMPUESTOS FENÓLICOS, Universidad Veracruzana, 2018.
- (70) Ferreira, M. L.; Vieira, N. S. M.; Castro, P. J.; Vega, L. F.; Araújo, J. M. M.; Pereiro, A. B. Understanding the Phase and Solvation Behavior of Fluorinated Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2022**, *359*, 119285. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119285>.
- (71) Pereiro, A. B.; Araújo, J. M. M.; Teixeira, F. S.; Marrucho, I. M.; Piñeiro, M. M.; Rebelo, L. P. N. Aggregation Behavior and Total Miscibility of Fluorinated Ionic Liquids in Water. *Langmuir* **2015**, *31* (4), 1283–1295. <https://doi.org/10.1021/la503961h>.
- (72) Ferreira, M. L.; Pastoriza-Gallego, M. J.; Araújo, J. M. M.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Piñeiro, M.; Shimizu, K.; Pereiro, A. B. Influence of Nanosegregation on the Phase Behavior of Fluorinated Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (9), 5415–5427. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00516>.
- (73) Pereiro, A. B.; Pastoriza-Gallego, M. J.; Shimizu, K.; Marrucho, I. M.; Lopes, J. N. C.; Piñeiro, M. M.; Rebelo, L. P. N. On the Formation of a Third, Nanostructured Domain in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (37), 10826–10833. <https://doi.org/10.1021/jp402300c>.
- (74) Vieira, N. S. M.; Bastos, J. C.; Rebelo, L. P. N.; Matias, A.; Araújo, J. M. M.; Pereiro, A. B. Human Cytotoxicity and Octanol/Water Partition Coefficients of Fluorinated Ionic Liquids. *Chemosphere* **2019**, *216*, 576–586. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.159>.
- (75) Zakrzewska, M. E.; Nunes, A. V. M.; Jovell, D.; Go, S. B.; Pereiro, A. B. Insight on the Solubility of R134a in Fluorinated Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00588>.
- (76) Jiang, Y.; Lei, Z.; Yu, G. Unraveling Weak Interactions between Fluorinated Gases and Ionic Liquids. *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *244*, 116792. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116792>.
- (77) Prykhodko, Y.; Martin, A.; Oulyadi, H.; Kobzar, Y. L.; Marais, S.; Fatyeyeva, K. Imidazolium-Based Protic Ionic Liquids with Perfluorinated Anions: Influence of Chemical Structure on Thermal Properties. *J. Mol. Liq.* **2022**, *345*, 117782. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117782>.
- (78) Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry Second Edition. *John Wiley Sons, Ltd* **2014**, 2 (January 1989).
- (79) Young, D. C.; Young, D. C. *CHEMISTRY COMPUTATIONAL CHEMISTRY A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*; 2001; Vol. 9.
- (80) Campa Guevara, D. L. ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES ENTRE LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE

IMIDAZOLIO Y PIRIDINIO Y COMPUESTOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS, Universidad Veracruzana, 2016.

- (81) Cantudo Agudo, R. SIMULACIÓN MOLECULAR Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN EL ÁMBITO DE LA INGENIERÍA QUÍMICA, Universidad de Cantabria, 2018.
- (82) Pople, J. Calculos Teóricos de Estructura Electrónica Molecular Con El Programa GAUSSIAN. **2015**, 1–34.
- (83) Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas. *physical* **2001**, *40* (4), 391–402. <https://doi.org/10.1007/BF01198136>.
- (84) Shakerzadeh, E. *Chapter 4 - Theoretical Investigations of Interactions between Boron Nitride Nanotubes and Drugs*; Elsevier Inc., 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-38945-7/00004-3>.
- (85) Garay Ruiz, D. Estudio Computacional de La Estructura y Reactividad de Moléculas de Interés Astroquímico: Isómeros de CH₅NO₂, Universidad de Valladolid, 2017.
- (86) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>.
- (87) Hofacker, G. L. Peter Politzer Und Donald G. Truhlar: Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials, Plenum Press, New York Und London 1981. 472 Seiten, Preis: \$ 55.-. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1982**, *86* (9), 872–873. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820860925>.
- (88) Vega, L. F.; Angélica, M.; Buelvas, R.; Hincapié, L. P.; Pérez-gamboa, A. Propiedades Estructurales, Espectroscópicas y Ópticas de Delo de Sistema D-E-A Por Métodos Computacionales Structural, Spectroscopic and Optical Properties of 4- (6- (Dimethylamino) Computational Methods. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.15665/rp.v16i1.1548>.
- (89) Iniesta Chavez, V. E. Estudio Computacional de Las Interacciones No-Covalentes de Purinas, Benemerita universidad autónoma de puebla, 2020, Vol. 2507.
- (90) Tinoco Jr., I.; Sauer, K.; Wang, J. C.; Puglisi, J. D. *Physical Chemistry Principles and Applications in Biological Sciences*; 2002.
- (91) Frisch, M. J.; G. W., T.; H. B., S.; G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ort, and D. J. F. Gaussian 09. Gaussian, Inc: Wallingford, CT 2016.
- (92) GAUSSIAN. MODELADO MOLECULAR 1; 2018; pp 1–12.
- (93) Frish, A.; Hratchian, H. P.; Dennington II, R. D.; Keith, T. A.; Millam, J.; Nirelsen, A. B.; Holder, A.; Hiscoks, J. *Gaussian View 5*; gaussian: Wallingford, USA, 2009.
- (94) Orozco-Alzate, M. What is Computational Cost? <https://www.igi-global.com/dictionary/computational-cost/82637> (accessed Jun 6, 2022).
- (95) Umebayashi, Y.; Fujimori, T.; Sukizaki, T.; Asada, M.; Fujii, K.; Kanzaki, R.; Ishiguro, S. I. Evidence of Conformational Equilibrium of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium in Its Ionic Liquid Salts: Raman Spectroscopic Study and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (40), 8976–8982. <https://doi.org/10.1021/jp053476j>.
- (96) Hunt, P. A.; Kirchner, B.; Welton, T. Characterising the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (26), 6762–6775. <https://doi.org/10.1002/chem.200600103>.

- (97) Zhu, X.; Cui, P.; Zhang, D.; Liu, C. Theoretical Study for Pyridinium-Based Ionic Liquid 1-Ethylpyridinium Trifluoroacetate: Synthesis Mechanism, Electronic Structure, and Catalytic Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (29), 8255–8263. <https://doi.org/10.1021/jp201246j>.
- (98) Azizi-toupkanloo, H. An Interesting Theoretical Insight into CO₂ Capture of Phosphonium-Based Ionic Liquids with Aprotic Heterocyclic Anions. **2020**, 1095–1111.
- (99) Costa Gomes, M.; Padua, A. Interactions of Carbon Dioxide with Liquid Fluorocarbons. **2003**, 14020–14024.
- (100) Zahn, S.; Macfarlane, D. R.; Izgorodina, E. I. Assessment of Kohn-Sham Density Functional Theory and Møller-Plesset Perturbation Theory for Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (32), 13664–13675. <https://doi.org/10.1039/c3cp51682b>.
- (101) Thomas, E.; Vijayalakshmi, K. P.; George, B. K. Kinetic Stability of Imidazolium Cations and Ionic Liquids: A Frontier Molecular Orbital Approach. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 721–727. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.034>.
- (102) Muthunatesan, S.; Ragavendran, V. A Study of Vibrational Spectra and Investigations of Charge Transfer and Chemical Bonding Features of 2-Chloro Benzimidazole Based on DFT Computations. *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *134*, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.029>.
- (103) Heimer, N. E.; Del, R. E.; Meng, Z.; Wilkes, J. S.; Carper, W. R. Vibrational Spectra of Imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. **2006**, *124*, 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2005.08.004>.
- (104) Katsyuba, A.; Dyson, P. J.; Vandyukova, E. E.; Chernova, A. V.; Vidis, A. Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methyl-1 H -Imidazolium Tetrafluoroborate. **2004**, *87*, 2556–2565.
- (105) Paschoal, V. H.; Faria, L. F. O.; Ribeiro, M. C. C. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. **2016**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00461>.
- (106) Rey, I.; Johansson, P.; Lindgren, J.; Lasse, J. C. Spectroscopic and Theoretical Study of (CF₃SO₂)₂N - (TFSI⁻) and (CF₃SO₂)₂NH (HTFSI⁺). **1998**, *5639* (98), 3249–3258.
- (107) Herstedt, M.; Smirnov, M.; Johansson, P.; Chami, M.; Grondin, J.; Servant, L. Spectroscopic Characterization of the Conformational States of the Bis (Trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion (TFSI⁻). **2005**, No. April, 762–770. <https://doi.org/10.1002/jrs.1347>.
- (108) Jeffrey, G. A. An Introduction to Hydrogen Bonding. **1997**, *120* (22), 975613.
- (109) Sashina, E. S.; Kashirskii, D. A.; Artamonova, T. V.; Myznikov, L. V. 1-ALKYL-3-METHYLPYRIDINIUM HALIDE STRUCTURAL FEATURES STUDIED BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC METHODS. **2015**, *47* (3), 38–43. <https://doi.org/10.1007/s10692-015-9660-7>.
- (110) Warner, I. M.; Regimi, B. P.; El-zahab, B.; Hayes, D. J. DETECTION AND MOLECULAR WEIGHT DETERMINATION OF ORGANIC VAPOR. US 20130303402A1, 2013.
- (111) Dharaskar, S. A.; Wasewar, K. L.; Varma, M. N.; Shende, D. Z.; Kumar, K.; Kyoo, C. Synthesis, Characterization, and Application of Novel Trihexyl Tetradecyl Desulfurization of Liquid Fuel. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *123*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.001>.
- (112) Anslyn, Eric V.; Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*; Murdzex, J., Ed.; Taylor & Francis: Sausalito, California, 2005.