

UCH-FC
Doc- Q
B 517
C. 1



Estudio Teórico y Experimental de Efecto Solvente en Líquidos Iónicos.

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con mención en Química
Facultad de Ciencias

por

Sandra Varinia Bernales Candia

Abril, 2014

Directores de Tesis: **Dr. Renato Contreras**
Dr. Patricio Fuentealba

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

Sandra Varinia Bernales Candia

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 23 de Abril de 2014.

Directores de Tesis

Dr. Renato Contreras

Dr. Patricio Fuentealba

A blue ink signature of Dr. Renato Contreras is written over a horizontal line. To the right of the signature is a circular stamp identical to the one at the top of the page.

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Fernando Mendizábal

Dr. Alejandro Álvarez

Dr. Marcos Caroli

Dr. Mauricio Isaacs

Three blue ink signatures are written over horizontal lines. The first signature is for Dr. Fernando Mendizábal, the second for Dr. Alejandro Álvarez, and the third for Dr. Marcos Caroli. The fourth signature, for Dr. Mauricio Isaacs, is partially visible at the bottom.

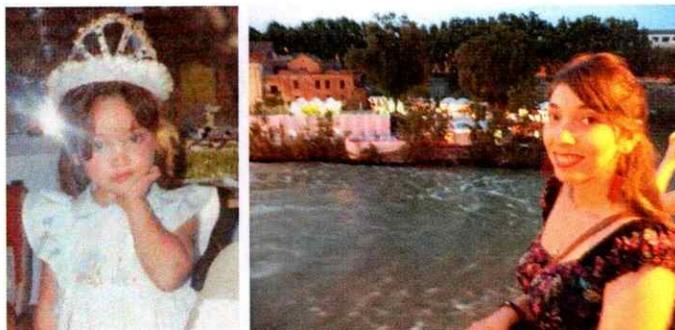
En memoria de Yury Nicolás Bernales Candia, mi querido hermano

a quién dedico todo lo que hago.

“Siempre acabamos llegando a donde nos esperan”

José Saramago, 2009.

BIOGRAFÍA



Mi nombre es Varinia Bernales, nací el 22 de Marzo de 1988 en Santiago de Chile. Estudié en un pequeño colegio llamado “El Vergel” y realicé mis estudios de enseñanza media en el “Liceo Carmela Carvajal de Prats”, donde aprendí las primeras cosas de la vida. Al finalizar esta etapa tenía claro que quería estudiar una carrera relacionada a la biología. Por cosas del destino quedé en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, pero estudiando Licenciatura en Ciencias con Mención en Química. Al finalizar el tercer semestre me dí cuenta que era lo que quería hacer el resto de mi vida. En esta facultad pude realizar investigación en diferentes áreas, entre ellas física del estado sólido, síntesis de compuestos de inclusión, extracción de productos naturales, química teórica-computacional, y también algunas ayudantías de cátedra y de laboratorio, donde aprendí mucho de los estudiantes y de la academia. Al terminar la licenciatura, entré al programa de Doctorado de la Universidad para trabajar en una nueva línea de investigación, la “Química Verde”. En este periodo he aprendido mucho de la vida, la ciencia y he podido conocer a grandes personas y científicos. Agradezco enormemente las oportunidad que me brindó la facultad y a esos azares de la vida que me permitieron llegar a este lugar.

AGRADECIMIENTOS

Este documento que ahora tiene en sus manos es el resultado de un largo trabajo realizado en los 4 últimos años. Ésta tesis no podría haber sido realizada sin la ayuda y confianza de mis tutores los Doctores Renato Contreras y Patricio Fuentealba. A quienes quisiera expresar mi gratitud por la paciencia, el apoyo y por dejarme desarrollar este proyecto. Quisiera agradecer a la escuela de postgrado de la Facultad de Ciencias y a la comisión conformada por los profesores Dr. Fernando Mendizábal, Dr. Alejandro Álvarez, Dr. Marcos Caroli y el Dr. Mauricio Isaacs, a quienes les agradezco haber confiado en mi trabajo y haberme acompañado durante este proceso, sin sus críticas y comentarios éste no habría podido ser llevado a cabo.

Así también quisiera agradecer a los Doctores Donald Truhlar, Cristopher Cramer, Margarida Costa-Gómes, Agilio Pádua y Carlos Cárdenas, quienes fueron un aporte fundamental en el desarrollo de esta tesis.

Quisiera extender este agradecimiento a las personas que compartieron este proceso conmigo, siendo en un comienzo colegas y transformándose muy pronto en grandes amigos. Ellos son Daniela Millán, Mario Flores, Alvaro Aliaga, Carlos Garrido, Rodrigo López, Francisco Muñoz, Max Ramírez, Diego Guzmán, al grupo de Sistemas Complejos, y muy especialmente a Roberto Navarro y al profesor Víctor Muñoz por haberme ayudado en la confección de esta tesis, sin ustedes no podría haberle ganado a LateX.

Quisiera agradecer especialmente a Macarena Domínguez, por acompañarme a la distancia durante mi estadía en Francia con largas conversaciones. Decir que siempre estaré agradecida por el gran apoyo que me brindó durante este periodo. Gracias Maca por ser una gran amiga y compañera.

A Macarena Muñoz, mis más sincero agradecimiento por ser amiga, confidente, por apoyarme y enseñarme no sólo en el área académica, sino también en la parte personal. Con Macarena compartí oficina la mayor parte del tiempo, fue ella quien tuvo que soportar mis nervios previos a las presentaciones y muchas veces hacerme té de melissa y naranja, responder mis preguntas de física hasta el último minuto, con ella compartí las colaciones y los pocos ratos libres que nos dábamos en Doña Cata. Por eso y por muchas cosas más ¡Gracias!, no habría sido lo mismo sin tí. Eres el complemento perfecto para una química con ganas de aprender física.

Quisiera agradecer a mis amigos de siempre, compañeros en todo momento, quienes no lo piensan dos veces cuando deben retarme, Juan Antonio Aliaga, quien más de alguna vez debió escuchar repetidas veces mis ensayos y darme ánimo, Natalia Carrasco, mi gran amiga de toda la vida, Simón Silva, Roberto Solís, Jorge Salazar Bacović, Valeria González, Valentina Vives y Camila Donoso. Soy muy afortunada de tenerlos y poder contar con ellos en cada momento.

Quisiera agradecer al Laboratorio de Fisicoquímica del Dr. José Santos, donde realicé la parte experimental de esta tesis, al Centro Interdisciplinario de Líquidos Iónicos por haber creído en mi proyecto y haber financiado mi estadía en la Universidad de Minnesota, donde pude conocer y trabajar con grandes científicos como los Doctores Donald Truhlar y Christopher Cramer. En esta estadía pude compartir

con los grupos de investigación de esta Universidad y conocer a personas de diferentes países, con las cuales pude establecer una estrecha amistad, para ellos también quisiera extender mis agradecimientos por acompañarme en este frío lugar y hacerlo todo mucho más fácil y ameno, gracias Rubén Meana, David Semrouni, Jorge Lorca y especialmente a David Escobar-Sanabria, mi gran amigo.

Quisiera también agradecer al programa de Becas CONICYT-Becas Chile, que me permitió realizar una estadía de 10 meses en la Universidad Blaise-Pascal Clermont-Ferrand. Donde pude conocer y trabajar con los Doctores Margarida Costa-Gómes y Agílio Pádua. En este laboratorio pude aprender una nueva herramienta de Simulación Molecular y conocer a muy buenas personas como Catarina Mendonça, Leila Moura, João França, Mickäel Simond, y Gäelle Phillipini. Agradecer a la familia Banoviez y muy especialmente a Tamara Figueroa, mi gran amiga en Francia y a su familia por todo el apoyo que me brindaron en esta etapa.

Gracias a estos proyectos, pude conocer diferentes países y culturas. Aprendí dos idiomas que me han sido muy útiles en mi desarrollo personal, pero no puedo dejar de decir que cada vez que partí de Chile también dejé una parte de mi corazón aquí con mi familia. En particular mis padres Yury Bernales, Lourdes Ilizástigui y Sandra Candia, mis abuelos, tíos y primos. Agradezco a todos ellos por su apoyo incondicional durante estos años, por hacerme sentir que el tiempo no pasa y que sigo junto a ustedes pese a la distancia. Me siento muy afortunada de tenerlos conmigo. También quisiera agradecer a Carolina Días-T'Sas y Erick T'Sas, mis padrinos quienes han estado en cada momento presentes a lo largo de mi vida, celebrando mis logros y siempre dándome ánimo para seguir adelante.

Por último, quisiera agradecer a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, especialmente al Departamento de Química por haberme formado durante la licenciatura y el doctorado. Quisiera extender este agradecimiento a todos los profesores que fueron parte de mi formación académica entre ellos al profesor Dr. Guillermo González, Dr. Nicolás Yutronic, Dr. Paul Jara, Dr. Cecilia Labbé, y al Dr. Juan Sebastián Gómez-Jeria. Al Departamento de Física por darme la posibilidad de asistir a sus cursos y dejarme formar parte del grupo de Sistemas Complejos, agradecer especialmente al profesor Dr. José Rogan, Dr. Eduardo Menéndez, a todo el cuerpo docente y de funcionarios que comparten día a día con nosotros.

Mi permanencia en el plan de doctorado fue posible gracias a la Beca de Doctorado otorgada por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, CONICYT-21100171.

Índice

Lista de Figuras	XI
Lista de Tablas	XIV
1. Introducción	1
1.1. Líquidos Iónicos: Estado Actual	1
1.2. Métodos Utilizados en el Estudio del Efecto Solvente.	7
1.2.1. Métodos Cuánticos	7
1.2.2. Métodos Clásicos	9
1.2.3. Métodos Híbridos	9
1.3. Objetivos de este Trabajo	12
2. Energías Experimentales de Solvatación	15
2.1. Marco Teórico	15
2.2. Metodología Experimental	18
2.2.1. Determinación de Energías de Transferencias	20
2.3. Comparación de Energías Libres de Solvatación y Transferencia de Diferentes Solutos en Líquidos Iónicos.	22
2.3.1. Líquidos Iónicos de tipo [EMIM][X]	23
2.3.2. Líquidos Iónicos de tipo [BMIM][X]	24

2.3.3. Líquidos Iónicos de tipo [X][BF ₄]	25
2.3.4. Líquidos Iónicos de tipo [X][PF ₆]	26
2.3.5. Líquidos Iónicos de tipo [X][NTf ₂]	27
2.4. Conclusiones	28
3. Modelo Implícito de Solvente: SMD	29
3.1. Marco Teórico	29
3.1.1. Aproximación Generalizada de Born	31
3.1.2. Término No-Electrostático	32
3.1.3. Descripción del Modelo Universal SMD	34
3.2. Modelo Continuo Mecánico Cuántico de Solvatación para Líquidos Iónicos.	35
3.2.1. Modelo Computacional	35
3.2.2. Resultados y Discusión	40
3.3. Aplicaciones del Modelo de Solvente Implícito	43
3.4. Conclusiones	46
4. Simulación Molecular Clásica	48
4.1. Marco Teórico	48
4.1.1. Campos de Fuerza	50
4.1.2. Condiciones de Borde Periódico	51
4.1.3. Función de Distribución Radial	52
4.2. Simulación Molecular de Solutos en Líquidos Iónicos	53
4.2.1. Metodología Computacional	53
4.2.2. Simulación Molecular de Butanol, Octano y Tolueno en Líqui- dos Iónicos	54

4.2.3. Resultados y Discusión	58
4.3. Aplicación de Simulación Molecular en Líquidos Iónicos	67
4.3.1. Diferencias de Solubilidad de C_2H_6/C_2H_4 en Líquidos Iónicos .	67
4.3.2. Diferencias en la Solvatación de <i>n</i> -Butano/ <i>i</i> -Butano en Líquidos Iónicos.	75
4.4. Conclusiones	79
5. Modelo de Contribuciones al Efecto Solvente Basado en la Estructura Electrónica	80
5.1. Marco Teórico	81
5.1.1. Contribución Electrostática	83
5.1.2. Contribución de Dispersión (C6)	84
5.1.3. Transferencia de Carga	85
5.1.4. Contribución de Interacciones Específicas	85
5.2. Modelo de Reactividad entre Solutos y Líquidos Iónicos en el Marco de la DFT	87
5.2.1. Resultados y Discusión	87
5.3. Aplicación del Modelo	95
5.4. Conclusiones	100
6. Conclusiones Generales	101
6.1. Resumen de Objetivos Logrados en la Tesis	101
6.2. Trabajos Futuros	103
A. Anexo	104
A.1. Energías libres de solvatación y transferencia en agua y líquido iónico	104

A.2. Base de Datos de Energías Libre de Solvatación y Transferencia en Líquidos Iónicos	105
A.3. Comparación de Energía Libres de Solvatación y Transferencia en Diferentes Líquidos Iónicos.	125
A.4. Simulación Molecular Clásica.	127
A.5. Modelo de Contribuciones al Efecto Solvente Basado en la Estructura Electrónica	131
B. Artículos	149

Lista de Figuras

1.1. Estructura principal de líquidos iónicos.	2
1.2. Ciclo Born–Fajans–Haber para evaluar puntos de fusión de sales binarias compuestas por un complejo iónico ($[A][X]$), a una temperatura T , desde las energías libres de red y de solvatación.	5
2.1. Ciclo termodinámico para la obtención de energías libres de solvatación.	16
2.2. Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el catión $[EMIM^+]$	23
2.3. Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el catión $[BMIM^+]$	24
2.4. Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el anión $[BF_4^-]$	25
2.5. Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el anión $[PF_6^-]$	26
2.6. Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el anión $[NTf_2^-]$	27
3.1. Estructura molecular de 3 derivados de esteroides.	44

4.1. Estructuras y simbología utilizada en el campo de fuerza y función de distribución radial para los cationes a) [EMIM ⁺]; b) [M ₃ BAm ⁺]; c) [EtOHMIM ⁺]; d) [MBPy ⁺]; y e) [HMIM ⁺].	56
4.2. Estructuras y simbología utilizada en el campo de fuerza y función de distribución radial para los aniones a) [BF ₄ ⁻]; b) [PF ₆ ⁻]; c) [OTf ⁻]; y d) [NTf ₂ ⁻].	57
4.3. Estructuras y simbología utilizada en el campo de fuerza y función de distribución radial para los solutos a) butanol; b) octano; y c) tolueno.	58
4.4. Energía de solvatación experimental para butanol, octano y tolueno en LIs.	59
4.5. Estructura molecular de LIs. a) [BMIM ⁺]; b) [C ₁ (CH ₂ C ₆ H ₂)Im ⁺]; c) [C ₁ (CH ₂ C ₆ H ₂)Im ⁺]; y d) [NTf ₂ ⁻].	68
4.6. Función de distribución espacial Etano/Etileno alrededor del catión de los LIs.	73
4.7. Gráficos de descomposición de la energía calculada por simulación molecular.	74
4.8. Estructura y simbología para a) [EMIM ⁺]; b) para n=(6,10), [HMIM ⁺] y [DMIM ⁺]; c) [NTf ₂ ⁻].	75
5.1. Potencial electrostático medido en líquido iónico [EMIM][DCA] . . .	86
5.2. Energías de solvatación experimentales para moléculas del Grupo I. .	89
5.3. Contribución electrostática para moléculas de soluto del Grupo I. . .	90
5.4. Coeficiente C ₆ de London, contribución de dispersión para moléculas de soluto del Grupo I.	92

5.5. Contribución de transferencia de carga para moléculas de soluto del Grupo I.	94
5.6. Contribución electrostática medido para moléculas de soluto del Grupo II.	96
5.7. Coeficiente C_6 de London, contribución de dispersión medido para moléculas de soluto del Grupo II.	97
5.8. Contribución de transferencia de carga medido para moléculas de soluto del Grupo II.	98
5.9. Energías de solvatación experimentales para moléculas de soluto del Grupo II.	99

Lista de Tablas

1.1. Reacción de Diels-Alder de isopreno con un dienófilo a 20°C.	4
2.1. Nombre y sigla de líquidos iónicos.	18
2.2. Propiedades físicas de LIs basados en catión 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM].	20
2.3. Energías de transferencia y solvatación de solutos en líquidos iónicos.	21
3.1. Descriptores macroscópicos de solvente para 12 líquidos iónicos. . . .	36
3.2. Parámetros de acidez y basicidad de enlace de hidrógeno de Kamlet-Taft y Abraham para solventes orgánicos.	37
3.3. Parámetros de acidez y basicidad de enlace de hidrógeno de Kamlet-Taft y Abraham para líquidos iónicos.	38
3.4. Error en las energías libres de solvatación para LIs predichas (kcal/mol).	41
3.5. Error en las energías libres de transferencia desde la fase acuosa al LIs predichas (kcal/mol).	42
3.6. Valores de $\text{Log}P_{LI/H_2O}$ para tres derivados de esteroides.	45
3.7. Error en energías libres de solvatación y transferencia calculadas utilizando diversos métodos.	47
4.1. Nombre y sigla de líquidos iónicos utilizados en la simulación computacional.	55

4.2. Energías de solvatación experimentales para butanol, octano y tolueno en diferentes LIs [kJ/mol].	57
4.3. Función de distribución radial soluto-solvente para butanol en líquido iónico.	60
4.4. Carácter de enlace de hidrógeno en líquido iónico.	61
4.5. Carácter donador de enlace de hidrógeno en líquido iónico.	62
4.6. Función de distribución radial soluto-solvente para octano en líquido iónico.	63
4.7. Formación de microdominios en celdas de simulación molecular de octano en diferentes LIs.	64
4.8. Función de distribución espacial para tolueno en líquido iónico.	65
4.9. Función de distribución radial soluto-solvente para tolueno en líquido iónico.	66
4.10. Propiedades termodinámicas de solvatación de C_2H_6 y C_2H_4 a 373K en LI.	69
4.11. Función de distribución radial soluto-solvente para C_2H_6 y C_2H_4	71
4.12. Función de distribución radial soluto-solvente para <i>n</i> -butano e <i>i</i> -butano en líquido iónico.	77
4.13. Dominio polar-apolar en celdas de <i>n</i> -butano e <i>i</i> -butano en líquido iónico.	78
5.1. Propiedades electrónicas de las moléculas de soluto del Grupo I.	88
5.2. Propiedades electrónicas del líquido iónico.	88
5.3. Energías de solvatación promedio y propiedades electrónicas de las moléculas de soluto del Grupo I.	90
5.4. Contribución de enlace de hidrógeno. Potencial Electrostático (PE).	93

5.5. Propiedades electrónicas de las moléculas de soluto del Grupo II. . . .	95
A.1. Solutos en tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][BF ₄].	105
A.2. Solutos en dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][DCA]. . .	105
A.3. Solutos en metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][MS]. . .	106
A.4. Solutos en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][NTf ₂].	106
A.5. Solutos en hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][PF ₆].	108
A.6. Solutos en tetrafluoroborato de 1-hexadecil-3-metilimidazolio, [C ₁₆ MIM][BF ₄].	110
A.7. Solutos en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,2-dimetil-3-etilimidazolio, [EM ₂ IM][NTf ₂].	111
A.8. Solutos en tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM][BF ₄].	112
A.9. Solutos en dicianamida 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM][DCA].	113
A.10. Solutos en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-etilimidazolio, [EMIM][NTf ₂].	114
A.11. Solutos en trifluorometilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM][OTf].	116
A.12. Solutos en hexafluorofosfato de 1-etanol-3-metilimidazolio, [EtOHMIM][PF ₆].	117
A.13. Solutos en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, [HMIM][NTf ₂].	118
A.14. Solutos en hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio, [HMIM][PF ₆].	120
A.15. Solutos en bis(trifluorometilsulfonil)imida de trimetilbutilamonio, [M ₃ BAm][NTf ₂].	120

A.16.Solutos en tetrafluoroborato de 4-metil-N-butilpiridinio, [MBPy][BF ₄].	122
A.17.Solutos en tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio, [OMIM][BF ₄].	123
A.18.Energías de solvatación y transferencia de solutos en Líquidos Iónicos basados en el catión [EMIM][X], en kcal/mol.	125
A.19.Energías de solvatación y transferencia de solutos en Líquidos Iónicos basados en el catión [BMIM][X], en kcal/mol.	125
A.20.Energías de solvatación y transferencia de solutos en Líquidos Iónicos basados en el catión [X][BF ₄], en kcal/mol.	126
A.21.Energías de solvatación y transferencia de solutos en Líquidos Iónicos basados en el catión [X][PF ₆], en kcal/mol.	126
A.23.Formación de microdominios en celdad de simulación de octano en diferentes LIs.	127
A.24.Función de distribución radial catión-anión del líquido iónico en pre- sencia de 8 moléculas de soluto.	128
A.25.Capacidad donora de enlace de hidrógeno para sistemas de butanol en líquido iónico.	129
A.26.Función de distribución radial soluto-solvente en presencia de <i>n</i> -butano e <i>i</i> -butano en líquido iónico.	130
A.27.Contribución de enlace de hidrógeno. Potencial Electrostático (PE). .	131
A.28.Contribución electrostática para moléculas de solutos del Grupo I en Líquidos Iónicos.	132
A.29.Coeficiente de London C6 para moléculas de solutos del Grupo I en Líquidos Iónicos.	133
A.30.Contribución de transferencia de carga (C.T.) para moléculas de so- lutos del Grupo I en Líquidos Iónicos.	134

A.31. Energías de solvatación experimental de solutos en Líquidos Iónicos [kcal/mol].	135
A.32. Contribución electrostática para moléculas de solutos del Grupo II en Líquidos Iónicos.	136
A.33. Coeficiente de London C6 para moléculas de solutos del Grupo II en Líquidos Iónicos.	137
A.34. Contribución de transferencia de carga (C.T.) para moléculas de so- lutos del Grupo II en Líquidos Iónicos.	138

RESUMEN

Dentro de la “Química Verde” los líquidos iónicos representan un esfuerzo unificado hacia el cuidado de los recursos ambientales al considerar el manejo de desechos, la eficiencia, y la razón entre costo-beneficio de una reacción o proceso químico, mediante el uso de estas nuevas tecnologías. Representando un segmento de solventes no convencionales compuestos únicamente por iones de origen orgánico e inorgánico, los cuales difieren en cuanto a propiedades y características de los solventes orgánicos de mayor uso — compuestos orgánicos volátiles, COVs — y al denominado solvente universal, el agua. Es por esta razón que se considera fundamental el estudio a fondo de las cualidades de estos solventes iónicos.

En esta tesis se realizó un estudio del efecto de líquidos iónicos como solventes de última generación. Para esto fue necesario generar mediante técnicas fisicoquímicas una base de datos de energías libres de solvatación para líquidos iónicos relativas a la energía libre de hidratación de diferentes sustratos, como una medida de energía libre de transferencia entre estos medios. La información obtenida fue utilizada para validar modelos teóricos de solvatación, y mejorar la interpretación teórica estudiando las interacciones soluto-solvente en el marco de solvente de diseño. Este estudio comprende la utilización de técnicas de Campo de Reacción: SMD, como modelo de solvente implícito; Mecánica Cuántica: Teoría de los Funcionales de la Densidad-Conceptual (DFT-Conceptual, por su sigla en inglés *Density Functional Theory*) y Dinámica Molecular Clásica. El uso de diferentes métodos computacionales ayuda a disminuir el costo computacional, sin perder la información necesaria para comprender y distinguir cuales son las principales interacciones que presentan los líquidos iónicos y como se relacionan con los diferentes sustratos.

ABSTRACT

In the Green Chemistry area, ionic liquids represent an unified effort in the environment resources caring, driving the waste products, the efficiency, and the ratio cost-benefit in a reaction or chemical process, using these clean technologies. Representing a non conventional fragment of solvents, ionic liquids are formed entirely by organic and inorganic ions, they have properties and characteristics completely different to the volatile organic compounds (VOCs), and to the denominated universal solvent, water. It is for this reason that important a depth study of the qualities of these ionic solvents.

In this work, we studied the solvent effect of the ionic liquids as new generation of solvents. It was necessary generate using physicochemical techniques a thermodynamical data-base of ionic liquids free energies of solvation relatives to hydration free energies for differents solutes, as free energies of transfer between two liquids. The obtained information was utilized to validate theoretical models of solvation, and improve the theoretical interpretation studing the solute-solvent interactions in the design-solvent framework. This study concern the utilization of technics like Reaction Field (RF): SMD, as implicit solvation model; Quantum Mechanics: Conceptual-DFT (DFT, Density Functional Theory) and Classical Molecular Dynamics. The use of these differents methods can diminish the computational cost without lost the necessary information to understand which are the main interactions that present the ionic liquids like solvents and how they interact with different substrates.

Lista de Acrónimos y Símbolos

Acrónimo Significado

DM	dinámica molecular
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
HF	Hartree-Fock
LI	líquido iónico
LJ	Lennard-Jones
PBC	<i>Periodic Boundary Conditions</i>
rdf	<i>radial distribution function</i>
s	soluto
S	solvente
SCRf	<i>Self-Consistent Reaction-Field</i>
SEP	superficie de energía potencial
SM	super-molécula
SMX	<i>Solvation Model X = 5 - 8, D</i>

Símbolo Significado

Latín

A	área de contacto
$g(r)$	función de distribución de pares
H^o	Hamiltoniano del sistema en fase gas
$LogP$	logaritmo del coeficiente de partición
m	momento dipolar
n	índice de refracción
P	presión
q	carga elemental
r_i	posición partícula i
T	temperatura
t	tiempo
U	función de energía potencial
V	volumen
$V(\Psi)$	operador de energía potencial
v_i	velocidad de partícula i

Símbolo	Significado
<i>Griego</i>	
α	constante de acidez de Kamlet-Taft
α_p	polarizabilidad
β	constante de basicidad de Kamlet-Taft
γ	tensión superficial
ϵ_r	constante dieléctrica
ϵ_0	constante dieléctrica en el vacío
ϵ_{HOMO}	energía del último orbital molecular ocupado
ϵ_{LUMO}	energía del primer orbital molecular desocupado
η	dureza global
μ	potencial químico
μ_{elec}	potencial químico electrónico
ρ	densidad
$\Sigma\alpha_2^H$	constante de acidez de Abraham
$\Sigma\beta_2^H$	constante de basicidad de Abraham
σ	parámetro de LJ
ϕ	fracción de átomos diferentes al H que son carbonos aromáticos
ψ	fracción de átomos diferentes al H que son átomos electronegativos
Ψ	función de onda

Capítulo 1

Introducción

1.1. Líquidos Iónicos: Estado Actual

Cuando hablamos de solventes resulta difícil imaginar que éstos puedan estar constituidos por especies cargadas. Es desde este punto que surge un gran interés por los líquidos iónicos (LIs) como solventes de última generación, y son planteadas día a día muchas interrogantes con respecto a sus propiedades, en especial cuando actúan como medios de reacción. Estas sales no son tan nuevas como parecen, en 1914 fueron descritas sales de nitrato de etilamonio ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) por Walden, las cuales presentan un punto de fusión de 12°C [1, 2]. Los LIs son también conocidos como sales fundidas — *Molten Salts* —, líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs, de su sigla en inglés “*Room Temperature Ionic Liquids*”), líquidos iónicos no acuosos, etc [3]. Una de las características más relevantes es que están compuestos por cationes de origen orgánico, como por ejemplo imidazolio (Im^+), piridinio (Py^+), N-alquilamonio (R_4N^+), entre otros, y presentan aniones de origen inorgánico como el tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), trifluoroacetato (CH_3COO^-), halogenuros, etc. (ver Figura 1.1). La gran variedad de iones existentes permite generar un vasto número de nuevos solventes — 10^{18} combinaciones posibles —, los

cuales presentan diferencias estructurales y en el tipo de interacciones inter-iónicas (solvente-solvente) de modo que resulta imposible sistematizar incluso una fracción de ellos. Por esta razón es de gran utilidad poder estudiar lo que genéricamente se denomina efecto de solvente referido principalmente a las interacciones de tipo soluto-solvente [4].

Entre las propiedades más atractivas de los LIs están sus bajos puntos de fusión, los cuales son menores a 100°C, por definición. Esto se debe a que las fuerzas de empaquetamiento se ven debilitadas a causa de sus voluminosos y asimétricos iones [5]. El hecho de poder utilizar estas sales a temperaturas adecuadas — cercanas a la temperatura ambiente — en el laboratorio, sin provocar la descomposición de los sustratos, los convierte en medios de reacción altamente convenientes. Este aspecto sumado al hecho de que muchos de ellos presentan propiedades catalíticas, enfatiza su uso como medios de reacción de primera elección. Además presentan bajas presiones de vapor, lo cual da condiciones adecuadas para experimentalistas, pues evitan el peligro de intoxicación por inhalación [5].

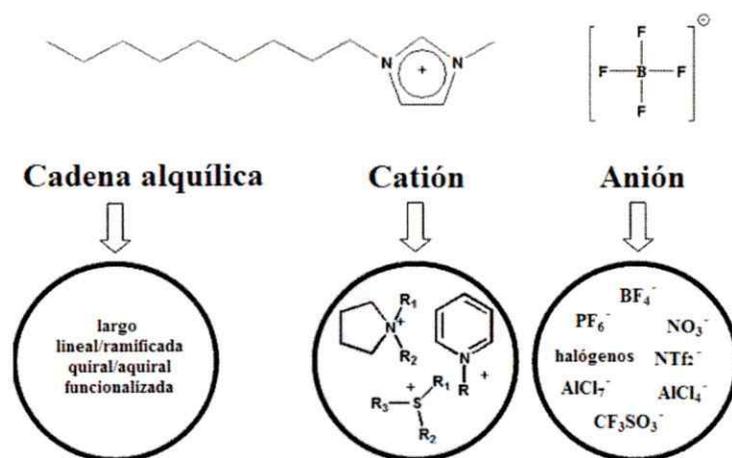


Figura 1.1: Estructura principal de líquidos iónicos.

Otras características importantes son que estos solventes no son inflamables, son altamente reciclables, son estables térmicamente, lo que evita en muchos casos que interfieran con la reacción en estudio, siendo estas unas de las tantas razones por las que son considerados "Solventes Verdes". También es sabido que el punto de fusión y la viscosidad dependen del tipo de anión que constituye el LI, siendo el catión de menor influencia [2,6]. Sin embargo, es el factor diseño — derivado de la gran variedad de iones existentes — sumado a sus propiedades lo que ha llevado a considerar a los LIs como potenciales sustitutos de solventes orgánicos convencionales.

Una de las reacciones más estudiadas en LIs es la reacción de cicloadición [4 + 2] Diels-Alder, donde se considera que la polaridad del solvente genera una estabilización del complejo activado endo favorecido [7–10]. Estudios recientes atribuyen interacciones solvofóbicas que generan "presión interna" y promueven la asociación de los reactivos en la "cavidad del solvente" que junto con la gran cantidad de enlaces de hidrógeno tienen un efecto favorable durante la reacción [8]. Solventes iónicos basados en el catión piridinio han sido estudiados en este tipo de reacciones donde se ha variado el tipo de anión que compone al LI. Como resultado se observa al comparar LIs y solventes orgánicos: *i*) un incremento en la velocidad de reacción (disminución considerable de los tiempos de reacción), *ii*) aumento en la selectividad y *iii*) mejora en los rendimientos obtenidos para las reacciones realizadas en solventes iónicos, como se puede apreciar en la Tabla 1.1 [11,12].

Otro ejemplo de reacciones estudiadas en estos medios son la reacción de Heck [15–17], condensación aldólica [18], la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura [19], la reacción de Stille [20], Friedel-Craft [21–24], Hidrogenación Pd/LIs [25] y Oxidación de catecoles y benzofenonas [26,27], obteniendo generalmente mejoras en los rendimientos y tiempos de reacción.

Tabla 1.1: Reacción de Diels-Alder de isopreno con un dienófilo a 20°C [11].

Entry	Solvent	Dienophile	Time (h)	Yield ^a (%)	Selectivity ^a (‘para like’:‘meta like’)
1	CH ₂ Cl ₂	Acrylonitrile, 2	72	12	64 : 36
2 ^b	Phosphonium tosylates	Acrylonitrile, 2	24	38	69 : 31 ^b
3	[EtPy][CF ₃ COO]	Acrylonitrile, 2	2(24)	90(97)	89 : 11 ^b (75 : 25)
4	[EtPy][CF ₃ COO]	Acrylonitrile, 2	72	99	75 : 25
5	[EtPy][BF ₄]	Acrylonitrile, 2	2(24)	42(64)	84 : 16 ^b (66 : 34)
6	[EtPy][BF ₄]	Acrylonitrile, 2	72	83	58 : 42
7	CH ₂ Cl ₂	Acrylic acid, 3	72	27	70 : 30
8 ^d	Borane-THF+CH ₂ Cl ₂	Acrylic acid, 3	30	75	—
9	[EtPy][CF ₃ COO]	Acrylic acid, 3	2(24)	97(98)	95 : 5 ^b (85 : 15)
10	[EtPy][CF ₃ COO]	Acrylic acid, 3	72	98	80 : 20
11	[EtPy][BF ₄]	Acrylic acid, 3	2(24)	32(50)	82 : 18 ^b (65 : 35)
12	[EtPy][BF ₄]	Acrylic acid, 3	72	55	62 : 38
13	CH ₂ Cl ₂	Methacrylic acid, 4	72	5	58 : 42
14 ^e	Borane-THF+CH ₂ Cl ₂	Methacrylic acid, 4	68	66	—
15	[EtPy][CF ₃ COO]	Methacrylic acid, 4	2(24)	55(64)	62 : 38(54 : 46)
16	[EtPy][CF ₃ COO]	Methacrylic acid, 4	72	67	1 : 1 ^b
17	[EtPy][BF ₄]	Methacrylic acid, 4	24	18	66 : 34
18	[EtPy][BF ₄]	Methacrylic acid, 4	72	22	55 : 45 ^b

^a Determined by GC; ^b Ratio determined by ¹H NMR; ^c Ref [13], 80°C; ^d Ref [14], 0°C; ^e Ref [14].

A pesar del gran número de reacciones realizadas en estos medios, llama la atención la ausencia de una descripción detallada del proceso en términos mecanísticos. Este es un problema abierto actualmente, y es precisamente en esa dirección que este trabajo pretende aportar, ya que al tener acceso a una descripción detallada de las interacciones soluto-solvente, se puede conocer un poco más acerca de cómo estos solventes afectan una reacción química.

Desde el punto de vista teórico, varios intentos por estimar las energías libres de solvatación en LIs han sido reportado. Malvaldi y colaboradores [10, 28] han desarrollado el modelo KS-DFT/3D-RISM-KH, el cual resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham introduciendo un potencial de campo de reacción que se define como la derivada de la energía libre de solvatación respecto de la densidad electrónica. Sin embargo, la expresión para la energía libre de solvatación no es analítica sino que

se obtiene a partir de expresiones derivadas de la mecánica estadística en términos de la función de distribución radial, de modo que puede ser catalogado como un método híbrido (*vide infra*). En el 2006 Krossing y colaboradores, en un intento por explicar los bajos puntos de fusión de los LIs por medio de un ciclo termodinámico Born-Fajans-Haber (Figura 1.2), donde consideran el cambio de energía libre de solvatación (ΔG_{solv}) como una aproximación del cambio asociado con la formación de la sal fundida desde sus componentes (iones) en fase gas. En este caso los valores de energías libres son de auto-solvatación de los mismos iones que componen el LI, obtenidos usando un modelo de dieléctrico continuo. Esta aproximación no es del todo satisfactoria, debido a que se asume que las interacciones entre los iones son débiles, solamente considerando la débil coordinación que presentan estos solventes y que el tiempo de vida del par iónico es muy corto. El modelo se basa en datos de espectroscopía dieléctrica en la que se muestra que no existe evidencia del par iónico de un catión imidazolio con el anión bis(trifluorometilsulfonato)imida $[\text{NTf}_2^-]$ en una escala de los pico a nanosegundos [4, 29, 30].

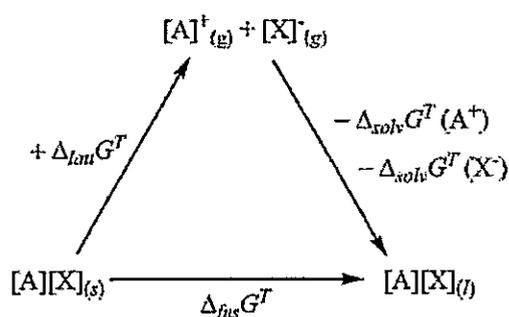


Figura 1.2: Ciclo Born-Fajans-Haber para evaluar puntos de fusión de sales binarias compuestas por un complejo iónico ($[A][X]$), a una temperatura T , desde las energías libres de red y de solvatación [4].

De acuerdo a la Figura 1.2, la energía libre de solvatación corresponde a la solvatación de las componentes del líquido iónico en el mismo LI, dato que a pesar de ser muy útil para el estudio de propiedades físicas de estos materiales, no presta mucha utilidad para el estudio de reactividad química o de su interacción con otros compuestos. Es en este aspecto que la propuesta de esta tesis es clave, pues precisamente ésta es la información que resulta necesaria para el estudio de esta nueva generación de solventes. Puesto que con esta información — energías libres de solvatación de especies orgánicas en líquidos iónicos — es posible validar el conjunto de modelos teóricos de efecto solvente.

1.2. Métodos Utilizados en el Estudio del Efecto Solvente.

Existen una gran variedad de modelos teóricos y aproximaciones que nos permiten el estudio del efecto solvente, en este trabajo se considerarán los más relevantes y de mayor uso en este campo, para el estudio de líquidos iónicos. Estos modelos pueden ser clasificados considerando la forma en que son descritas las moléculas de soluto y solvente.

1.2.1. Métodos Cuánticos

Estos métodos se caracterizan por dar un tratamiento cuántico, tanto al soluto como al solvente, describiéndolos con sus respectivas funciones de onda (Ψ), mediante una solución variacional del sistema completo. La ventaja de utilizar estos métodos radica, en que los resultados son más precisos a nivel de estructura electrónica, pero se obtienen acompañados de un alto costo computacional, por lo cual muchas veces es necesario simplificar el sistema, como es el caso del método de super-molécula (SM) o clúster [31].

Super-Molécula:

En este método se considera por lo general sólo una molécula de soluto y se reduce considerablemente el número de moléculas de solvente, siendo la intuición química fundamental para la elección del número de moléculas de solvente que deben ser consideradas para obtener una representación realista del sistema. Ya que, para que este método sea confiable es necesario que las moléculas de solvente esten dispuestas alrededor del soluto de tal forma que su posición y orientación favorezca el fenómeno de solvatación, provocando una mayor separación de carga en éste o con la formación

de interacciones específicas que estabilicen al sistema. El principal problema de este método es precisamente el número de moléculas de solvente, ya que desprecia el factor entrópico y el número de configuraciones posibles del sistema, además de ser un sistema completamente estático. La aplicación del modelo de super-molécula a LIs, no resulta tan apropiada debido a la naturaleza de las interacciones de largo alcance de estos solventes con el soluto y al costo computacional que implica modelar estas sales. Esto se debe a que un LI no es un par iónico representable por una sola molécula.

Dinámicas Cuánticas:

Sin duda es uno de los métodos más complejos y de mayor costo computacional, entre ellos podemos destacar la dinámica molecular Car-Parinello [32] que es una combinación eficiente entre la descripción cuántica para la dinámica del electrón y clásica del núcleo. La separación de estas dinámicas puede ser posible, debido a la diferencia de masa y con esto la diferencia en escala de tiempo de sus dinámicas, lo que se conoce como aproximación adiabática. Basados en esta aproximación, se puede a su vez separar el operador de energía: para el electrón se tiene un potencial externo debido a la configuración nuclear y por otra parte, un potencial efectivo para los núcleos, debido a la distribución electrónica que depende del estado electrónico del sistema (fundamental o excitado). Este método combina los aspectos dinámicos y cuánticos del sistema, siendo considerada como una de las mejores herramientas para el estudio de reacciones químicas en solución. El uso de estas dinámicas está limitado por su complejidad, tiempos de cálculo y costo computacional. En el ámbito de las dinámicas cuánticas, se ha estudiado la interacción de enlaces de hidrógeno de líquidos iónicos basados en el catión imidazolio [33]; de modo que la validación de este

método resulta también una buena alternativa para estudiar solutos más complejos.

1.2.2. Métodos Clásicos

A diferencia de los métodos cuánticos, en este caso soluto y solvente son representados clásicamente [34]. La ventaja de utilizar estos métodos es que se puede tratar un gran número de moléculas y se puede obtener información estructural y termodinámica del sistema, la principal desventaja es que no es posible realizar estudios de reacciones químicas, ya que no se puede describir la formación o ruptura de enlaces que acompaña los cambios en la estructura electrónica a lo largo de la coordenada de reacción.

Simulación Molecular Clásica:

Este método representa las moléculas de soluto y de solvente como un conjunto de partículas interactuantes, por medio de campos de fuerza (*Force Fields*) los cuales resuelven el problema cuántico sustituyéndolo por uno clásico, por lo general, mediante el uso de 4 energías potenciales: *stretching* para enlaces covalentes, *bending* de ángulos de valencia y de torsión alrededor de ángulos dihedros, e interacciones no enlazantes. Donde las interacciones no enlazantes representan las interacciones entre átomos de la misma molécula — que se encuentran separados por más de tres enlaces — y la interacción entre dos moléculas diferentes, para representar interacciones de dispersión-repulsión y de tipo electrostático (potenciales de pares, *Lennard-Jones* y potencial de Coulomb) [35,36].

1.2.3. Métodos Híbridos

Por último tenemos los métodos híbridos o mixtos, los cuales son la combinación de los dos anteriores. En estos métodos la atención se centra principalmente en

obtener una buena descripción del soluto, que puede ser representado por métodos cuánticos, calculando su función de onda. De esta forma se puede observar como éste se ve afectado por las moléculas de solvente que lo rodean. Las moléculas de solvente pueden ser representadas de diferentes formas, a saber, mediante un dieléctrico continuo, de forma clásica o bien tomando una fracción de moléculas de solventes y representar una parte de forma cuántica y al resto clásicamente, a modo de perturbación utilizando un "Hamiltoniano efectivo".

Métodos Discretos:

Se representa sólo una fracción del sistema cuánticamente y el resto de forma clásica. Este método considera un gran número de moléculas de solvente. Estos sistemas pueden ser estudiados por técnicas de simulación Monte Carlo o de dinámica molecular, y son conocidos generalmente por la siglas QM/MM (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*). Este método híbrido ha sido hasta el momento una de las herramienta más utilizada para el tratamiento de reacciones en líquidos iónicos, como podemos apreciar en los reportes de Jorgensen y colaboradores [9].

Modelo Continuo:

En este caso se representa cuánticamente al soluto, pero en cambio el solvente es representado mediante un dieléctrico continuo, que no presenta estructura interna a diferencia de los otros métodos [37]. Los más utilizados son SCRF (*Self-Consistent Reaction Field*) [38], PCM (*Polarizable Continuum Model*) [39] y el denominado modelo universal de solvente (SMD) [40, 41]. Este modelo a diferencia de PCM utiliza una serie de descriptores únicos y basados en una función que utiliza parámetros macroscópicos del solvente, a parte de su constante dieléctrica. Estos parámetros son el índice de refracción, tensión superficial y parámetros de acidez y basicidad. Con

estos parámetros es posible estimar energías de solvatación considerando las interacciones soluto-solvente. El modelo separa las contribuciones electrostáticas (largo alcance) — mediante un tratamiento de campo de reacción auto-consistente (SCRFF), usando la fórmula generalizada de Born (para cargas parciales) — y no-electrostáticas del solvente en la primera esfera de solvatación. La cavidad generada por el solvente está determinada por superposición de los centros nucleares esféricos (radio intrínseco de Coulomb). Actualmente este modelo ha sido probado en solventes iónicos, en el marco de esta tesis (*Quantum Mechanical Continuum Solvation Models for Ionic Liquids*) [42]. Comprobando la validez del modelo de solvatación en el campo de los LIs siendo un aporte e innovación para el tratamiento teóricos de estos solventes.

Como podemos ver cualquier modelo de representación de efectos de solvente sólo es útil si se tiene un conjunto de datos experimentales que lo validen. Por lo tanto la comparación entre los modelos de solvatación descritos carece de sentido en ausencia de datos experimentales referentes al proceso de solvatación. A la fecha, los distintos modelos teóricos han utilizado datos cinéticos realizados en condiciones uniformes, pero la comparación con las constantes de velocidad es muy compleja. Basta representar esta constante con el modelo de Arrhenius para comprender que es necesario introducir conceptos estadísticos de teoría de colisiones, entropías y calores de activación para comprender su complejidad.

Nuestra propuesta es generar datos termodinámicos de energías libres de solvatación como referencia para evaluar el desempeño de los diferentes modelos teóricos. El modelo experimental para la obtención de estas energías libres de solvatación emplea la energía libre de transferencia de un soluto desde la fase acuosa a la fase LI, debido a que los datos experimentales de energías de solvatación en agua son abundantes en la literatura.

1.3. Objetivos de este Trabajo

Objetivos Generales

Basados en los problemas abiertos descritos anteriormente, planteamos los siguientes objetivos generales (OG).

OG1 : Obtención de energías libres de solvatación de una amplia variedad de solutos, con estos generar un conjunto de datos experimentales para la validación, aplicación y posterior adaptación de los modelos de campo de reacción y de dinámica molecular, para la representación del efecto de solvente en ambientes de Líquidos Iónicos.

OG2 : Utilizar la base de datos generada en OG1 para validar modelos teóricos que incorporen diferentes contribuciones a la energía de solvatación. En este punto, se considera el uso y optimización de métodos cuánticos y clásicos en el tratamiento del efecto solvente. Se espera con estos modelos reducir drásticamente el costo computacional del cálculo de propiedades de solvatación.

OG3 : Estudio teórico de la estabilidad de solutos en Líquidos Iónicos, para describir las interacciones de corto y largo alcance que influyan en la estructura y mecanismos de solvatación, donde éstos están presentes.

Hipótesis

Es posible medir de forma experimental energías libres de solvatación en Líquidos Iónicos, utilizando el concepto de energías libres de transferencia entre dos medios líquidos. Estas energías libres se pueden medir directamente del paso de un soluto desde una fase a otra. Con estos resultados experimentales, se espera tener un punto de comparación para ver la factibilidad de predecir mediante cálculos cuánticos y clásicos del sistema, todos los efectos que contribuyen al fenómeno de solvatación. Estos modelos pueden ser utilizados para mejorar la representación teórica, con un nuevo modelo que incorpore todas las interacciones presentes en la gran variedad de Líquidos Iónicos existentes, de un modo menos costoso y más eficiente, y que pueda ser aplicado al estudio del efecto solvente.



Objetivos Específicos

Para probar esta hipótesis se proponen los siguiente Objetivos Específicos (OE).

OE1 : Mediante coeficientes de reparto de soluto entre dos fases inmiscible se estimarán energías libres de transferencia relativas al agua, para obtener energías libre de solvatación de los solutos en diferentes Líquidos Iónicos.

OE2 : Realizar cálculos de superficies de energía potencial (SEP) y propiedades electrónicas utilizando diferentes modelos de solvente (principalmente SMD y dinámicas moleculares), para evaluar la estabilización de sustratos en diferentes Líquidos Iónicos y validar los distintos modelos teóricos de solvatación.

OE3 : Establecer las contribuciones al efecto solvente de las diferentes combinaciones de iones, en la solvatación de un número arbitrario de sustratos incorporando interacciones específicas y de largo alcance.

Capítulo 2

Energías Experimentales de Solvatación

La información experimental relevante para el estudio del efecto solvente de líquidos iónicos, consiste en medidas de coeficientes de partición correspondientes a energías libres de transferencias entre una fase de LI y un solvente de referencia para diferentes solutos. En este trabajo se obtuvieron 593 energías libres de transferencia desde la fase acuosa a 17 diferentes LIs (Tabla 2.1). Para 486 de las 593 energías, las energías libres de hidratación han sido estimadas experimentalmente y reportadas en la literatura, obteniendo como resultado 486 energías de solvatación en LI.

2.1. Marco Teórico

Una de las técnicas utilizadas para medir ΔG_{solv} es mediante el uso de celdas de transporte basados en potenciales químicos (μ) como gradiente de transporte material con su respectiva componente eléctrica para determinar energías de transferencia entre dos medios. Estas energías se relacionan directamente con energías libres de solvatación, de acuerdo al siguiente ciclo termodinámico (Figura 2.1),

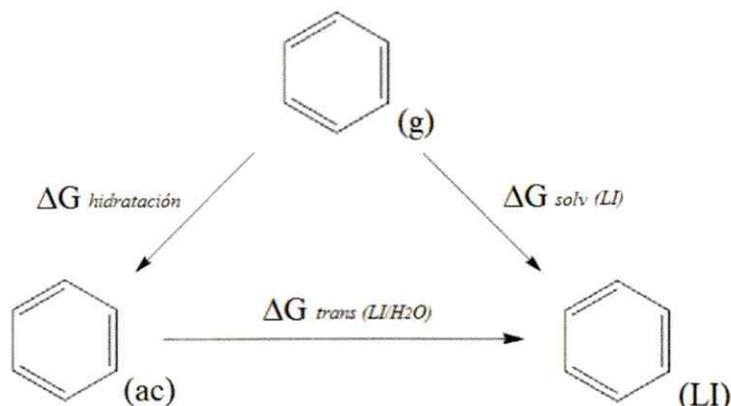


Figura 2.1: Ciclo termodinámico para la obtención de energías libres de solvatación.

La expresión general para la energía de solvatación esta dada por:

$$\Delta G_{trans} = \Delta G_{\mu} + \Delta G_{elec} \quad (2.1)$$

donde,

$$\Delta G_{\mu} = -RT \ln \left(\frac{C_{LI}}{C_S} \right) = -2.303 RT \text{Log} P_{LI/S} \quad (2.2)$$

En la ecuación 2.2, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura en Kelvin, y $P_{LI/S}$ es el coeficiente de partición o reparto, medido como la concentración del soluto en el LI (C_{LI}) dividido por la concentración en el solvente convencional (C_S) [43]. Esta componente describe el transporte material del soluto entre las dos fases. Esta ecuación es una aproximación en la que se reemplaza la actividad del soluto en ambas fases por sus respectivas concentraciones en el límite de una solución infinitamente diluida. El segundo términos del lado izquierdo de la ecuación 2.1 describe la contribución eléctrica a la energía libre de transferencia para iones —

cuyo origen es la conductividad iónica entre las dos celdas — que está dada por:

$$\Delta G_{el} = ZF\Delta V \quad (2.3)$$

Donde Z es la carga del ión; F es la constante de Faraday y ΔV es la variación del potencial eléctrico generado por la difusión iónica. De este modo, la energía de transferencia queda expresada como,

$$\Delta G_{trans} = -RTL \ln \left(\frac{C_{LI}}{C_S} \right) + ZF\Delta V \quad (2.4)$$

La energía libre de solvatación para solutos neutros será obtenida mediante las ecuaciones 2.1-2.4 (ver ecuación 2.5).

$$\Delta G_{solv,LI}^o = -2.303RT \log P_{LI/S} + \Delta G_{solv,S}^o \quad (2.5)$$

Donde $\Delta G_{solv,X}^o$ es la energía libre de solvatación en el estado estándar a concentración $1 M$ del soluto disuelto en el LI ($X = LI$) u otro solvente convencional ($X = S$).

2.2. Metodología Experimental

En la Tabla 2.1 se encuentran los LIs — Nombres y siglas, que serán utilizados en esta tesis — para los cuales se obtuvieron las energías libres de transferencia y solvatación experimentales. Esta base de datos cuenta con 17 líquidos iónicos diferentes, producto de la combinación de 9 cationes que presentan tres estructuras básicas diferentes: Imizadolio (IM^+), Piridinio (Py^+) y Amonio (Am^+), y 6 diferentes aniones.

Tabla 2.1: Nombre y sigla de líquidos iónicos.

Líquido Iónico	Nombre
[BMIM][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio
[BMIM][DCA]	Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio
[BMIM][MS]	Metilsufato de 1-butil-3-metilimidazolio
[BMIM][NTf ₂]	bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio
[BMIM][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[C ₁₆ MIM][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-hexadecil-3-metilimidazolio
[EMIM][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio
[EMIM][DCA]	Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio
[EMIM][NTf ₂]	bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio
[EMIM][OTf]	Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio
[EM ₂ IM][NTf ₂]	bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio
[EtOHMIM][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-etanol-3-metilimidazolio
[HMIM][NTf ₂]	bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio
[HMIM][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio
[M ₃ BAm][NTf ₂]	bis(trifluorometanosulfonil)imida de N,N,N-trimetil-N-butil amonio
[MBPy][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-metil-N-butilpiridinio
[OMIM][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio

Esta base de datos cuenta con información termodinámica para una amplia variedad de solutos, los cuales fueron obtenidos de la literatura mediante coeficientes de partición. De los 17 LIs presentes en la Tabla 2.1, sólo 4 de ellos fueron estudiados experimentalmente en este trabajo, estos son el [BMIM][BF₄], [BMIM][DCA], [BMIM][MS], y [BMIM][PF₆]. Los experimentos fueron realizados en el laboratorio de Físicoquímica de la Pontificia Universidad Católica de Chile, bajo la supervisión

del Profesor José Santos (miembro del Centro Interdisciplinario de Líquidos Iónicos, CILIS). Toda la información relativa a energías libres de solvatación y de transferencia se encuentra incluida en el *Anexo*.

Equipos

Los espectros de UV-visible fueron obtenidos con un Espectrofotómetro UV-Vis Hewlett-Packard modelo HP 8453, acoplado a un computador provisto del software cinético HP Chemstation.

Sustratos y Solventes Iónicos

Todos los reactivos empleados fueron de grado p.a. Los solventes utilizados en las mediciones fueron escogidos principalmente por su baja viscosidades y bajos puntos de fusión (ver Tabla 2.2). Estos líquidos iónicos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich Chemie (Stenheim Germany): 1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (97%); 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (97%); 1-Butil-3-metilimidazolio metilsulfato (97%) y 1-Butil-3-metilimidazolio dicianamida (97%). El n-heptano (99%) utilizado como solvente fue adquirido en Merck. Los sustratos utilizados como solutos fueron adquiridas de Sigma-Aldrich: Benzaldehído (reagent plus 99%); 4-Clorotolueno (98%); Hidroquinona (99%); 1,4-Naftoquinona (97%); 2,3-Dicloro-1,4-naftoquinona (98%); Metilhidroquinona (99%) y 2,4-Dinitrofenol (97.0%) y 1-Metilimidazol (99%) fue adquirido en Merck.

Determinación de LogP

Para estimar los coeficientes de reparto fue necesario tener una mezcla bifásica de líquidos iónico y una solución acuosa — o de n-heptano dependiendo de la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica del soluto — de $10^{-3} M$ aproximadamente, preparadas para

Tabla 2.2: Propiedades físicas de LIs basados en catión 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]. Fuente: Sigma Aldrich.

Líquido Iónico	Viscosidad [mmS]	Punto de fusión [°C]	Miscibilidad con agua
[BMIM][BF ₄]	233	-71	Si
[BMIM][DCA]	37	-6	Si
[BMIM][MS]	350	25	Si
[BMIM][PF ₆]	312	11	No

los distintos solutos. Estas soluciones de concentración $10^{-3}M$ se prepararon tomando alícuotas de soluciones preparadas en la fase acuosa — o en n-heptano — de $5 \mu L$, las cuales fueron disueltas en 2.0 mL de agua — o n-heptano — en celdas de cuarzo para conseguir la concentración indicada. La concentración final del soluto a 298K fue determinada utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Hewlett-Packard modelo HP 8453, luego de 24-48 horas bajo agitación constante. Cada experimento fue realizado al menos por triplicado.

2.2.1. Determinación de Energías de Transferencias

Hechas las soluciones de concentración conocida, se generó una curva de calibración para cada uno de los solutos. Posteriormente y mediante espectroscopía UV-vis se determinó la concentración de diferentes disoluciones del soluto, para luego identificar la concentración final del soluto en la fase acuosa — u orgánica en el caso del n-heptano — utilizando la ley de Lambert Beer. Compuestos hidrofílicos fueron disueltos solamente en agua y puestos en contacto en [BMIM][PF₆]. En el caso de compuestos hidrofóbicos, se prepararon soluciones de n-heptano que fueron puestas en contacto con los LIs y por otro lado con la fase acuosa. Obteniéndose valores de coeficientes de partición heptano/líquido iónico ($LogP_{LI/hept}$) y agua/heptano

($\text{Log}P_{\text{hept}/\text{H}_2\text{O}}$), respectivamente. Para obtener los coeficientes de reparto que se relacionan con energías de transferencia relativas al agua ($\Delta G_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$) fue necesario utilizar la siguiente ecuación,

$$\text{Log}P_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}} = \text{Log}P_{\text{LI}/\text{hept}} + \text{Log}P_{\text{hept}/\text{H}_2\text{O}} \quad (2.6)$$

En la Tabla 2.3 presentamos las energías de transferencia obtenidas experimentalmente en este trabajo. El resto de las energías de solvatación fueron obtenidas utilizando la ecuación 2.5, a partir de $P_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$, $\text{Log}P_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ (ref. [6, 44-49], Anexo) y de energías de hidratación de los solutos (ref. [50-54], Anexo) disponibles en la literatura.

Tabla 2.3: Energías de transferencia y solvatación de solutos en líquidos iónicos.

Soluto	Anión	$\text{Log}P_{\text{hept}/\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Log}P_{\text{LI}/\text{hept}}$	$\text{Log}P_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta G_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ [kcal/mol]
Hidroquinona	[PF ₆ ⁻]	—	—	0.21	-1.20	-0.29
Benzaldehído	[MS ⁻]	-0.73	1.49	0.76	-4.32	-1.03
Benzaldehído	[BF ₄ ⁻]	-0.73	1.51	0.78	-4.45	-1.06
Benzaldehído	[PF ₆ ⁻]	-0.73	1.60	0.87	-4.97	-1.19
<i>p</i> -clorotolueno	[MS ⁻]	-1.11	1.52	0.41	-2.37	-0.57
<i>p</i> -clorotolueno	[BF ₄ ⁻]	-1.11	1.28	0.17	-0.98	-0.23
<i>p</i> -clorotolueno	[PF ₆ ⁻]	-1.11	1.55	0.44	-2.52	-0.60
1-metilimidazol	[MS ⁻]	-1.72	-0.50	-2.22	12.67	3.03
1-metilimidazol	[BF ₄ ⁻]	-1.72	0.68	-1.04	5.94	1.42
1-metilimidazol	[DCA ⁻]	-1.72	0.32	-1.40	7.99	1.91
1-metilimidazol	[PF ₆ ⁻]	-1.72	1.01	-0.71	4.05	0.97
Naftoquinona	[MS ⁻]	-3.88	4.04	0.16	-0.91	-0.22
Naftoquinona	[DCA ⁻]	-3.88	3.63	-0.25	1.43	0.34
Naftoquinona	[PF ₆ ⁻]	-3.88	4.70	0.82	-4.68	-1.12
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	[MS ⁻]	-3.62	3.69	0.07	-0.4	-0.10
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	[DCA ⁻]	-3.62	3.62	0.00	0.00	0.00
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	[PF ₆ ⁻]	-3.62	3.62	0.00	0.00	0.00
Benzoquinona	[MS ⁻]	-10.16	10.11	-0.05	0.29	0.07
Benzoquinona	[DCA ⁻]	-10.16	9.93	-0.23	1.31	0.31
Benzoquinona	[PF ₆ ⁻]	-10.16	10.46	0.30	-1.71	-0.41
Metilhidroquinona	[PF ₆ ⁻]	—	—	2.13	-12.16	-2.91
2,4-dinitrofenol	[PF ₆ ⁻]	—	—	1.31	-7.48	-1.79

* $\Delta G_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ representa la energía libre de transferencia desde la fase acuosa (H_2O) a la del líquido iónico (LI).

2.3. Comparación de Energías Libres de Solvatación y Transferencia de Diferentes Solutos en Líquidos Iónicos.

Utilizando las energías libres de solvatación y transferencia obtenidas y presentadas en la sección anterior — y *Anexo* —, se estudiaron las tendencias generales que presentan diferentes grupos funcionales como: alcoholes, alcanos y aromáticos, en líquidos iónicos. El propósito de esta sección es observar el comportamiento de los diferentes solutos y la influencia de cationes y aniones que conforman los LIs. En las secciones 2.3.1.–2.3.5. se comparan las energías libres de solvatación y de transferencia desde la fase acuosa de solutos en LIs fijando uno de sus constituyentes (catión o anión). En estos gráficos es posible ver tendencias generales, por ejemplo, las energías de solvatación y transferencia son negativas para alcoholes, alcanos y aromáticos — la solvatación de estos solutos es espontánea y favorable en líquido iónico — excepto para alcoholes pequeños donde las energías de transferencia favorecen la fase acuosa, pero al aumentar el largo de la cadena alquílica o el número de sustituyentes se favorece la solvatación en LI y la transferencia desde la fase acuosa.

2.3.1. Líquidos Iónicos de tipo [EMIM][X]

En líquidos iónicos basados en el catión [EMIM⁺] se observa que al aumentar el largo de la cadena alquílica, la diferencia en las energías de solvatación y transferencia se acentúa en alcanos. Los solutos son favorablemente solvatados en [EMIM][OTf]. En el caso de alcoholes, se obtienen valores de energía similares para los aniones [DCA⁻] y [OTf⁻]. Mientras que para alcanos se obtienen valores de energía similares para los aniones [NTf₂⁻] y [OTf⁻].

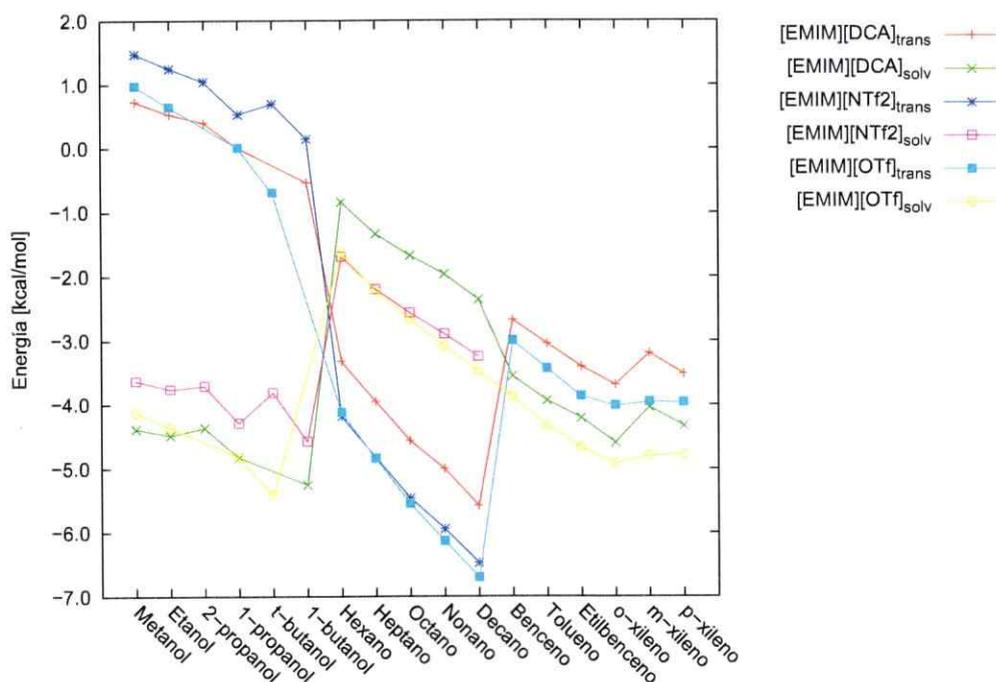


Figura 2.2: Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el catión [EMIM⁺].

2.3.2. Líquidos Iónicos de tipo [BMIM][X]

En líquidos iónicos basados en el catión [BMIM⁺] se observa que los solutos son favorablemente solvatados en [BMIM][NTf₂]. Para alcoholes y aromáticos se obtienen valores de energía similares para los aniones [PF₆⁻] y [NTf₂⁻]. En cambio para alcanos se observa una preferencia por el anión [NTf₂⁻].

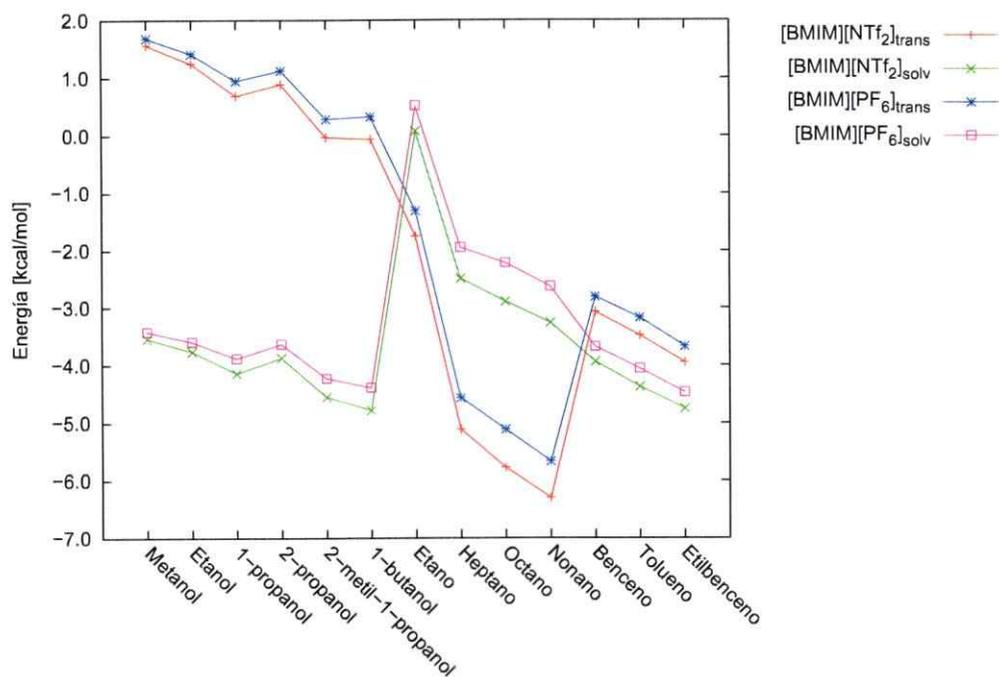


Figura 2.3: Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el catión [BMIM⁺].

2.3.3. Líquidos Iónicos de tipo $[X][BF_4]$

En líquidos iónicos basados en el anión $[BF_4^-]$ al igual que en los LIs anteriormente mostrados se observa que al aumentar el largo de la cadena alquílica se favorece la solvatación, y que esta diferencia se acentúa en alcanos. No se observa diferencia en las energías de alcoholes y aromáticos, al contrario que para alcanos donde se observa que son favorablemente solvatados en $[C_{16}MIM^+]$ que en $[OMIM^+]$ o $[MBPy^+]$, esto debido al largo de la cadena alquílica del catión .

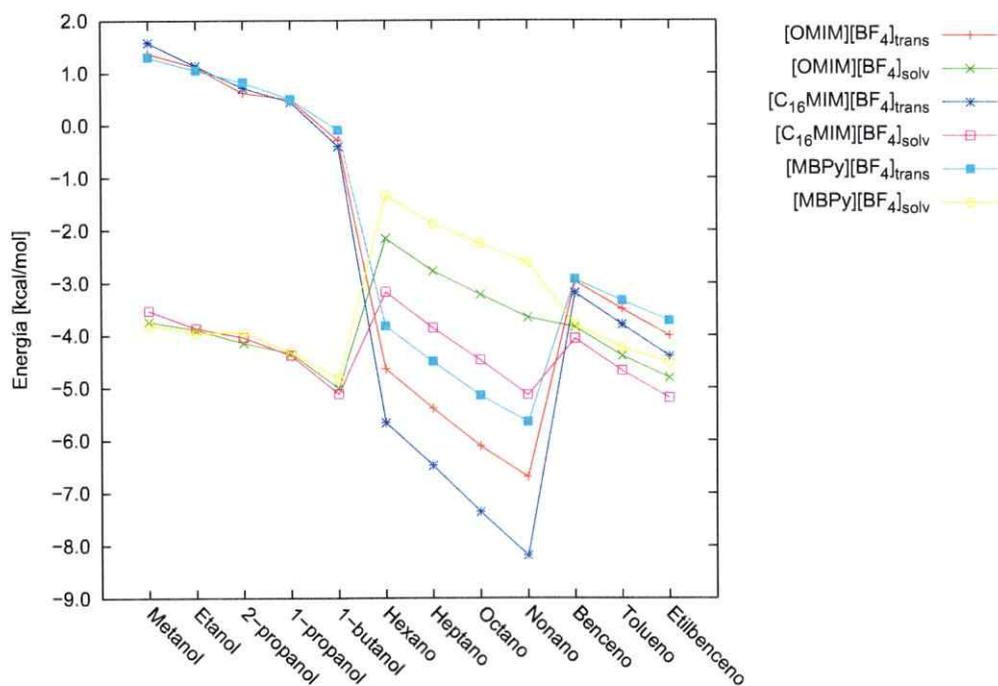


Figura 2.4: Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el anión $[BF_4^-]$.

2.3.4. Líquidos Iónicos de tipo $[X][PF_6]$

En líquidos iónicos basados en el anión $[PF_6^-]$, podemos ver que los alcoholes presentan valores de energía similares para los cationes $[BMIM^+]$ y $[EtOHMIM^+]$. Para alcanos y aromático es más favorable la solvatación en el $[BMIM^+]$ que en $[EtOHMIM^+]$.

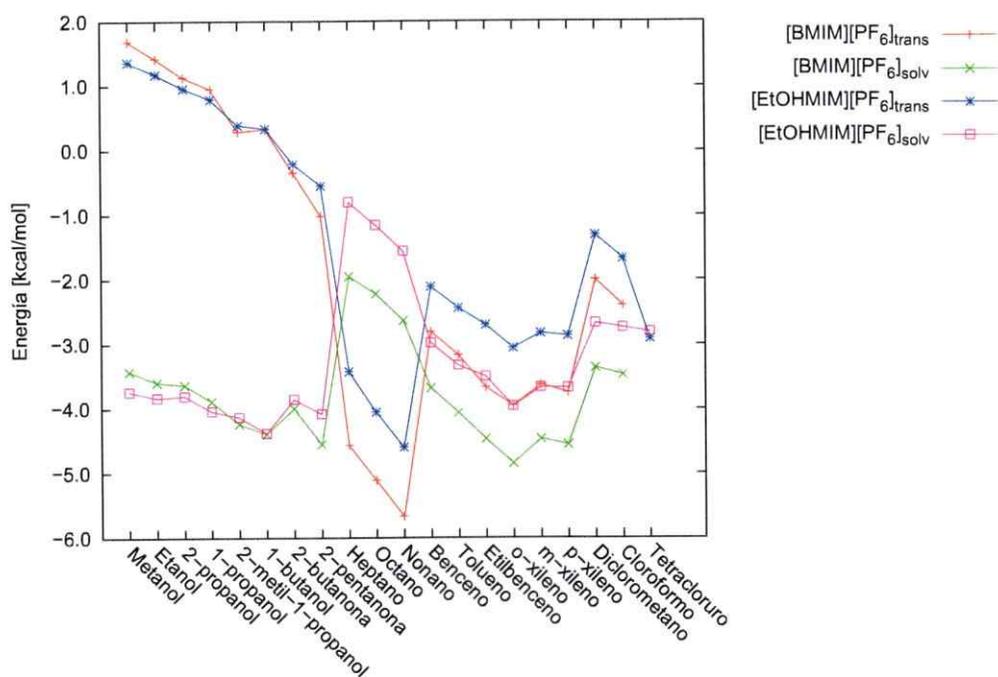


Figura 2.5: Energías de solvatación y transferencia experimentalmente determinadas para líquidos iónicos basados en el anión $[PF_6^-]$.

2.3.5. Líquidos Iónicos de tipo $[X][NTf_2]$

En líquidos iónicos basados en el anión $[NTf_2]^-$, no se observan diferencias significativas en las energías obtenidas para los distintos LIs de tipo $[X][NTf_2]$. La solvatación de alcanos se ve favorecida en el LI que presenta la cadena alquílica de mayor número de carbonos, $[HMIM]^+$.

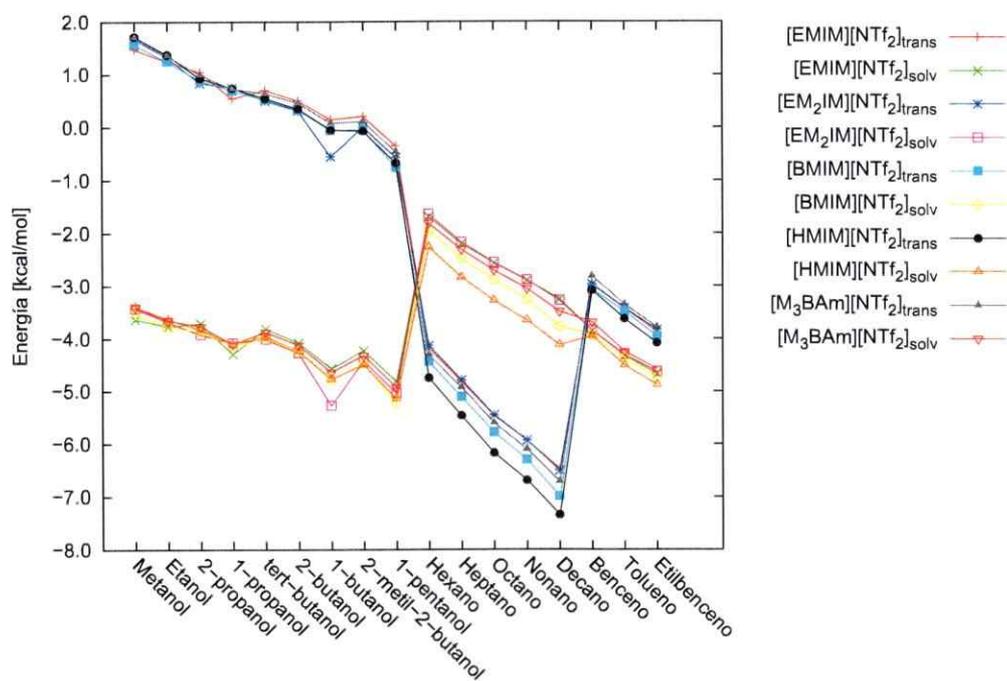


Figura 2.6: Energías de solvatación y transferencia experimentales para líquidos iónicos basados en el anión $[NTf_2]^-$.

2.4. Conclusiones

En esta sección se generó una base de datos de energías libres de solvatación y transferencia, utilizando coeficientes de partición líquido iónico/agua de diferentes solutos a temperatura ambiente — o bien, líquido iónico/*n*-heptano dependiendo de la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica del soluto — y energías de hidratación de los solutos, presentes en la literatura.

En esta base de datos, es posible encontrar 593 energías de transferencia, 486 energías de solvatación para un total de 150 solutos y 17 líquidos iónicos. Los solutos presentes en esta base de datos representan a diferentes grupos funcionales como alcanos, alquenos, alquinos, aromáticos, cetonas, ésteres, éteres, alcoholes, nitrilos, halogenados, polifuncionales, entre otros. Se han estimado las energías de solvatación y transferencia de un mismo soluto en diferentes LIs permitiéndonos comparar estas energías y establecer tendencias de su comportamiento. A su vez, los líquidos iónicos están compuestos principalmente por tres estructuras básicas de catión combinadas con 6 diferentes aniones, y se obtienen variando el largo de la cadena alquílica, el tipo o número de sustituyentes.

Para alcoholes se observó que su estabilidad aumenta a medida que aumentamos el largo de la cadena alquílica del soluto o del LI. La estabilidad de estos solutos se ve afectada al cambiar el anión del LI. En el caso de alcanos en LI, al igual que en alcoholes, su estabilidad aumenta al aumentar el largo de la cadena alquílica del soluto, y se ve favorecida en LIs sustituidos con largas cadenas alquílicas como el [C₁₆MIM][BF₄]. En compuestos aromáticos, la estabilidad del soluto aumenta con la presencia de sustituyentes alquílicos, y se ve afectada al variar tanto el catión como el anión del LI.

Capítulo 3

Modelo Implícito de Solvente: SMD

3.1. Marco Teórico

En los modelos de solvente continuo — desarrollados mediante el uso de la mecánica cuántica — la distribución de carga del soluto causa la polarización eléctrica del solvente que lo rodea, el cual es representado por un medio homogéneo caracterizado por la constante dieléctrica de bulk. Así el solvente polarizado ejerce un campo — llamado campo de reacción (RF, *Reaction Field*) — en el soluto. El cálculo de la estructura electrónica se realiza minimizando la ecuación 3.1.

$$\Delta G_S^0 = \left\langle \Psi \left| H^o + \frac{1}{2}V(\Psi) \right| \Psi \right\rangle \quad (3.1)$$

Donde Ψ es la función de onda del soluto, H^o es el Hamiltoniano en la fase gas, y V es el operador de energía potencial asociado al campo de reacción. El factor de $1/2$ en la ecuación 3.1 deriva de asumir que existe una respuesta lineal del medio a la distribución de carga del soluto, debido que la mitad de la interacción favorable soluto-solvente inducida es cancelada por el costo de reorganización de las moléculas

de solvente. Como V depende de la función de onda, esta ecuación corresponde a una ecuación de Schrödinger no-lineal, por esta razón se deben resolver iterativamente (SCRF, por su sigla en inglés *Self-Consistent Reaction-Field*). La ausencia de moléculas explícitas de solvente reducen el problema de cálculo al mismo que en fase gas, siendo el proceso SCRF computacionalmente muy eficiente.

La energía estándar de solvatación, es la energía estándar de transferencia desde la fase gas a la fase condensada. Ésta puede ser particionada de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$\Delta G_S^o = \Delta G_{ENP} + G_{CDS} + \Delta G_{conc}^o \quad (3.2)$$

El término ENP en la ecuación 3.2 denota los componentes de la energía libre electrónica (E), nuclear (N), y de polarización (P). El componente de relajación nuclear del término ENP es igual a la diferencia entre la energía de la fase gas calculada para la estructura en su estado fundamental y la energía total de la fase gas calculada para la estructura de equilibrio en la fase líquida. Si se asume que la geometría del soluto es la misma en la fase gas o en la fase líquida, entonces el término ENP es sólo un término electrónico y de polarización (EP). El componente electrostático es calculado desde el modelo continuo polarizable (PCM) [37, 55], el cual resuelve las ecuaciones de Poisson auto-consistentemente para un medio no-homogéneo que se obtiene de la distribución de carga del soluto dentro de una cavidad molecular; este cálculo depende de la optimización de un *set* de radios de cavidad y la constante dieléctrica del solvente [56]. Se define un medio no homogéneo debido a que la constante dieléctrica es igual a la unidad dentro de esta cavidad, donde la polarización es tratada explícitamente, y es igual a la constante dieléctrica de bulto

del solvente fuera de ésta, donde la polarización es tratada como un continuo.

El término *CDS* de la ecuación 3.2, está asociado al cambio de energía libre que corresponde a la cavitación del solvente (*C*), cambios en la energía de dispersión (*D*), y a posibles cambios en la estructura local del solvente (*S*). El último término de la ecuación 3.2 considera los cambios de concentración entre la fase gas y la fase líquida, ambas bajo condiciones estándar. Dado que se considera que la concentración (1 mol/L) no varía al pasar de una fase a la otra, por tanto el término ΔG_{conc}^o es igual a cero [57]. Así la componente no electrostática es calculada asumiendo contribuciones características proporcionales al área superficial expuesta de los átomos del soluto. Las constantes de proporcionalidad (tensión superficial atómica y molecular) dependen semi-empíricamente de un grupo de descriptores del solvente. Las funciones mediante las que se calcula la tensión superficial atómica y molecular son independientes del solvente; la tensión superficial cambia sólo como resultado de los cambios en los descriptores macroscópicos del solvente.

3.1.1. Aproximación Generalizada de Born

El campo de reacción generado por la distribución de carga del soluto dentro de la cavidad, inmersa en un medio homogéneo — representada por la constante dieléctrica de bulto — se resuelve mediante la ecuación de Poisson no-homogénea. La cavidad está formada por la unión de esferas centrada en los átomos definidos por radios de van der Waals. Una alternativa para resolver este problema es la aproximación generalizada de Born (GB) [57, 58]. En este caso, la distribución de carga está representada por cargas atómicas parciales, q_k , en el átomo k . El potencial de campo de reacción generado en el átomo k por estas cargas está definido por:

$$V_k = \left(1 - \frac{1}{\epsilon(T)}\right) \sum_k q_k \gamma_{kk'} \quad (3.3)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del medio, la cual depende de la temperatura T , y $\gamma_{kk'}$ es la integral de Coulomb efectiva. Una buena aproximación de esta integral es:

$$\gamma_{kk'} = \frac{1}{\sqrt{R_{kk'}^2 + \alpha_k \alpha_{k'} \exp(r_{kk'}^2 / d_{kk'} \alpha_k \alpha_{k'})}} \quad (3.4)$$

donde $r_{kk'}$ es la distancia entre los átomos k y k' , $d_{kk'}$ es un parámetro, y α_k es el radio efectivo de Born para el átomo k que depende de la geometría del soluto [59,60].

Las cargas parciales se calculan con el modelo CM4 (*Charge Model 4*) [40] el cual define la carga atómica parcial de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q_{kk}^{CM4} = q_k^o + \sum_{k' \neq k} B_{kk'} (D_{kk'} + C_{kk'} B_{kk'}) \quad (3.5)$$

donde la carga de referencia q_k^o se determina a partir del análisis de población de Löwdin [61], $B_{kk'}$ es el orden de enlace de Mayer entre los átomos k y k' [62,63] y $C_{kk'}$ y $D_{kk'}$ son parámetros empíricamente optimizados [57].

3.1.2. Término No-Electrostático

El término CDS toma en cuenta los efectos de cavitación, dispersión, y también los efectos de estructura del solvente, los cuales no están presentes en el modelo electrostáticos de bulto. La forma funcional del término CDS está dada por

$$G_{CDS} = \sum_k (\sigma_k + \sigma^{[M]}) A_k \quad (3.6)$$

donde σ_k y $\sigma^{[M]}$ son la tensión superficial atómica y molecular, respectivamente, y A_k es el área superficial accesible del solvente (SASA, por su sigla en inglés *Solvent-Accessible Surface Area*) del átomo k , la cual depende de la geometría molecular y del *set* de radios atómicos de van der Waals. La ecuación 3.6 se basa en que la primera esfera de solvatación concentra todas las contribuciones que tienen relación con los efectos no-electrostáticos, donde A_k es básicamente una medida continua de la cantidad de solvente en la primera esfera de solvatación del átomo k .

La tensión superficial atómica es sensible, por tanto al ambiente local y es calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_k = \tilde{\sigma}_{Z_k} + \sum_{k' \neq k} (\tilde{\sigma}_{Z_k Z_{k'}} T_{kk'}) \quad (3.7)$$

donde $\tilde{\sigma}_Z$ y $\tilde{\sigma}_{ZZ'}$ son funciones de parámetros mono- y di-atómicos, respectivamente, que dependen del número atómico Z , y $T_{kk'}$ es una función *switching* que depende de la geometría, llamado COT (*Cut-Off Tanh*) [64]. El carácter universal de este modelo deriva de la dependencia funcional de la tensión superficial atómica y molecular en las propiedades macroscópicas del solvente. como podemos ver en las ecuaciones 3.8 y 3.9.

$$\tilde{\sigma}_i = \tilde{\sigma}_i^{[n]} n + \tilde{\sigma}_i^{[\alpha]} \alpha + \tilde{\sigma}_i^{[\beta]} \beta \quad (3.8)$$

Donde $\tilde{\sigma}_i$ es $\tilde{\sigma}_Z$ o $\tilde{\sigma}_{ZZ'}$, n es el índice de refracción del solvente a 293 K, α y β

son los parámetros de acidez y basicidad del enlace de hidrógeno del solvente, y $\tilde{\sigma}_i^{[n]}$, $\tilde{\sigma}_i^{[\alpha]}$ y $\tilde{\sigma}_i^{[\beta]}$ son parámetros empíricos numéricos que son optimizados para minimizar el error en el cálculo de energías libres de solvatación.

$$\tilde{\sigma}^{[M]} = \tilde{\sigma}^{[\gamma]}\gamma + \tilde{\sigma}^{[\phi^2]}\phi^2 + \tilde{\sigma}^{[\psi^2]}\psi^2 + \tilde{\sigma}^{[\beta^2]}\beta^2 \quad (3.9)$$

Donde γ es la tensión superficial macroscópica del solvente a 298 K en la interface aire/solvente, ϕ^2 es el cuadrado de la fracción de átomos diferentes al hidrógeno que son átomos de carbono aromáticos en el solvente, ψ^2 es el cuadrado de la fracción de átomos diferentes al hidrógeno que son átomos de F, Cl o Br — electronegativos, halógenos — en el solvente y $\tilde{\sigma}^{[\gamma]}$, $\tilde{\sigma}^{[\phi^2]}$, $\tilde{\sigma}^{[\psi^2]}$ y $\tilde{\sigma}_i^{[\beta^2]}$ son parámetros empíricos numéricos que son independientes del soluto o número atómico [57].

3.1.3. Descripción del Modelo Universal SMD

Dentro de los modelos SMX, se encuentra el modelo SMD, donde la letra “D” se refiere a “Densidad” e indica que no se utilizan cargas parciales ni el formalismos auto-consistente de las aproximación generalizada de Born (GB) para el cálculo de la componente electrostática de bulto de la energía de solvatación. En cambio, se resuelve la ecuación no-lineal de Poisson (NPE) de forma auto-consistente para la densidad de carga. La cavidad para la aproximación de Poisson no-lineal se construye de la misma forma que en la aproximación GB, adoptando el protocolo IEF-PCM — optimizando los radios de cavidad atómica con un *set* de radios atómicos que reproducen datos de energías libres de solvatación para iones en agua, metanol, acetonitrilo y dimetilsulfóxido— en toda la cavidad molecular [41, 65].

3.2. Modelo Continuo Mecánico Cuántico de Solvatación para Líquidos Iónicos.

El modelo de solvatación mecánico cuántico SMD, puede ser aplicado para predecir energías libres de solvatación de cualquier soluto en cualquier solvente con la especificación de parámetros macroscópicos del solvente (*vide infra*). En este estudio para tres líquidos iónicos los descriptores necesarios se encuentran disponibles en la literatura. El modelo de solvatación SMD exhibe un error absoluto medio (mean unsigned error, MUE) de 0.48 kcal/mol para 93 energías libres de solvatación en solutos neutros y de 1.10 kcal/mol para 148 energías libres de transferencia desde la fase acuosa a una fase de LI. Debido a que los parámetros de solvente necesarios no siempre están disponibles para el vasto número de LI, fue necesario determinar valores promedios para para un *set* de LIs y así poder definir un modelos de solvatación genérico para LIs, SMD-GIL. Considerando 11 diferentes LIs, el modelo de solvatación SMD-GIL muestra un MUE de 0.43 kcal/mol para 344 energías libres de solvatación de solutos neutros y 0.61 kcal/mol para 431 energías libres de transferencia.

3.2.1. Modelo Computacional

En este trabajo el modelo de solvatación continuo SMD ha sido extendido al uso de líquidos iónicos como solventes. Los modelos de solvatación continuo SM x ($x = 5 - 8$ o D) han sido diseñados para ser universales, es decir, pueden ser aplicados para cualquier solvente. El modelo SMD calcula las energías libres a 298 K asociadas a la transferencia de soluto desde la fase gas, a concentración 1 M y compor-

tamiento de gas ideal, a una solución líquida de concentración 1 M que se comporta como una solución infinitamente diluida [66]. Las contribuciones a la energía libre de solvatación son separadas en el modelo SMD en sus componentes electrostáticos y no electrostáticos como se vió en la sección 3.1.

La Tabla 3.1 muestra los descriptores determinados experimentalmente [29, 30, 67–73] para 12 LIs. Los cationes utilizados son [EMIM⁺], [BMIM⁺], [HMIM⁺], y [OMIM⁺] (1-etil-, 1-butil-, 1-hexil-, y 1-octil-3-metilimidazolio, respectivamente), [M₃BAm⁺] (N-trimetil-N-butilamonio), y [MBPy⁺] (4-metil-N-butilpiridinio). Los aniones utilizados son [BF₄⁻] (tetrafluoroborato), [DCA⁻] (dicianamida), [NTf₂⁻] (bis-(trifluorometilsulfonil)imida), [OTf⁻] (trifluorometilsulfonato), y [PF₆⁻] (hexafluorofosfato).

Tabla 3.1: Descriptores macroscópicos de solvente para 12 líquidos iónicos.

LíquidoIónico	ϵ	n	γ	ϕ	ψ
[BMIM][BF ₄]	11.70 ^a	1.4215 ^f	67.07 ^g	0.2000	0.2667
[BMIM][NTf ₂]	11.52 ^e	1.4271 ^g	53.97 ^g	0.1200	0.2400
[BMIM][PF ₆]	11.40 ^a	1.4090 ^g	70.24 ^g	0.1765	0.3529
[EMIM][BF ₄]	12.80 ^a	1.4098 ^b	78.30 ^c	0.2308	0.3077
[EMIM][DCA]	11.00 ^d	1.5329 ^b	66.07 ^b	0.2308	0.0000
[EMIM][NTf ₂]	12.25 ^e	1.4225 ^f	56.13 ^c	0.1304	0.2609
[EMIM][OTf]	15.20 ^a	—	56.42 ^c	0.1875	0.1875
[HMIM][NTf ₂]	12.70 ^d	1.4295 ^f	50.38 ^c	0.1111	0.2222
[HMIM][PF ₆]	8.90 ^a	1.4165 ^f	62.47 ^g	0.1579	0.3158
[M ₃ BAm][NTf ₂]	—	—	—	0.0000	0.2609
[MBPy][BF ₄]	—	—	—	0.3125	0.2500
[OMIM][PF ₆]	7.50 ^b	1.4235 ⁱ	51.38 ⁱ	0.1429	0.2857

* Todos los descriptores son adimensionales excepto γ , cuyas unidades son $\text{cal mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$. Las referencias están descritas como superíndices a la derecha de los valores. a) ref. [30], b) ref. [67], c) ref. [68], d) ref. [69], e) ref. [29], f) ref. [70], g) ref. [71], h) ref. [72], i) ref. [73].

La Tabla 3.1 no incluye los parámetros de Abraham — $\Sigma\alpha_2^H$ y $\Sigma\beta_2^H$ — para ningún LI debido a que estos valores no han sido medidos aún. Sin embargo los parámetros de acidez (α) y basicidad (β) de Kamlet-Taft para enlaces de hidrógeno,

han sido medidos para varios LIs [74]. Estos parámetros se diferencian entre sí, dado que el *set* de parámetros de Abraham se determina desde datos de energía libre para moléculas que actúan como soluto, mientras los parámetros de Kamlet-Taft son determinados para moléculas que actúan como solventes frente a un colorante. Resulta razonable pensar que exista una correlación entre estas escalas, es por esta razón que exploramos el grado en el cual los parámetros de Kamlet-Taft pueden ser usados para predecir los parámetros de Abraham. Para esto se consideraron 19 solventes orgánicos (Tabla 3.2), para los cuales ambos *set* de parámetros han sido determinados [75–77].

Tabla 3.2: Parámetros de acidez y basicidad de enlace de hidrógeno de Kamlet-Taft y Abraham para solventes orgánicos.

Solvente	Kamlet-Taft		Abraham	
	α	β	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$
Acetona	0.20	0.54	0.04	0.49
Acetonitrilo	0.35	0.37	0.07	0.32
<i>n</i> -butanol	0.79	0.88	0.37	0.48
tert-butanol	0.68	1.01	0.31	0.60
Clorobenceno	0.00	0.07	0.00	0.07
Cloroformo	0.44	0.00	0.15	0.02
Ciclohexano	0.00	0.00	0.00	0.00
Diclorometano	0.04	-0.01	0.10	0.05
Diisopropil ter	0.00	0.49	0.00	0.41
1,4-dioxano	0.00	0.37	0.00	0.64
Difenileter	0.00	0.13	0.00	0.20
Etanol	0.83	0.77	0.37	0.48
Hexano	0.07	0.04	0.00	0.00
Metanol	1.05	0.61	0.43	0.47
2-propanol	0.76	0.95	0.33	0.56
Piridina	0.00	0.64	0.00	0.52
Tetrahidrofurano	0.00	0.55	0.00	0.48
Tolueno	-0.21	0.08	0.00	0.14
Trietilamina	0.00	0.71	0.00	0.79

* Todos los valores son adimensionales. Los datos fueron tomados de las *ref.* [75–77].

Se encontró una correlación entre los valores de α y $\Sigma\alpha_2^H$ ($R^2 = 0.94$) y una co-

relación entre los valores β y $\Sigma\beta_2^H$ ($R^2 = 0.61$), basadas en las siguientes ecuaciones:

$$\Sigma\alpha_2^H = 0.4098\alpha + 0.0064 \quad (3.10)$$

y

$$\Sigma\beta_2^H = 0.6138\beta + 0.0890 \quad (3.11)$$

Estas ecuaciones fueron utilizadas para predecir los valores de $\Sigma\alpha_2^H$ y $\Sigma\beta_2^H$ para LIs donde sólo han sido determinados los parámetros de Kamlet-Taft. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Parámetros de acidez y basicidad de enlace de hidrógeno de Kamlet-Taft y Abraham para líquidos iónicos.

LI	Kamlet-Taft		Abraham	
	α	β	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$
[BM ₂ IM][BF ₄]	0.402	0.363	0.171	0.312
[BM ₂ IM][NTf ₂]	0.381	0.239	0.163	0.236
[BMIM][BF ₄]	0.627	0.376	0.263	0.320
[BMIM][NTf ₂]	0.617	0.243	0.259	0.238
[BMIM][OTf]	0.625	0.464	0.263	0.374
[BMIM][PF ₆]	0.634	0.207	0.266	0.216
[BMIM][SbF ₆]	0.639	0.146	0.268	0.179
[BMPy][NTf ₂]	0.427	0.252	0.181	0.244

* Todos los valores son adimensionales. Los valores de Kamlet-Taft fueron tomados desde la ref. [75], mientras los valores de Abraham fueron predichos desde los de Kamlet-Taft utilizando las ecuaciones 3.10 y 3.11. [BM₂IM⁺] es el 1-butil-2,3-dimetilimidazolio y [BMPy⁺] es el 1-butil-1-metilpyrrolidinio. La notación de los LIs restantes fue entregada anteriormente.

En la Tabla 3.3, hay tres LIs para los cuales todas las propiedades junto con los valores $\Sigma\alpha_2^H$ y $\Sigma\beta_2^H$ han sido medidas (Tabla 3.1), estos son [BMIM][BF₄], [BMIM][NTf₂] y [BMIM][PF₆]. Con estos valores es posible aplicar el modelo de solvatación universal SMD, sin mayor consideración que la predicción realizada para estos tres solventes usando las ecuaciones 3.10 y 3.11, junto con los parámetros de

Kamlet-Taft disponibles en la literatura. Para el resto de LIs presentados en la Tabla 3.1, no han sido medidos los parámetros de Kamlet-Taft para enlaces de hidrógenos. En este caso se han definido valores genéricos independientes del solvente para todos los descriptores que no han sido estimados. Se realizó mediante un promedio de descriptores que han sido medidos sobre un *set* de LIs. Así, para ϵ el valor promedio es 11.50 sobre 10 LIs, para n el valor promedio es 1.4300 sobre 9 LIs, para γ el valor promedio es $61.24 \text{ cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ sobre 10 LIs, y para $\Sigma\alpha_2^H$ y $\Sigma\beta_2^H$ los valores promedios son 0.229 y 0.265, respectivamente, sobre 8 LIs (ver Tablas 3.1y 3.3).

En este trabajo se probaron tres protocolos basados en el modelo de solvatación SMD. Donde todos los descriptores de solvente necesarios para los líquidos iónicos bajo estudio han sido estimados experimentalmente (note que los valores “experimentales” $\Sigma\alpha_2^H$ y $\Sigma\beta_2^H$ se obtienen de la correlación entre los valores medidos Kamlet-Taft α y β utilizando las ecuaciones 3.10 y 3.11 analizadas anteriormente). Para los cálculos SMD, los LIs son tratados al igual que otros solventes moleculares. Se probó también un modelo en el cual los descriptores del solvente son considerados como un valor promedio — “genérico” — presentados anteriormente, excepto para ϕ y ψ ; este tipo de cálculo se denominará SMD-GIL, donde GIL viene de su nombre en inglés “*Generic Ionic Liquid*”. Finalmente, para LIs que no se dispone de algunos o ninguno de sus descriptores, estos son remplazados por los parámetros genéricos; esto es considerado como una práctica aproximación al cálculo SMD, el cual es llamado SMD-PGP, donde PGP viene de la sigla en inglés “*Partial Generic Parameters*”. La filosofía del modelo SMD-PGP es que para descriptores de solventes sin información experimental, podrán ser tomados como el descriptor promedio sobre todos los descriptores de LIs que han sido estimados experimentalmente.

La geometría y estructura electrónica del soluto fueron optimizadas utilizando el

software Gaussian 09 [78], con el funcional M06-2X [79] y el *set* de base MG3S [80] para todas las moléculas, excepto para una molécula que contiene Iodo (Iodometano) para la cual se utilizó el *set* de base MIDI! [81]. Las energías libres de solvatación SMD fueron calculadas usando M05-2X [82] / 6-31G(d,p) [83] nivel de teoría en el paquete *Gaussian 03* [84] y el programa GESOL [85]. Estos resultados fueron calculados en el modelo SMD incorporado a *Gaussian 09*. En la Tabla 3.7, se presentan resultados de cálculo de energías de solvatación utilizando SMD/B3LYP [86-89] / 6-31G(d,p), SMD/M06-2X/6-31G(d,p), SMD/M06-2X/MG3S, y SM8 [40]/M06-2X/6-31G(d,p).

3.2.2. Resultados y Discusión

En la Tabla 3.4, se presentan predicciones para 344 energías libres de solvatación utilizando los modelos SMD, SMD-PGP, y SMD-GIL. La diferencia es que para utilizar modelo de predicción SMD, es necesario considerar todos los descriptores para los LIs disponibles desde el experimento. (Note que, para todos los LIs estudiados, hemos derivado los valores “experimentales” de $\Sigma\alpha_2^H$ y $\Sigma\beta_2^H$ desde la correlación que existe con los valores α y β de Kamlet-Taft usando las ecuaciones 3.10 y 3.11). Sólo para tres de los LIs disponibles fue posible realizar el cálculo SMD “puro”. Para LIs en que al menos uno de los descriptores (diferentes ϕ y ψ , que se obtienen de la estructura del solvente) no están disponibles, fue utilizado el protocolo SMD-PGP donde los descriptores ausentes son reemplazados por valores promedios, mostrados anteriormente. Finalmente, el protocolo SMD-GIL fue aplicado a cada LI en la Tabla 3.4, independientemente de la disponibilidad de los descriptores del solvente. Para los LIs $[M_3BAm][NTf_2]$ y $[MBPy][BF_4]$, los cálculos SMD-PGP y SMD-GIL son idénticos

dado que para estos LIs no se han estimado ninguno de sus parámetros. La Tabla 3.5 muestra las energías de transferencia desde la fase acuosa a la del LI correspondiente.

Tabla 3.4: Error en las energías libres de solvatación para LIs predichas (kcal/mol).

Líquido Iónico	N	SMD		SMD-PGP		SMD-GIL	
		MSE	MUE	MSE	MUE	MSE	MUE
[BMIM][BF ₄]	2	-0.08	0.20			-0.66	0.66
[BMIM][NTf ₂]	51	-0.37	0.45			0.07	0.33
[BMIM][PF ₆]	40	0.22	0.53			-0.31	0.61
[EMIM][BF ₄]	2			-0.86	0.86	-1.18	1.18
[EMIM][DCA]	48			-0.31	0.69	-0.29	0.65
[EMIM][NTf ₂]	37			-0.44	0.49	-0.13	0.30
[EMIM][OTf]	28			-0.41	0.51	0.02	0.34
[HMIM][NTf ₂]	54			-0.52	0.57	0.19	0.37
[HMIM][PF ₆]	2			2.23	2.23	1.85	1.85
[M ₃ BAm][NTf ₂]	42			-0.04	0.31	-0.04	0.31
[MBPy][BF ₄]	38			-0.28	0.39	-0.28	0.39
3 LIs	93	-0.11	0.48			-0.11	0.46
8 LIs	251			-0.32	0.52	-0.08	0.42
Todos (11 LIs)	344			-0.26 ^a	0.51 ^a	-0.08	0.43

* *N* es el número de datos disponibles en cada LI, MSE es el error medio, y el MUE es el error absoluto medio. ^a Sobre una combinación de 93 datos para SMD y 251 datos para SMD-PGP.

Es interesante ver que al aplicar el modelo SMD a los LIs [BMIM][BF₄], [BMIM]-[NTf₂], y [BMIM][PF₆] el error resultante presenta la misma magnitud observada en SMD para solventes convencionales [56]. Al parecer el comportamiento del modelo no se ve afectado por la naturaleza iónica de los LIs. Cuando es utilizado el modelo SMD-PGP para estos LIs los resultados son bastante similares a SMD-GIL y SMD, con excepción del [BMIM][BF₄], para el cual se contaba con sólo dos datos de energía, esto se debe a que los descriptores genéricos son cercanos a los experimentales. Los 8 LIs restantes de la Tabla 3.1, presentan un error similar al de los 3 LIs mencionados anteriormente. Resulta interesante ver que el modelo SMD-GIL entrega mejores resultados que el modelo SMD-PGP. Una manera de interpretar este punto, sería decir que todos los líquidos iónicos que aquí se consideran son similares

Tabla 3.5: Error en las energías libres de transferencia desde la fase acuosa al LIs predichas (kcal/mol).

Líquido Iónico	N	SMD		SMD-PGP		SMD-GIL	
		MSE	MUE	MSE	MUE	MSE	MUE
[BMIM][BF ₄]	3	-1.71	1.78			-2.30	2.30
[BMIM][NTf ₂]	60	-0.10	0.56			0.33	0.54
[BMIM][PF ₆]	85	1.15	1.45			0.52	1.11
[EMIM][BF ₄]	3			-0.18	0.63	-0.54	0.71
[EMIM][DCA]	53			-0.24	0.59	-0.21	0.55
[EMIM][NTf ₂]	41			-0.26	0.55	0.05	0.47
[EMIM][OTf]	31			-0.27	0.30	0.15	0.27
[HMIM][NTf ₂]	63			-0.40	0.49	0.35	0.53
[HMIM][PF ₆]	6			1.09	1.18	0.64	0.99
[M ₃ BAm][NTf ₂]	48			0.06	0.40	0.06	0.40
[MBPy][BF ₄]	38			-0.16	0.30	-0.16	0.30
3 LIs	148	0.59	1.10			0.39	0.90
8 LIs	283			-0.19	0.47	0.06	0.46
Todos (11 LIs)	431			0.08 ^a	0.69 ^a	0.17	0.61

* N es el número de datos disponibles en cada LI, MSE es el error medio, y el MUE es el error absoluto medio. ^a Sobre una combinación de 148 datos para SMD y 283 datos para SMD-PGP.

entre sí. Lo que es coherente con la variación de los descriptores macroscópicos. Sin embargo, el MUE entre estos dos modelos sobre los 11 LIs es menor a 0.1 kcal/mol, por lo que es difícil de evaluar este punto frente a la ausencia de una colección de líquidos iónicos que muestre una variación sustancialmente mayor de la media en uno o más descriptores de disolvente. Cuando el anión es el [BF₄⁻], en dos de los tres casos, el MUE es de igual magnitud al MSE, lo que significa que la predicción toma la misma dirección para cada caso (resulta una mejor predicción de las energías de solvatación). Cuando el anión es [PF₆], el error parece ser sistemático en la dirección de energías libres positivas, aunque resulta algo especulativo dado que en el caso del [HMIM][PF₆] sólo contamos con dos puntos de medición. En cuanto al caso de las energías libres de transferencia, vemos esencialmente las mismas tendencias y los errores sistemáticos como los mencionados anteriormente para las energías libres de solvatación. Los MUES predichos para las energías de transferencia son algo mayores



que para las energías de solvatación, pero todavía están dentro del rango de errores típicos del modelo SMD [56]. El aumento en la magnitud podría reflejar la diversidad en los datos de las energías libres de transferencia.

3.3. Aplicaciones del Modelo de Solvente Implícito

Paulechka *et al.* [90] midieron la presión de vapor de [BMIM][NTf₂] desde 458 a 517 K y derivaron una ecuación que relaciona la presión de vapor y la temperatura. Si extrapolamos esta ecuación a 298 K y utilizamos la presión de vapor para obtener energía libre de auto-solvatación de acuerdo a la siguiente ecuación obtenida desde la *ref.* [91]:

$$\Delta G_{solv,LI}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{M_{LI}/M^{\circ}}{P_{LI}/P^{\circ}} \right) \quad (3.12)$$

Donde M_{LI} es la molaridad del LI (derivado desde su masa molar y densidad [71]), P_{LI} es la presión de vapor del LI, M° y P° son sus estados estándares. Se obtiene una energía de auto-solvatación de -22.0 kcal/mol. Utilizando el modelo de solvatación SMD con el nivel de teoría M05-2X/6-31G(d,p), calculamos para esta energía de solvatación el valor de -19.1 kcal/mol. Un resultado razonable, considerando que utilizamos la estructura de par iónico (monómero) en fase gas para este cálculo. La geometría molecular del [BMIM][NTf₂] fue optimizada en fase gas, utilizando M06-2X/MG3S.

En este trabajo también examinamos las energías libres de transferencia entre LI y agua para tres derivados de esteroides, a saber dexametasona, 5-dehidroepiandros-

terona (DHEA), y progesterona (estos solutos están en adición a los 149 discutidos anteriormente). Sus estructuras moleculares se observan en la Figura 3.1.

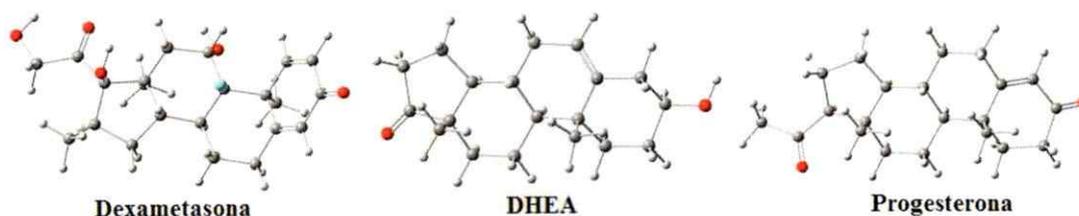


Figura 3.1: Estructura molecular de 3 derivados de esteroides. Átomos de hidrógeno se representan con el color blanco, carbono gris, flúor cian, y oxígeno rojo.

La Tabla 3.6 presenta los valores predichos de $\text{Log}P_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ correspondientes a la energía libre de transferencia desde la fase acuosa al LI [BMIM][PF₆], [HMIM][PF₆], u [OMIM][PF₆], y su comparación con la información experimental disponible [73]. Utilizamos para la predicción de energías libre los protocolos SMD y SMD-GIL con el nivel de teoría M05-2X/6-31G(d,p), también se desarrolló SM8/M06-2X/6-31G(d,p). Notamos que los valores predichos de $\text{Log}P_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ para DHEA y progesterona están en acuerdo con los datos experimentales disponibles pero en el $\text{Log}P_{\text{LI},\text{H}_2\text{O}}$ para la dexametasona se predice una fuerte afinidad a la fase acuosa por sobre el LI, la cual no es consistente con el experimento, donde presenta una pequeña preferencia por el LI. La energía libre de solvatación predicha para la dexametasona en los LIs o agua son mucho más negativos que las energías libres de solvatación para el DHEA y progesterona. El modelo de solvatación SM8 predice valores de $\text{Log}P_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ para la dexametasona en mejor acuerdo al experimento que los modelos SMD o SMD-GIL (ver Tabla 3.6) debido a que las predicciones SM8 presentan entre 1 y 2 unidades de Log más positivas que las predicciones de SMD. En la Tabla 3.6 se presenta también los valores del cálculo del $\text{Log}P_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}}$ el cual presenta mayor

acuerdo con la información experimental disponible [54] (con 0.5 unidades de Log) que los correspondientes $LogP_{LI/H_2O}$.

Tabla 3.6: Valores de $LogP_{LI/H_2O}$ para tres derivados de esteroides.

Soluto	$\Delta G_{solv,H_2O}^{\circ}$ (Teórico.)	$\Delta G_{solv,LI}^{\circ}$ (Teórico.)	$LogP_{LI,H_2O}$ (Teórico.)	$LogP_{LI,H_2O}$ (Exp.)
[BMIM][PF ₆], SMD-GIL				
Dexametasona	-20.37	-18.43	-1.42	0.011 ± 0.008
DHEA	-10.01	-12.41	1.77	0.98 ± 0.09
Progesterona	-9.19	-12.41	2.36	2.35 ± 0.13
[HMIM][PF ₆], SMD-GIL				
Dexametasona	-20.37	-18.35	-1.48	0.29 ± 0.002
DHEA	-10.01	-12.34	1.71	0.91 ± 0.14
Progesterona	-9.19	-12.33	2.30	2.14 ± 0.35
[OMIM][PF ₆], SMD-GIL				
Dexametasona	-20.37	-18.30	-1.52	0.32 ± 0.08
DHEA	-10.01	-12.29	1.68	0.87 ± 0.08
Progesterona	-9.19	-12.28	2.26	2.01 ± 0.14
[BMIM][PF ₆], SMD				
Dexametasona	-20.37	-17.14	-2.37	0.011 ± 0.008
DHEA	-10.01	-11.19	0.87	0.98 ± 0.09
Progesterona	-9.19	-10.92	1.27	2.35 ± 0.13
[BMIM][PF ₆], SM8				
Dexametasona	-14.52	-13.38	-0.84	0.011 ± 0.008
DHEA	-6.48	-9.32	2.08	0.98 ± 0.09
Progesterona	-6.62	-10.45	2.80	2.35 ± 0.13
<i>n</i> -octanol, SMD				
Dexametasona	-20.37	-22.17	1.32	1.83
DHEA	-10.01	-15.02	3.68	3.23
Progesterona	-9.19	-14.71	4.04	3.87

* El MSE y MUE relativos al experimento (Exp.) en el valor de $LogP$ calculados sobre los 9 datos de SMD-GIL son iguales a -0.25 y 0.87 unidades de Log , respectivamente. Note que para *n*-octanol, el $\Delta G_{solv,LI}^{\circ}$ y el $LogP_{LI,H_2O}$ deben ser reemplazados por $\Delta G_{solv,oct}^{\circ}$ y $LogP_{oct,H_2O}$, respectivamente.

El modelo SMD-GIL logra predecir las tendencias observadas experimentalmente asociadas al crecimiento de la cadena alquílica del catión en el LI. Por ejemplo, al aumentar desde el catión [BMIM] al [HMIM] al [OMIM], se observa que el coeficiente de partición calculado con valores de SMD-GIL disminuye en el caso del DHEA y de la progesterona.

3.4. Conclusiones

Este modelo de solvatación universal SMD, ha sido desarrollado para predecir energías de solvatación y transferencia de diferentes solutos en agua y solventes — moleculares, no-iónicos — orgánicos. La principal característica que diferencia a este modelo implícito del resto, es que incluye parámetros optimizados — consistentemente — para la primera esfera de solvatación, además de considerar la contribución electrostática. La palabra “universal” se debe a que puede en teoría ser aplicado a cualquier solvente, siempre y cuando se conozca un *set* de descriptores — constante dieléctrica, índice de refracción, tensión superficial, y los parámetros de acidez y basicidad de Abraham — de éste.

En este capítulo se demostrará que este modelo puede ser utilizado exitosamente para líquidos iónicos. Dado lo novedoso del estudio de sistema de LIs, ha sido necesario generar un *set* de parámetros genéricos los cuales son capaces de reproducir energías libres de solvatación de diferentes solutos en LIs de forma altamente precisa. En este trabajo además, se estableció una relación entre los parámetros de acidez y basicidad de Abraham — que no han sido estimados experimentalmente — con los de Kamlet-Taft — que han sido estimados para algunos LIs —, lo que nos permitió la validación de este modelo.

Por último, los resultados obtenidos en este trabajo revelan un comportamiento “universal” en términos de solvatación que no había sido considerado anteriormente para los líquidos iónicos, por lo menos en el rango estudiado aquí.

Tabla 3.7: Error en energías libres de solvatación y transferencia calculadas utilizando diversos métodos ^a.

Solvente	SMD ^b				SMD ^c				SM8 ^d				
	N	M05-2X		M05-2X		B3LYP		M06-2X		M06-2X		M06-2X	
		6-31G(d,p)	MSE	MUE	6-31G(d,p)	MSE	MUE	6-31G(d,p)	MSE	MUE	MG3S	MSE	MUE
$\Delta G_{solv,LI}$													
[BMIM][BF ₄]	2	0.08	0.2	0.11	0.21	0.9	0.9	0.4	0.4	0.08	0.28	0.07	0.82
[BMIM][NTf ₂]	51	0.37	0.45	0.38	0.45	0.1	0.34	0.15	0.35	0.54	0.56	0.30	0.5
[BMIM][PF ₆]	40	0.22	0.53	0.2	0.52	0.75	0.91	0.45	0.67	0.21	0.58	0.19	0.68
[EMIM][BF ₄]	2	0.86	0.86	0.89	0.89	0.84	0.84	0.87	0.87	0.93	0.93	0.43	0.43
[EMIM][DCA]	48	0.31	0.69	0.33	0.71	0.16	0.62	0.10	0.59	0.47	0.73	0.51	0.95
[EMIM][NTf ₂]	37	0.44	0.49	0.46	0.51	0.04	0.04	0.36	0.24	0.36	0.52	0.56	0.27
[EMIM][OTf]	28	0.41	0.51	0.42	0.52	0.12	0.39	0.18	0.37	0.46	0.53	0.16	0.65
[HMIM][NTf ₂]	54	0.52	0.57	0.53	0.58	0.04	0.31	0.30	0.4	0.69	0.71	0.27	0.45
[HMIM][PF ₆]	2	2.23	2.23	2.18	2.18	2.91	2.91	2.56	2.56	2.36	2.36	2.81	2.81
[M ₃ BAm][NTf ₂]	42	0.04	0.31	0.06	0.31	0.45	0.49	0.19	0.33	0.25	0.34	0.13	0.42
[MBPy][BF ₄]	38	0.28	0.39	0.30	0.41	0.26	0.41	0.05	0.32	0.34	0.45	0.21	0.57
H ₂ O	91	0.06	0.41	0.07	0.41	0.59	0.66	0.24	0.43	0.06	0.46	0.02	0.58
$\Delta G_{LI/H_2O}$													
[BMIM][BF ₄]	3	1.71	1.78	1.74	1.77	1.90	1.9	1.83	1.83	1.83	1.83	1.92	1.92
[BMIM][NTf ₂]	60	0.10	0.56	0.10	0.56	0.22	0.63	0.16	0.59	0.21	0.61	0.01	0.46
[BMIM][PF ₆]	85	1.15	1.45	1.11	1.41	0.95	1.29	1.03	1.35	0.87	1.23	0.94	1.3
[EMIM][BF ₄]	3	0.18	0.63	0.20	0.62	0.23	0.6	0.21	0.61	0.28	0.53	0.27	0.63
[EMIM][DCA]	53	0.24	0.59	0.24	0.58	0.38	0.62	0.31	0.61	0.35	0.56	0.35	0.68
[EMIM][NTf ₂]	41	0.26	0.55	0.26	0.55	0.39	0.65	0.31	0.58	0.38	0.64	0.20	0.46
[EMIM][OTf]	31	0.27	0.3	0.26	0.3	0.34	0.36	0.29	0.33	0.31	0.35	0.05	0.27
[HMIM][NTf ₂]	63	0.40	0.49	0.39	0.5	0.52	0.59	0.46	0.54	0.51	0.57	0.11	0.46
[HMIM][PF ₆]	6	1.09	1.18	1.04	1.16	0.83	1.03	0.94	1.09	0.78	0.94	0.89	1.02
[M ₃ BAm][NTf ₂]	48	0.06	0.4	0.06	0.41	0.10	0.45	0.02	0.42	0.09	0.48	0.02	0.43
[MBPy][BF ₄]	38	0.16	0.3	0.16	0.29	0.31	0.37	0.22	0.32	0.29	0.38	0.17	0.34
Todos	866	0.07	0.59	0.08	0.59	0.12	0.62	0.01	0.56	0.19	0.62	0.03	0.62

^a Todas las energías están en kcal/mol. Los errores fueron calculados relativos a la información experimental disponible para 149 solutos neutros en 11 LIs y para 91 solutos (fuera de los 149) en agua. Las energías libres de solvatación en LI fueron calculadas para los solutos en fase gas optimizados utilizando el nivel de teoría M06-2X/MG3S; ^b Utilizando el *software Gaussian 03* y el programa GESOL (Versión 2008); ^c Utilizando el *software Gaussian 09*; ^d Utilizando una versión modificada del *software Gaussian 09* llamada MN-GSM (Versión 2011).

Capítulo 4

Simulación Molecular Clásica

4.1. Marco Teórico

La dinámica molecular (DM) representa hoy en día una poderosa herramienta que permite estimar propiedades de equilibrio y transporte en sistemas de muchos cuerpos. En el campo de la DM clásica, las partículas o moléculas que están presentes en el sistema obedecen las leyes de la mecánica clásica (Leyes de Newton). Las trayectorias de estos sistemas moleculares son generadas por la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton, en función del tiempo para todos los átomos presentes en el sistema,

$$\vec{v}_i(t) = \left(\frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \right) \quad (4.1)$$

$$\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} = \left(\frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} \right) \quad (4.2)$$

donde $\vec{r}_i(t)$ y $\vec{v}_i(t)$ son la posición y velocidad del átomo i a un tiempo dado t , m_i es la masa del átomo i y \vec{F}_i es la fuerza total que actúa sobre el átomo i . Ésta ecuación puede ser también aplicada al centro de masa de la molécula y debe ser

resuelta paso a paso en intervalos de tiempo δt , típicamente entre 1–10 fs para un sistema molecular.

En general, lo que un programa de DM realiza en cada paso, a lo largo de la simulación puede ser resumido en el siguiente esquema:

Paso 1. Leer los parámetros que especifican las condiciones de la simulación (temperatura, número de partículas, densidad, intervalo de tiempo, parámetros de interacción).

Paso 2. Se dan las posiciones y velocidades iniciales del sistema.

Paso 3. Se calculan las fuerzas que actúan sobre cada partícula en el sistema.

Paso 4. Se integran las ecuaciones de movimiento de Newton, permitiendo a los átomos adquirir nuevas posiciones.

Paso 5. Se incrementa el tiempo en el intervalo de tiempo seleccionado (δt).

Paso 6. Se repiten los paso 3, 4 y 5, hasta que el sistema evolucione y alcance el tiempo deseado.

Uno de los pasos más importantes es el cálculo de las fuerzas que actúan sobre el sistema. Esta fuerza es generada por funciones de energía potencial.

$$\vec{F}_i(t) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.3)$$

Donde U es la energía potencial que proviene de las interacciones entre las partículas del sistema. El cálculo de energía potencial se realiza utilizando modelos empíricos, usualmente llamados campos de fuerza (*Force Field*, FF).

4.1.1. Campos de Fuerza

La energía potencial, U , para un sistema de N partículas está dado por la suma de la energía potencial asociada a las interacciones presentes en el sistema,

$$\begin{aligned}
 U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N u_{ij}^{\text{enlazante}} + u_{ij}^{\text{no-enlazante}} \\
 &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N u_{ij}^{\text{bond}} + u_{ij}^{\text{angle}} + u_{ij}^{\text{dih}} + u_{ij}^{\text{LJ}} + u_{ij}^{\text{Coulomb}}
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

donde las energía potencial se divide en dos tipos de interacciones: una parte enlazante ($u_{ij}^{\text{enlazante}}$) — asociada a las interacciones entre átomos de la misma molécula — y otra no-enlazante ($u_{ij}^{\text{no-enlazante}}$) que representa la interacción entre átomos de diferentes moléculas o también para átomos de la misma molécula que se encuentran separados por más de tres enlaces. Dentro de las interacciones enlazantes tenemos las interacciones de *stretching* presente en enlaces covalentes (u_{ij}^{bond}), *bending* para ángulos presentes en la molécula (u_{ij}^{angle}) y el ángulo de torsión alrededor del díhedro (u_{ij}^{dih}). Las interacciones no enlazantes están dadas por la suma de las interacciones tipo van der Waals y electrostáticas, representadas por el potencial de Lennard-Jones (u_{ij}^{LJ}) y Coulomb (u_{ij}^{Coulomb}), respectivamente. Las interacciones de tipo LJ y Coulombicas entre átomos que están en posición 1–4 de enlace — que corresponden a los dos átomos exteriores en un díhedro — son también consideradas en la expresión $u_{ij}^{\text{no-enlazante}}$, pero se encuentran escaladas por un factor para prevenir que su contribución sobrecargue la u_{ij}^{dih} . La expresión total de la energía potencial está dada por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = & \sum_{ij}^{\text{bonds}} \frac{k_{r,ij}}{2} (r_{ij} - r_{0,ij})^2 + \sum_{ijk}^{\text{angles}} \frac{k_{\theta,ijk}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2 \\
& + \sum_{ijkl}^{\text{dihedral}} \frac{V_{n,ijkl}}{2} [1 + (-1)^{n+1} \cos n\psi_{ijkl}] \\
& + \sum_i^{\text{no}} \sum_{j \neq i}^{\text{enlazante}} \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\}
\end{aligned} \tag{4.5}$$

donde k_r y k_θ representan las constantes de fuerza del armónico para el *stretching* de enlace y para el *bending* angular; r_0 y θ_0 son las distancia y ángulo de equilibrio, y V_n es la constante del dihedro. El término del potencial de Lennard-Jones tiene dos contribuciones $1/(r_{ij})^{12}$ y $1/(r_{ij})^6$, que corresponden a las interacciones repulsivas y atractivas, respectivamente. La constante ε_{ij} es la constante de profundidad del pozo de energía potencial y σ_{ij} es la distancia en la que el potencial entre partículas es cero. Estos parámetros son usados mediante la regla de combinación geométrica, es decir, $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$ y $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ [92, 93].

4.1.2. Condiciones de Borde Periódico

Para la representación adecuada de las propiedades de bulto es necesario que en la simulación el sistema sea infinitamente extendido, para evitar los efectos de superficie. Esto se logra usando como imposición condiciones de borde periódico (PBC, por su sigla en inglés *Periodic Boundary Condition*) [94]. Las PBC son definidas de tal forma que no existan paredes en la caja de simulación, es por esto que la caja central se repite infinitamente en las tres direcciones del espacio, así cuando las partículas cruzan la pared — salen de la caja — otra partícula idéntica reingresa a la caja de

simulación desde la pared opuesta.

Un sistema periódico bien definido necesita además que las partículas interactúen con todas las partículas vecinas situadas en todas las réplicas existentes. De lo contrario los átomos que se encuentran cercanos a la pared de la caja tendrán menos vecinos con los cuales interactuar, comparado con los átomos que se encuentran en el centro de la caja. Para esto se utiliza la convención de imagen mínima: cuando se calcula el vector desplazamiento, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, entre los átomos i y j en la caja de simulación, se aplica una corrección de manera que el desplazamiento más corto entre el átomo i que se encuentra en la caja central y todos las posibles réplicas del átomo j son utilizadas [92,94].

4.1.3. Función de Distribución Radial

Una función característica de la estructura local de un fluido o líquido es la llamada función de distribución radial o *rdf*, por su sigla en inglés *radial distribution function*, $g(r)$. Ésta función entrega la posibilidad de encontrar un par de átomos a una distancia r , relativa a la probabilidad de encontrar este par en un sistema que presenta una distribución completamente aleatoria con la misma densidad.

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\langle \rho \rangle} \quad (4.6)$$

4.2. Simulación Molecular de Solutos en Líquidos Iónicos

4.2.1. Metodología Computacional

En ésta sección los líquidos iónicos fueron representados por campos de fuerza (*all-atom force fields*), los cuales están basados en el campo de fuerza *AMBER/OPLS-AA* [95,96], con parámetros desarrollados específicamente para los LIs considerados en este trabajo [97–100]. Los solutos fueron modelados usando el campo de fuerza *OPLS-AA* [95,101].

Los líquidos iónicos fueron simulados en cajas cúbicas periódicas que contienen 500 pares de LIs para las simulaciones de la sección 4.2.2, excepto para el $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$ y el $[\text{MBPy}][\text{BF}_4]$ que contienen 350 pares; en la sección 4.3.1 cada caja contiene 246 pares iónicos para los tres LIs; por último, en la sección 4.3.2, cada caja contiene 250 pares iónicos, excepto para el $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ que contiene 300 pares. Cada simulación fue realizada utilizando el método de dinámica molecular implementado por el *software DL_POLY package* [95,102]. Se parte con una configuración de baja densidad, donde los iones son puesto al azar en la caja periódica. Los sistemas fueron equilibrados manteniendo las densidades y la estructura a 373K y 1 bar. La temperatura y presión se mantuvieron constantes utilizando el termostato Nosé-Hoover, respectivamente. Una vez alcanzada la densidad de equilibrio, se llevo a cabo una simulación de 400ps, con una distancia de *cutoff* de 16Å para las interacciones no enlazantes, de esta simulación se obtuvieron 2000 configuraciones. Cantidades estructurales como la función de distribución radial y espacial fueron calculadas desde las configuraciones generadas durante la simulación. Adicionalmen-

te, cada caja de simulación contiene 8 moléculas de soluto, a modo de representar un sistema diluido, evitando las interacciones soluto-soluto, y así, poder calcular la función de distribución radial entre las moléculas de soluto y de solvente, también la energía interacción en presencia de las moléculas de soluto.

La energía total de los sistemas simulados que contienen soluto y LI fue particionada en contribuciones para los diferentes pares — a saber, catión-anión, soluto-anión y soluto-catión — para cuantificar e identificar las interacciones predominantes. Para esto, la energía de cada configuración (con las mismas coordenadas atómicas) fue recalculada tomando en cuenta sólo el par interactuante relevante para cada caso. La energía de cada par a su vez fue descompuesta en términos intramoleculares de corto-alcance — tipo Lennard-Jones — y electrostáticos. De éste modo es posible obtener una visión más detallada de las diferencias energéticas del sistema.

4.2.2. Simulación Molecular de Butanol, Octano y Tolueno en Líquidos Iónicos

En esta sección hemos utilizado métodos de dinámica molecular clásica para tener una mejor representación del mecanismo responsable de la solvatación y las diferentes interacciones presentes en soluciones de 6 LIs — combinación de 5 cationes y 4 aniones diferentes, ver Tabla 4.1 y Figuras 4.1–4.2 — con tres solutos representantes de los principales grupos funcionales (alcano, alcohol y aromático, ver Figura 4.3). Para esto hemos utilizado la información experimental presente en el *Anexo* (Tabla 4.2).

Dentro de los LIs seleccionados tenemos una amplia variedad de cationes que se obtienen principalmente al variar los sustituyentes de las principales estructuras

Tabla 4.1: Nombre y sigla de líquidos iónicos utilizados en la simulación computacional.

Líquido Iónico	Nombre
[EMIM][NTf ₂]	bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio
[EMIM][OTf]	Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio
[EtOHMIM][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-etanol-3-metilimidazolio
[HMIM][NTf ₂]	bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio
[M ₃ BAm][NTf ₂]	bis(trifluorometanosulfonil)imida de N,N,N-trimetil-N-butil amonio
[MBPy][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-metil-N-butilpiridinio

básicas. Entre las estructuras básicas de catión encontramos de tipo amonio, imidazolio y piridinio, y se diferencian en sus sustituyentes. De este modo podremos observar la influencia de la estructura básica y sustituyentes presentes en el catión, en las interacciones soluto-solvente.

En la Figura 4.2, tenemos los diferentes aniones seleccionados, donde tres de los LIs elegidos presentan un anión común ([NTf₂⁻]). De este modo podremos observar la influencia del catión en las interacciones soluto-solvente al fijar el anión contituyente.

En las Figuras 4.1–4.3, se presenta la estructura y simbología utilizada para cada soluto y solvente. Los átomos son nombrados según su entorno químico, que está dado por los átomos vecinos y carga. Para conocer los principales sitios de interacción entre los pares soluto-catión, soluto-anión y catión-anión, hemos graficado las funciones de distribución radial y espacial (Tablas 4.3, 4.6 y 4.9).

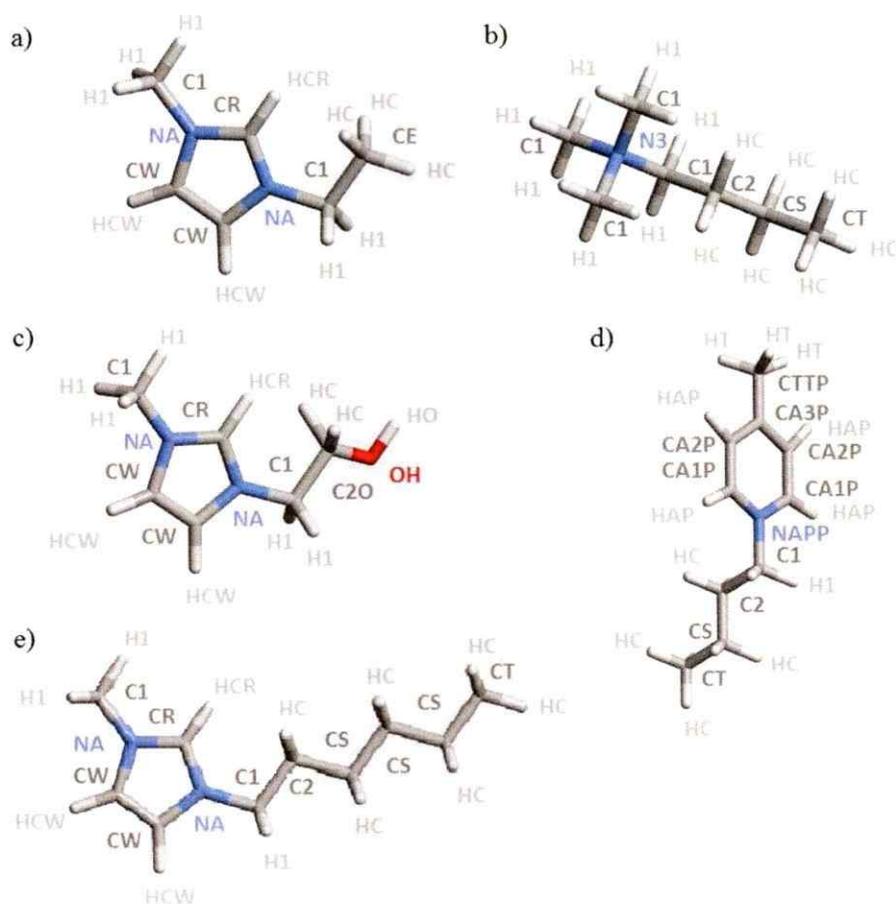


Figura 4.1: Estructuras y simbología utilizada en el campo de fuerza y función de distribución radial para los cationes a) [EMIM⁺]; b) [M₃BAm⁺]; c) [EtOHMIM⁺]; d) [MBPy⁺]; y e) [HMIM⁺].

Información Experimental

De las energías de solvatación obtenidas experimentalmente, podemos ver que el butanol es mejor solvatado que el tolueno y éste es mejor solvatado que el octano (ver Figuras 4.4). Se observa que los tres solutos coinciden en que son pobremente solvatados en [EtOHMIM][PF₆], en cambio la molécula de butanol es solvatada

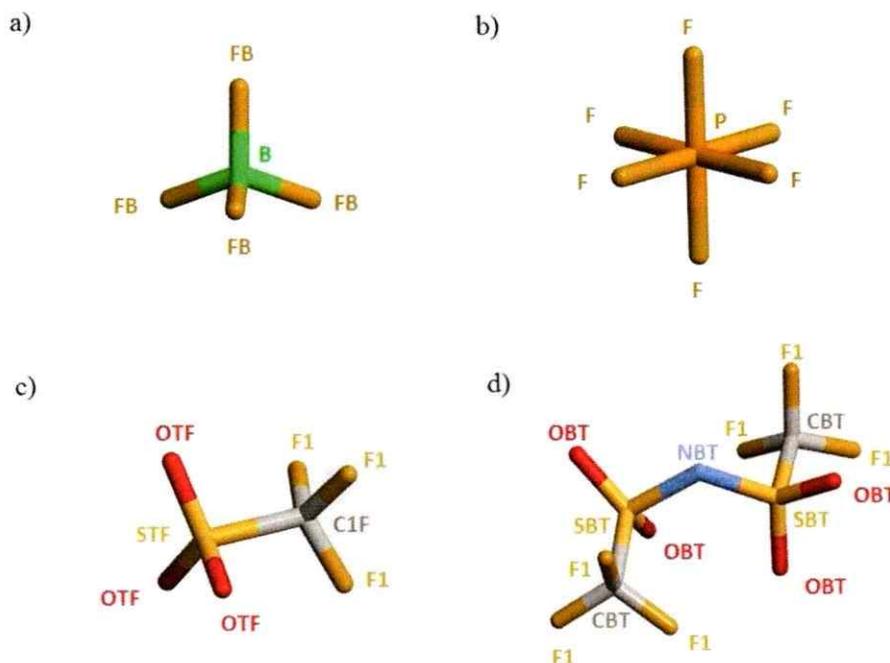


Figura 4.2: Estructuras y simbología utilizada en el campo de fuerza y función de distribución radial para los aniones a) $[BF_4]^-$; b) $[PF_6]^-$; c) $[OTf]^-$; y d) $[NTf_2]^-$.

Tabla 4.2: Energías de solvatación experimentales para butanol, octano y tolueno en diferentes LIs [kJ/mol].

Líquido Iónico	Butanol	Octano	Tolueno
$[EMIM][NTf_2]$	-19.12	-10.75	-18.07
$[HMIM][NTf_2]$	-19.96	-13.72	-18.87
$[M_3BAm][NTf_2]$	-19.41	-11.34	-17.74
$[EMIM][OTf]$	-22.64	-11.34	-18.12
$[EtOHMIM][PF_6]$	-18.33	-4.85	-13.93
$[MBPy][BF_4]$	-20.13	-9.46	-17.70

favorablemente en $[EMIM][OTf]$; octano y tolueno en $[HMIM][NTf_2]$.

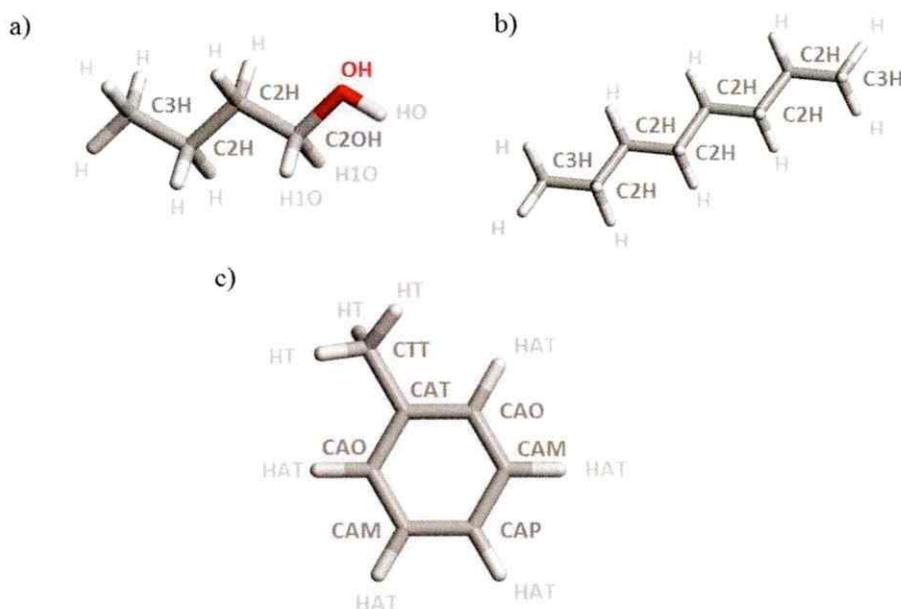


Figura 4.3: Estructuras y simbología utilizada en el campo de fuerza y función de distribución radial para los solutos a) butanol; b) octano; y c) tolueno.

4.2.3. Resultados y Discusión

Función de Distribución Radial, *rdf*

En la Tabla 4.3, observamos la función de distribución radial soluto-solvente para butanol en líquido iónico. En presencia de butanol se observa un *peak* característico alrededor de los 2.5 Å, entre el hidrógeno del grupo hidroxilo del butanol (-OH) y el átomo más electronegativo del anión (OBT, OTF, F y FB). En el [EMIM][OTf] se observa un *peak* de interacción mayor que en el resto de los LIs, esto reafirma el hecho que el butanol se solvata favorablemente en este LI. A diferencia del [EtOHMIM][PF₆] que pese a tener un *peak* de interacción con el grupo -OH del soluto presenta una

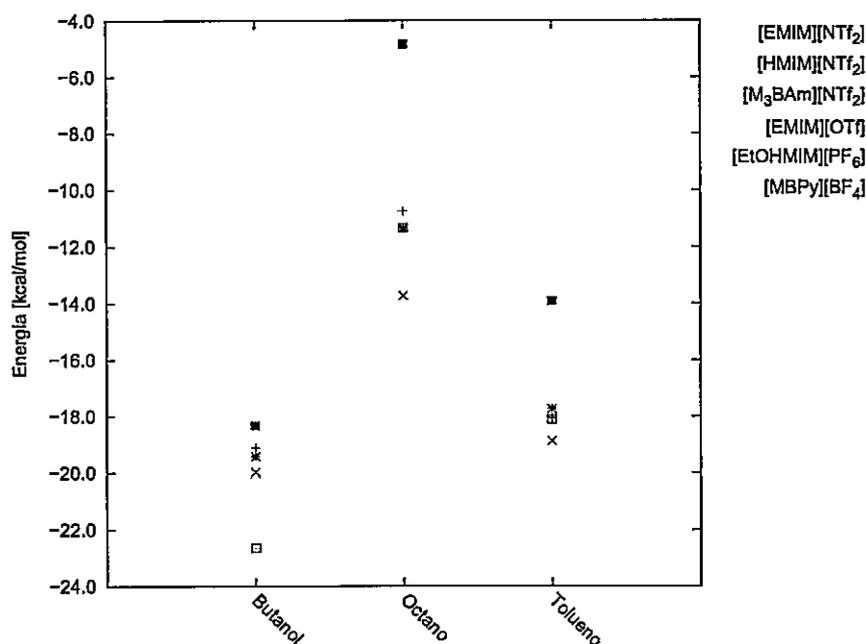
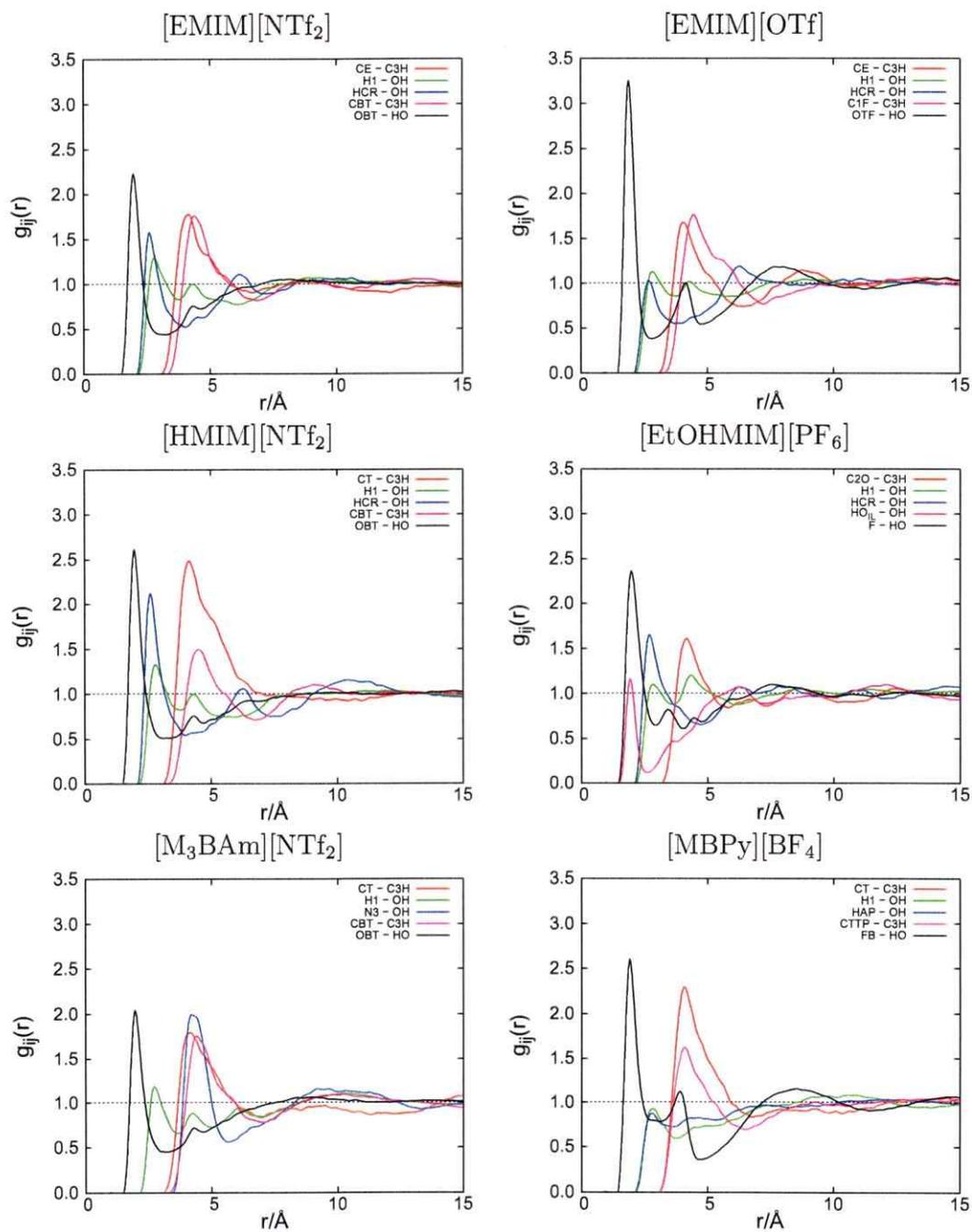


Figura 4.4: Energía de solvatación experimental para butanol, octano y tolueno en LIs.

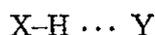
energía de solvatación menos favorable que el resto de los líquidos iónicos. Esto puede ser explicado porque éste LI presenta un *peak* de interacción catión-anión importante — ver *Anexo*, Tabla A.24 — entre el grupo hidroxilo del catión y el anión.

Para cuantificar la importancia de este *peak* de interacción de puente de hidrógeno, hemos estimado el carácter de enlace de hidrógeno entre los átomos mas electronegativos presentes en el anión del solvente y el hidrógeno del grupo OH- del butanol (ver Tabla 4.4). Este carácter se obtiene al integrar las curvas representadas en los gráficos presentados en el *Anexo* (Tabla A.25), utilizando como criterio la definición de puente de hidrógeno molecular, que se forma a una distancia máxima de 2.5 Å con un ángulo que varía entre 150.0 y 180.0 °. La capacidad donora o carácter donador, se refiere a la cantidad de enlaces de hidrógeno formados por cantidad de átomos

Tabla 4.3: Función de distribución radial soluto-solvente para butanol en líquido iónico.



donores de enlace de hidrógeno y la capacidad aceptora o carácter aceptor, se refiere a la cantidad de enlaces de hidrógeno formados por la cantidad de átomos aceptores de enlace de hidrógeno. Siendo el par donador/aceptor de enlace de hidrógeno:



Par donador/aceptor

Criterios Utilizados:

H...Y distancia mínima: 0.000 Å

H...Y distancia máxima: 2.500 Å

X-H...Y ángulo mínima: 150.0 °

X-H...Y ángulo máxima: 180.0 °

Tabla 4.4: Carácter de enlace de hidrógeno en líquido iónico.

LI	Enlace de Hidrógeno	Carácter Aceptor	Carácter Donor
[EMIM][NTf ₂]	But-O-H ... OBT	0.0064	0.4023
	But-O-H ... HCR	0.0000	0.0001
	But-O-H ... HCW	0.0000	0.0006
[HMIM][NTf ₂]	But-O-H ... OBT	0.0087	0.3827
	But-O-H ... HCR	0.0000	0.0001
	But-O-H ... HCW	0.0000	0.0003
[M ₂ BAm][NTf ₂]	But-O-H ... OBT	0.0055	0.3454
[EMIM][OTf]	But-O-H ... OTF	0.0098	0.6133
	But-O-H ... HCR	0.0000	0.0004
	But-O-H ... HCW	0.0000	0.0005
[EtOHMIM][PF ₆]	But-O-H ... F	0.0156	0.9770
	But-O-H ... HCR	0.0000	0.0002
	But-O-H ... HCW	0.0000	0.0003
[MBPy][BF ₄]	But-O-H ... F	0.0139	0.6091
	But-O-H ... HAPF	0.0000	0.0020

Considerando la ventaja numérica de átomos aceptores de puente de hidrógeno que tienen los aniones [BF₄⁻] y [PF₆⁻], hemos estimado la capacidad donora por átomo para cada LI. Podemos destacar que el anión [OTf⁻] presenta una mayor capacidad

de formar puentes de hidrógeno que el resto de los aniones. Esto en concordancia con los resultados observados experimentalmente (ver Tabla 4.5).

Tabla 4.5: Carácter donador de enlace de hidrógeno en líquido iónico.

LI	Enlace de Hidrógeno O-H ... Y	Carácter Donor (C.D.)	Número de átomos de Y	Total de CD por átomos de Y
[EMIM][NTf ₂]	But-O-H ... OBT	0.4023	4	0.101
[HMIM][NTf ₂]	But-O-H ... OBT	0.3827	4	0.096
[M ₂ BAm][NTf ₂]	But-O-H ... OBT	0.3454	4	0.086
[EMIM][OTf]	But-O-H ... OTF	0.6133	3	0.204
[EtOHMIM][PF ₆]	But-O-H ... F	0.9770	6	0.163
[MBPy][BF ₄]	But-O-H ... F	0.6091	4	0.152

En la Tabla 4.6, observamos la función de distribución radial soluto-solvente para octano en líquido iónico. En presencia de octano no se observan *peaks* relevantes, excepto para los carbonos terminales (CE o CT) del sustituyente alquílico del catión ([EMIM][NTf₂], [HMIM][NTf₂], [M₃BAm][NTf₂] y [MBPy][BF₄]). En el caso del [EtOHMIM][PF₆] no se observan estos *peaks* característicos, dado que el catión no presenta región apolar — debido al grupo -OH (*vide supra*, Tabla A.24) — como el resto de los LIs. La Tabla 4.7 muestra la formación de dominios apolares — región verde — entre el soluto y la cadena alquílica del catión, la formación de estos dominios favorece la solvatación del octano como es el caso del [HMIM][NTf₂].

En la Tabla 4.9 observamos la función de distribución radial soluto-solvente para tolueno en líquido iónico. En presencia de moléculas de tolueno se observa un *peak* entre los carbonos aromáticos del tolueno y los átomos aromáticos del catión. En el caso del [EtOHMIM][PF₆] presenta *peaks* con $g(r)$ menores a 1.5 esto puede ser explicado por la competencia entre el soluto, el catión y el anión (*vide supra*, Tabla A.24). La Tabla 4.8 muestra la función de distribución espacial del soluto, donde se puede observar una interacción preferencial entre el anillo aromático del tolueno y la región cargada del catión — zona roja — que por lo general representa al anillo

Tabla 4.6: Función de distribución radial soluto-solvente para octano en líquido iónico.

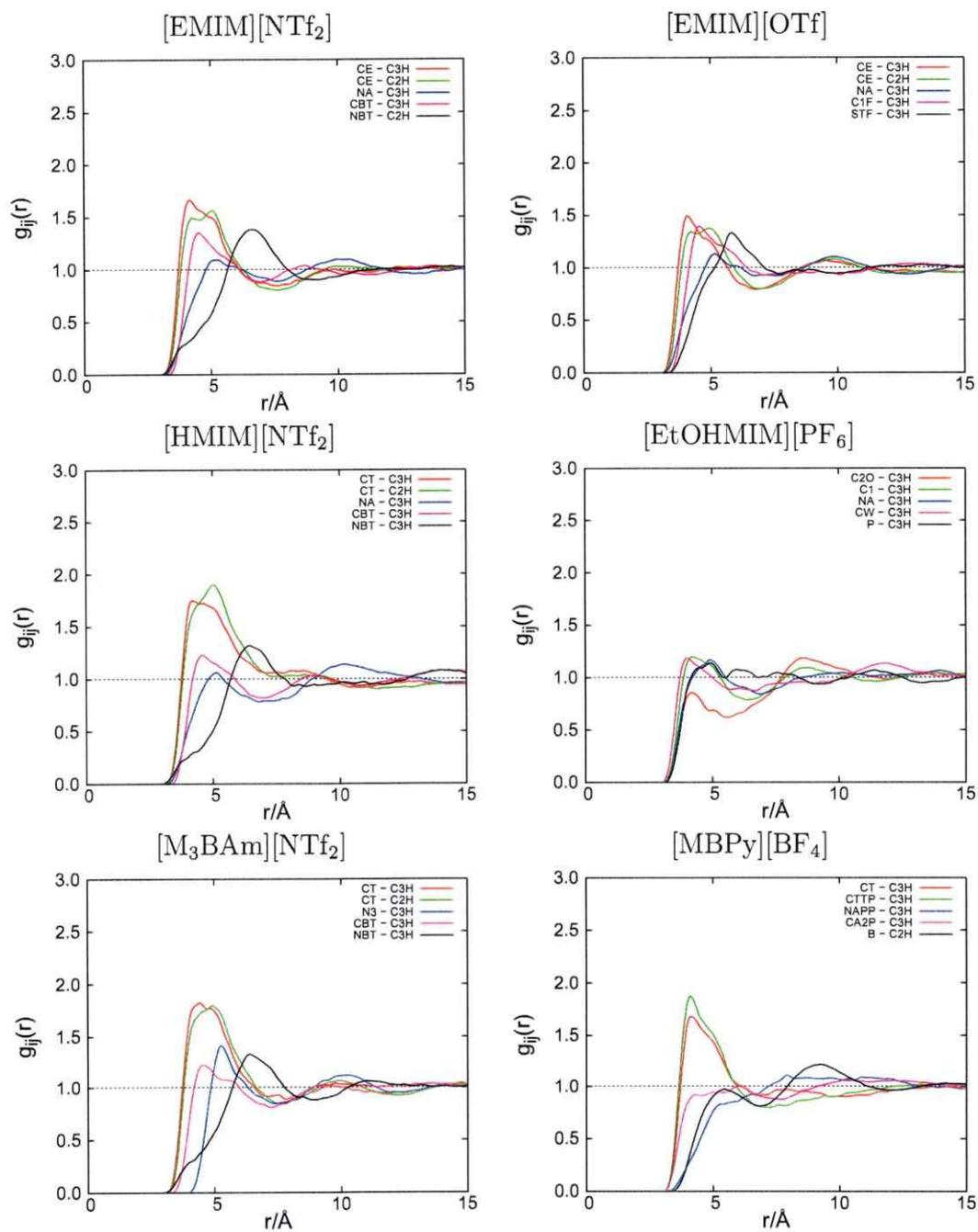
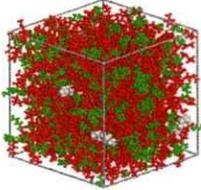
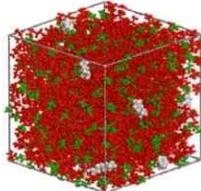
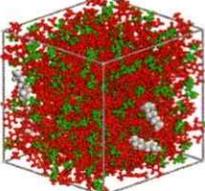
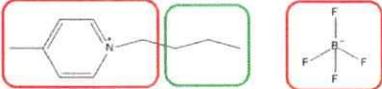


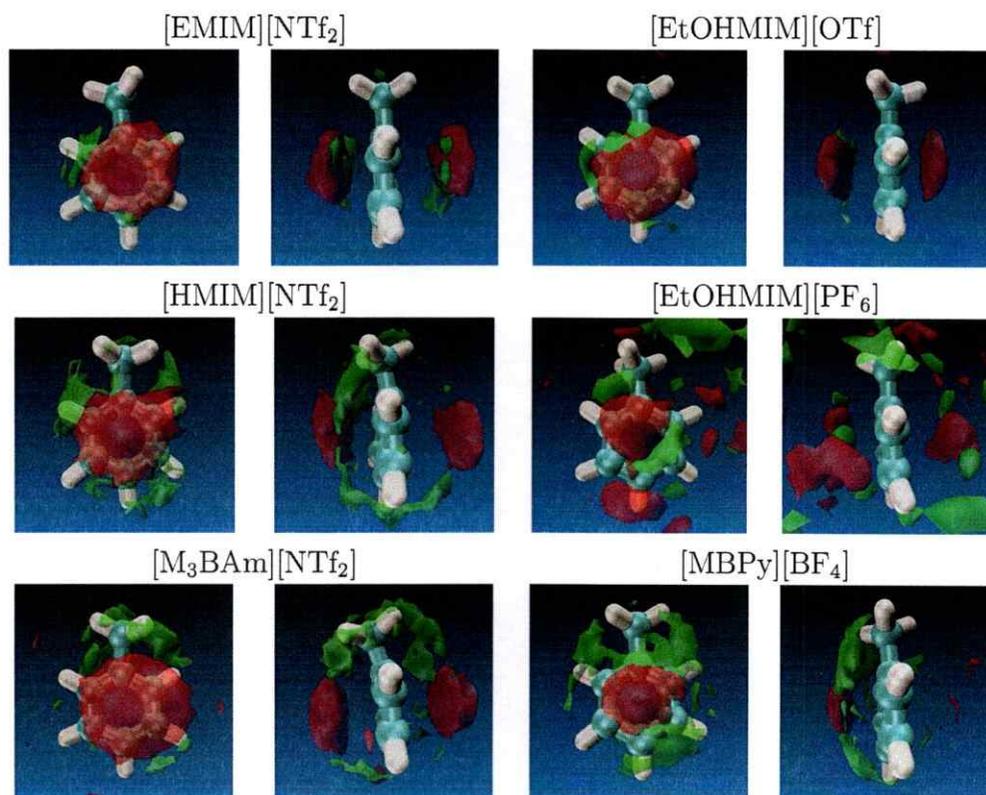
Tabla 4.7: Formación de microdominios en celdas de simulación molecular de octano en diferentes LIs.

LI	Celda 3D	Estructura Molecular del Solvente
[HMIM][NTf ₂]		
[M ₃ BAm][NTf ₂]		
[MBPy][BF ₄]		

* Dominio de color verde representa región apolar del líquido iónico, el dominio de color rojo representa la región polar o cargada del líquido iónico. La celda es presentada en 3 dimensiones — x , y y z — y las moléculas de octano se presentan de color gris; para mejor visualización ver Tabla A.23 del *Anezo*.

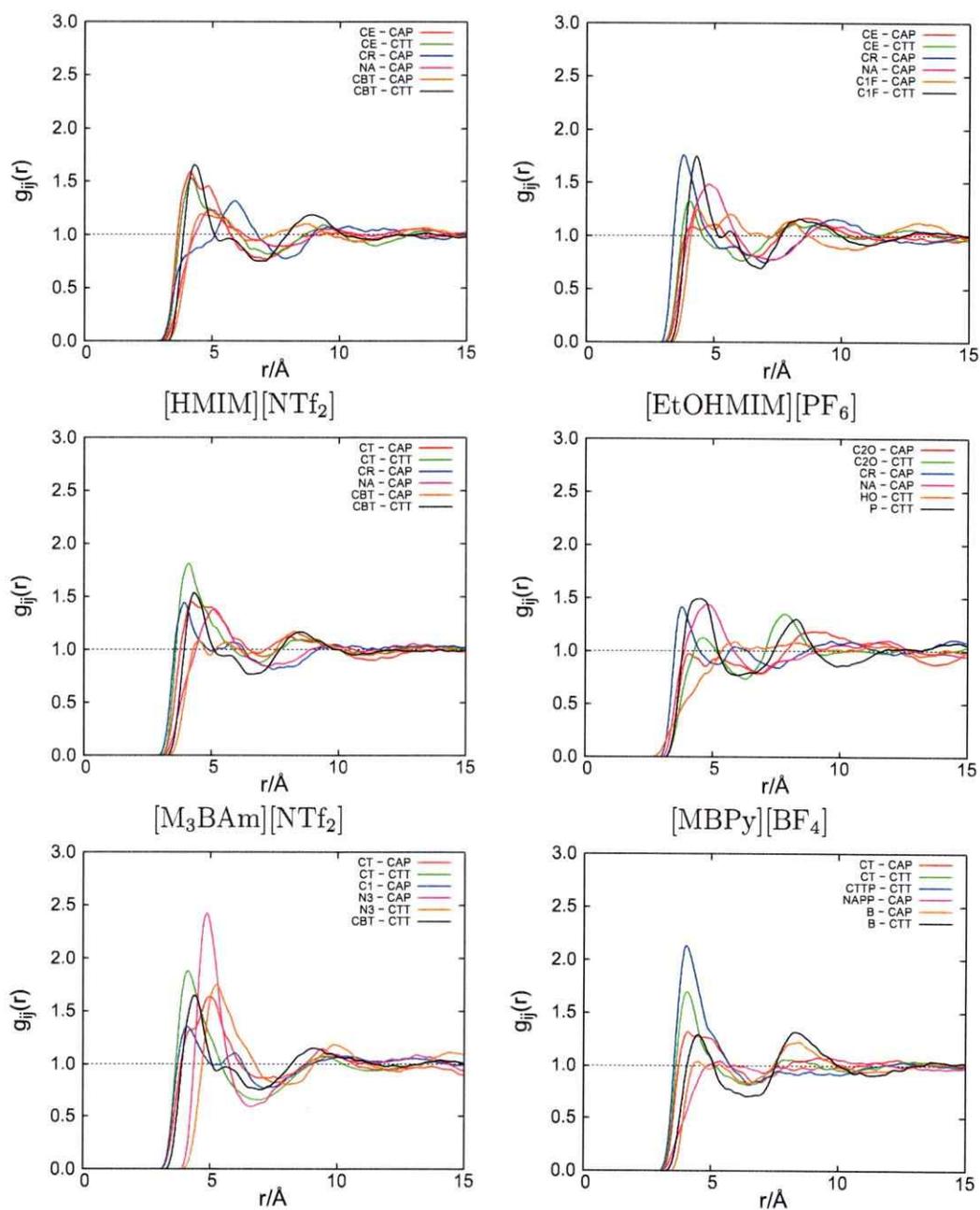
aromático — excepto para el [M₃BAm][NTf₂] donde representa la región cercana al nitrógeno del grupo amonio — lo cual se puede interpretar como una interacción de tipo *stacking* entre el anillo del soluto y el catión.

Tabla 4.8: Función de distribución espacial para tolueno en líquido iónico.



* La zona verde representa la interacción del carbono terminal — CE o CT— alrededor de la molécula de tolueno; la zona roja representa la región cargada del catión.

Tabla 4.9: Función de distribución radial soluto-solvente para tolueno en líquido iónico.



4.3. Aplicación de Simulación Molecular en Líquidos Iónicos

En esta parte del trabajo utilizaremos la experiencia aprendida en la sección anterior para explicar la diferencia de solubilidad en dos sistemas estudiados experimentalmente. En las secciones 4.3.1 y 4.3.2 se estudió la diferencia de solubilidad entre Etano/Etileno en tres LIs basados en el catión imidazolio — incluyendo insaturaciones en la cadena alquímica del catión — fijando el anión $[\text{NTf}_2^-]$; y la diferencia de solubilidad entre *n*-butano/*i*-butano — incluyendo ramificaciones en el soluto — en tres líquidos iónicos del tipo $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, respectivamente.

4.3.1. Diferencias de Solubilidad de $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ en Líquidos Iónicos

En esta sección se estudió la influencia de insaturaciones presentes en la cadena alquímica del catión imidazolio sobre la solubilidad de etano (C_2H_6) y etileno (C_2H_4) en tres líquidos iónicos. Se fijó el anión bis(trifluorometanosulfonil)amida, para el 1-butil-3-metilimidazolio $[\text{BMIM}^+]$ el cual no presenta insaturaciones; 1-metil-3-(buten-3-il)imidazolio $[\text{C}_1(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Im}^+]$ el cual presenta un doble enlace terminal en la cadena alquímica; y por último el 1-metil-3-bencilimidazolio $[\text{C}_1(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Im}^+]$ el cual presenta un grupo bencilo en la cadena alquímica del catión. Experimentalmente se ha observado que la solubilidad de los gases decrece cuando la cadena alquímica del catión es funcionalizada con un grupo insaturado. Las técnicas de simulación molecular nos permiten la identificación de los mecanismos de solvatación y el reconocimiento de los sitios de solvatación preferenciales para cada gas en los diferentes

$[\text{C}_1(\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$, debido a que presenta interacciones más favorables, expresada en una entalpía de solvatación más negativa para el C_2H_4 que para el C_2H_6 . Para el $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{C}_1(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$, la alta solubilidad del etileno es explicada por las entropías de solvatación que son más favorables, observándose un efecto más pronunciado en el $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ incluso considerando que la diferencia de solubilidad entre etano y etileno es más grande para $[\text{C}_1(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$ que para los otros LIs.

Tabla 4.10: Propiedades termodinámicas de solvatación de C_2H_6 y C_2H_4 a 373K en $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1(\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$, y $[\text{C}_1(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$.

Líquido Iónico	$\Delta_{\text{solv}}\text{H}^\infty$ [kJ/mol]	$T\Delta_{\text{solv}}\text{S}^\infty$ [kJ/mol]
C_2H_6		
$[\text{C}_1(\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$	-8.90 ± 0.1	-22.2 ± 0.7
$[\text{C}_1(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$	-10.1 ± 0.1	-23.9 ± 0.7
$[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]^a$	-13.0 ± 0.1	-26.3 ± 0.8
C_2H_4		
$[\text{C}_1(\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$	-11.1 ± 0.2	-23.6 ± 0.7
$[\text{C}_1(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$	-9.52 ± 0.1	-22.3 ± 0.5
$[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$	-11.9 ± 0.1	-24.2 ± 0.7

^a Información tomada desde la ref. [102], el resto de la información experimental fue tomada desde la ref. [100].

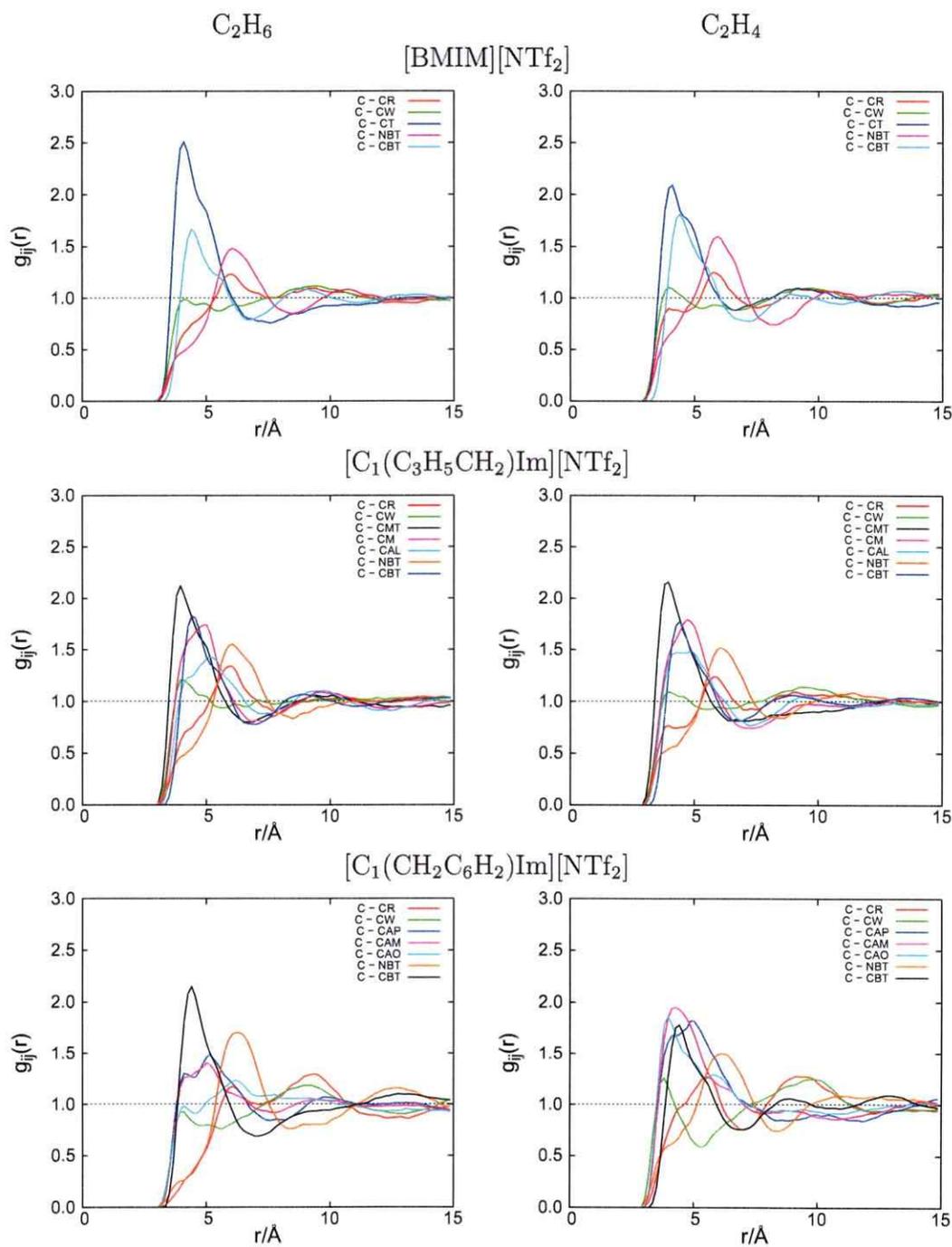
Resultados y Discusión

Para obtener una visión más completa del mecanismo molecular responsable del comportamiento observado experimentalmente, hemos analizado la estructura de las soluciones gas-LI, mediante el cálculo de la función de distribución radial soluto-solvente para todos los sistemas. En las Tabla 4.11, podemos ver la función de distribución radial más significativas para el par soluto-solvente. Las diferencias más notables en la estructura de las soluciones de los dos gases se observaron para el líquido iónico funcionalizado con el grupo bencilo en el catión. En este caso el etano

presenta una mayor probabilidad de encontrarse cercano al anión del LI, mientras que el etileno presenta un *peak* de interacción con mayor probabilidad con el anillo bencilo del catión, lo que puede entenderse como una evidencia de que existe una interacción $\pi-\pi$ entre el etileno y el catión del LI.

En la función de distribución espacial del $[C_1(CH_2C_6H_2)Im][NTf_2]$, podemos ver que el etano se solvata preferencialmente cercano a los hidrógenos ecuatoriales del grupo bencilo, en cambio el etileno se sitúa en el plano del anillo aromático de la cadena alquílica del catión. Queda en evidencia que las moléculas de etileno se solvatan preferencialmente cerca de los hidrógenos ecuatoriales del anillo imidazolio. En la Figura 4.7, podemos observar dos gráficos en los cuales se ha descompuesto la energía potencial total sobre todas las configuraciones del sistema entre cada par — catión-anión, soluto-catión y soluto-anión — interactuante. La energía de interacción catión-anión es más negativa para el $[C_1(CH_2C_6H_2)Im][NTf_2]$ en presencia del etano que en presencia del etileno, esto es compatible con la alta entropía de solvatación observada experimentalmente para el etileno. La diferencia en la energía potencial se debe al cambio en la contribución electrostática, siendo la interacción catión-anión mas fuerte en presencia de etano que de etileno.

Tabla 4.11: Función de distribución radial soluto-solvente para C_2H_6 (lado izquierdo) y C_2H_4 (lado derecho).



Importantes diferencias son observadas en los gráficos de *rdf* de los LIs [BMIM][NTf₂] y [C₁(C₃H₅CH₂)Im][NTf₂], para estos gases. Para el [BMIM][NTf₂], ambos solutos se encuentran cerca de la cadena alquílica, pero en el caso del etileno, el gas se encuentra preferencialmente cerca del anillo imidazolio. El *peak* de interacción entre los átomos terminales de la cadena alquílica y el etileno, es más ancho que en el caso del etano lo cual indica una mayor movilidad del soluto — más sitios de interacción soluto-solvente — lo que concuerda con la diferencia de entropía experimental que favorece a este gas. Para el [C₁(C₃H₅CH₂)Im][NTf₂] no se observan diferencias significativas en el gráfico de función de distribución radial, pero en el *rdf* del [C₁(CH₂C₆H₂)Im][NTf₂] (Tabla 4.11), podemos ver una pequeña diferencia en la solvatación de los dos gases cuando se encuentran cerca del átomo terminal de la cadena alquílica, al etileno es más probable encontrarlo en el extremo de la cadena alquílica, alrededor del doble enlace (Figura 4.6).

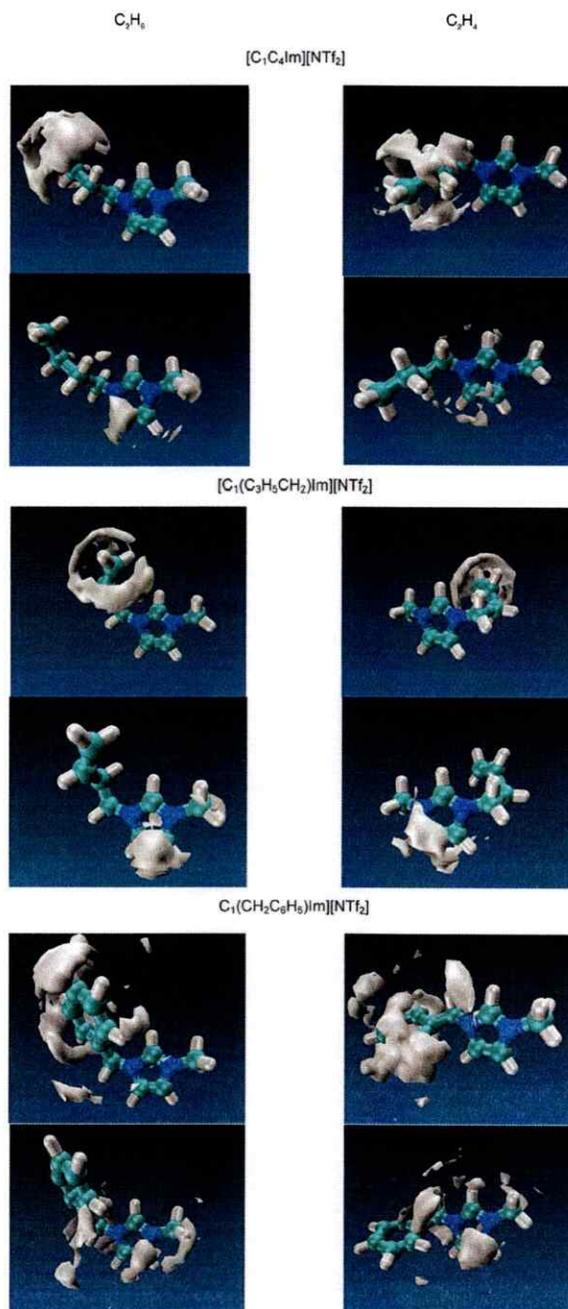


Figura 4.6: Función de distribución espacial del centro de masa de dos solutos alrededor de los átomos terminales de la cadena alquílica del catión o alrededor de átomos del anillo aromático del catión imidazolio. La superficie corresponde a una probabilidad de iso-densidad 3.0 veces el promedio de la densidad en el sistema.

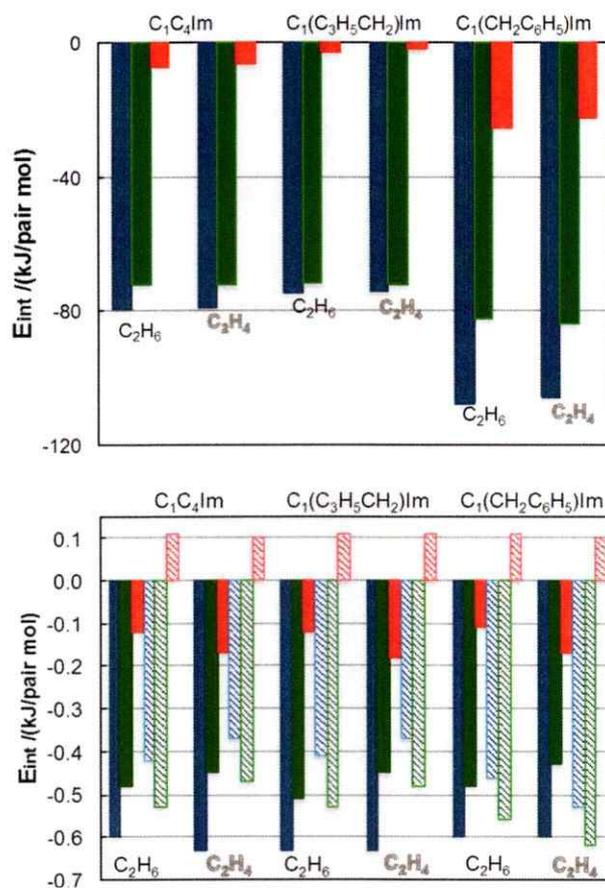


Figura 4.7: Gráficos de descomposición de la energía calculada por simulación molecular. Barras de color azul representan la energía potencial total del sistema; Barras de color verde representan las interacciones de corto alcance y las barras de color rojo representan la contribución electrostática a la energía de interacción. En el gráfico superior se presenta la energía de interacción catión-anión para los 3 LIs; y en el gráfico inferior la energía de interacción soluto-líquido iónico para los 3 LIs. Barras completas representan la energía de interacción soluto-anión y barras con patrón representan la energía de interacción soluto-catión.

4.3.2. Diferencias en la Solvatación de *n*-Butano/*i*-Butano en Líquidos Iónicos.

En esta sección las técnicas de simulación molecular serán utilizadas de modo predictivo, para identificar los mecanismos de solvatación y determinar cual de los sitios son preferenciales en la solvatación de *n*-butano e *i*-butano en LIs del tipo $[C_n\text{MIM}^+]$ (para $n=2, 4$ y 6) fijando el anión bis(trifluorometanosulfonil)amida, $[\text{NTf}_2^-]$.

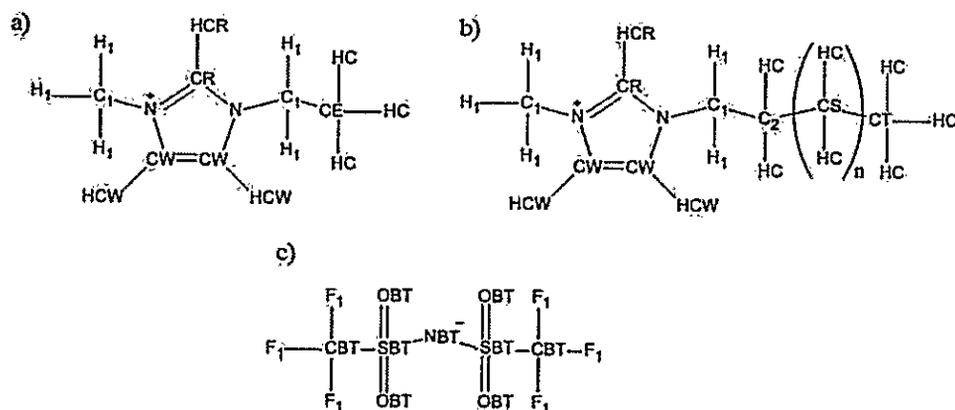


Figura 4.8: Estructura y simbología para a) $[\text{EMIM}^+]$; b) para $n=(6,10)$, $[\text{HMIM}^+]$ y $[\text{DMIM}^+]$; c) $[\text{NTf}_2^-]$.

Para el análisis de los resultados es necesario tener en cuenta la simbología de las moléculas de soluto: C3H representa un átomo de carbono que se encuentra unido a 3 átomos de hidrógeno; C2H a 2 átomos de hidrógeno; y C1H a un sólo átomos de hidrógeno.

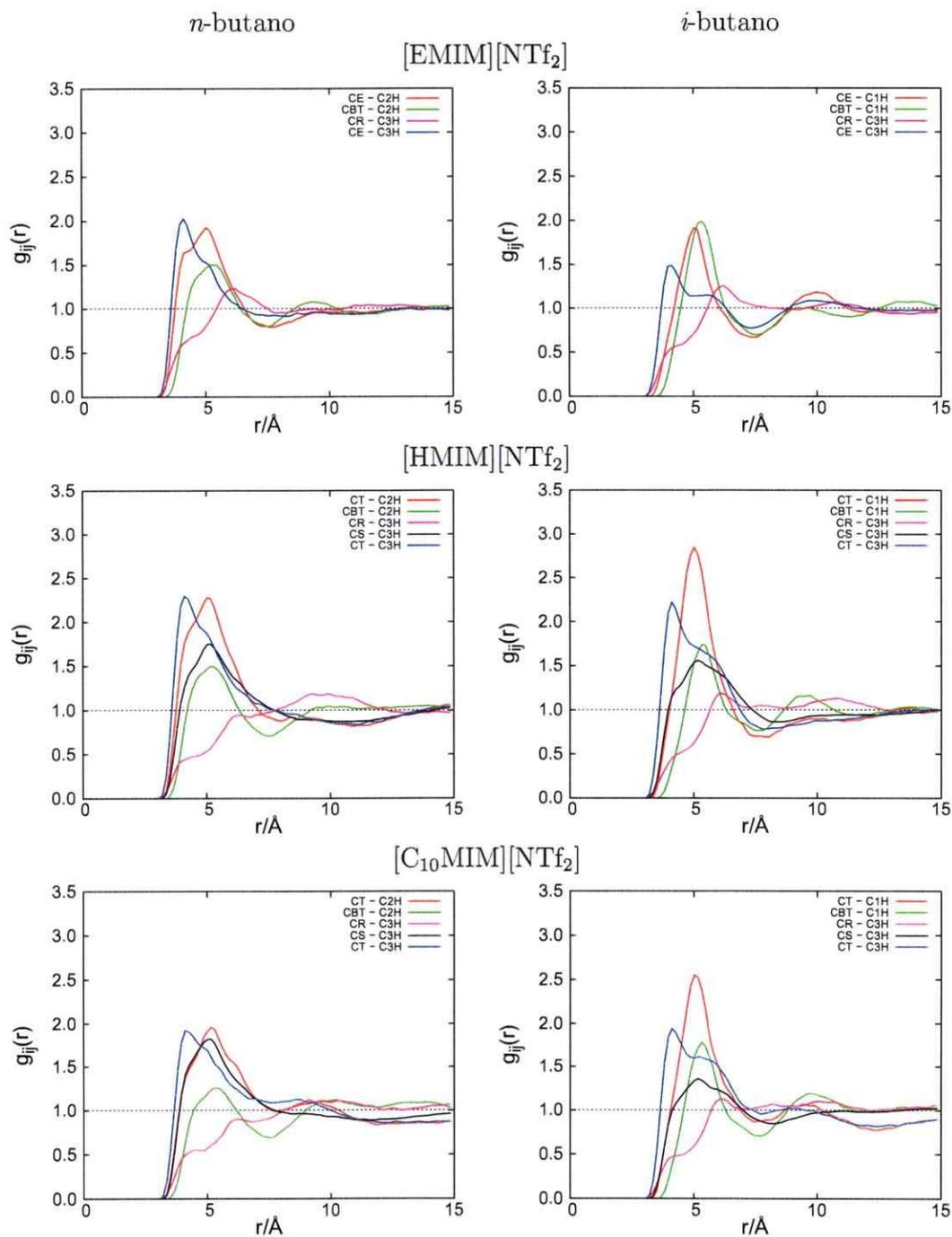


Resultados y Discusión

En la Tabla 4.12, se encuentran los gráficos de la función de distribución radial del par soluto-solvente. En las *rdf* se observan diferencias significativas entre los solutos, donde el principal *peak* de interacción está dado por el carbono terminal de la cadena alquílica sustituyente (CE y CT) y los átomos de carbono del soluto. Como se observa en los LIs $[C_6MIM][NTf_2]$ y $[C_{10}MIM][NTf_2]$ existe un *peak* de interacción que no presenta el $[C_2MIM][NTf_2]$ y que representa la interacción entre los carbonos CS de la cadena alquílica (ver Tabla 4.17). Este *peak* de interacción predice que para $n = 6$, el *n*-butano puede ser favorecido entálpica y entrópicamente, debido a que presenta más sitios de interacción que el *i*-butano — una mayor probabilidad de interacción con los carbonos CS de la cadena alquílica —, siendo estos *peaks* más anchos que para el *i*-butano lo que denota una mayor movilidad que favorece la entropía de este sistema. Así también para $n = 10$, podemos ver que la diferencia entrópica está marcada por el ancho del *peak* de interacción — y relacionado con la movilidad del solutos en los sitios de interacción del solvente — principalmente del átomo del oxígeno del anión $[NTf_2^-]$ y entre el carbono terminal del sustituyente alquílico del catión (note que el *peak* de interacción CT - C1H además de ser más angosto que el resto de los *peaks* presenta una mayor probabilidad, lo que afecta directamente la movilidad del soluto, por ende la entropía).

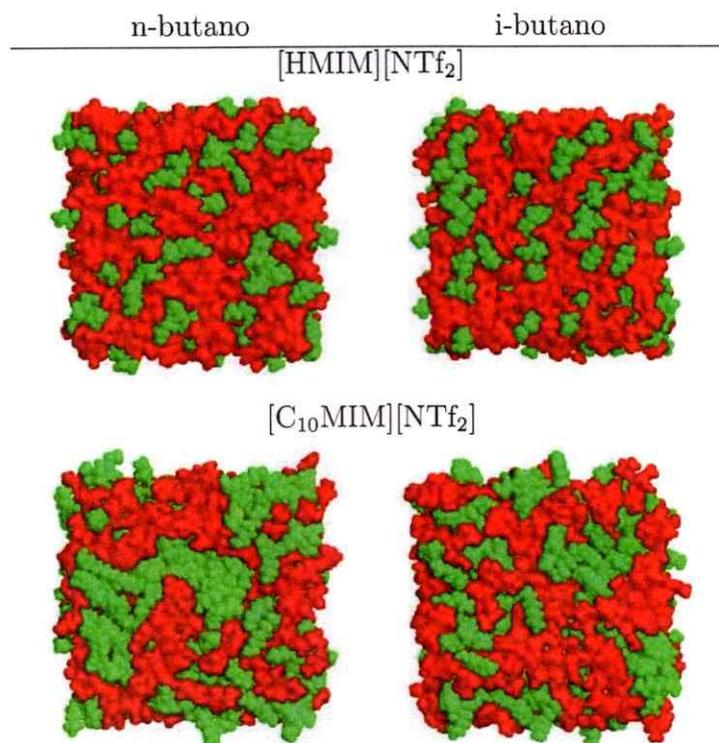
En la Tabla 4.13, podemos ver la segregación o bien formación de dominios polares — rojo — y apolares — verde — propiciado por el aumento de la cadena alquílica del catión. Estos dominios apolares aumentan la probabilidad de generar interacciones que favorezcan la estabilidad de los solutos en los líquidos iónicos. Note que

Tabla 4.12: Función de distribución radial soluto-solvente para *n*-butano e *i*-butano en líquido iónico.



este fenómeno va acompañado de una mayor interacción de los centros cargados del catión y del anión (ver *Anexo*, Tabla A.26).

Tabla 4.13: Dominio polar-apolar en celdas de *n*-butano e *i*-butano en líquido iónico.



* Dominio de color verde representa región apolar del líquido iónico, el dominio de color rojo representa la región polar o cargada del líquido iónico. La celda es presentada en 2 dimensiones — x y y — y las moléculas de soluto se encuentran dentro de la descripción de región apolar.

De las Tablas 4.12 y 4.13, se puede predecir que la solvatación de estos solutos será favorecida al aumentar el largo de la cadena de $n = 2$ a $n = 10$ — aumentan los sitios de interacción y la formación de dominio apolares —, y se favorece la contribución entálpica y entrópicamente del *n*-butano por sobre el *i*-butano.

4.4. Conclusiones

En este capítulo hemos utilizando técnicas de dinámica molecular clásica para analizar y predecir las propiedades estructurales de solvatación de sistemas compuestos por 9 líquidos iónicos — combinación de 8 cationes y 4 aniones — y 7 moléculas de solutos diferentes. La función de distribución radial representa una poderosa herramienta que permite conocer la estructura de solvatación y las principales interacciones responsables de la estabilización — desestabilización — de los solutos. Así dependiendo la naturaleza del sistema podemos estudiar los factores que diferencian la estabilidad en los diferentes solvente. Un ejemplo de esto son los alcoholes para los cuales hemos utilizado la *rdf* de átomos que son posibles donores o aceptores de enlace de hidrógeno, para poder estudiar y cuantificar esta interacción. En el caso de los alcanos, la *rdf* muestra principalmente interacciones entre el soluto y los carbonos terminales presentes principalmente como sustituyentes de las cadenas alquílicas de los cationes, indicando la presencia de segregación de dominios apolares que pueden ser visualizados desde la simulación molecular. La función de distribución espacial nos permitió observar posibles interacciones de tipo $\pi - \pi$ /*stacking* para compuestos aromáticos o saturados.

En el estudio de solubilidad C_2H_6/C_2H_4 , las simulaciones moleculares muestran que la entropía de solvatación es más favorable cuando la presencia del gas debilita las interacciones catión-anión o cuando el soluto puede interactuar con diferentes sitios del líquido iónico. En el estudio de estabilidad *n*-butano/*i*-butano, las simulaciones moleculares predicen que la entropía de solvatación favorecerá al soluto que sea capaz de interactuar con diferentes sitios del líquido iónico y con la formación de dominios apolares, como es el caso del *n*-butano.

Capítulo 5

Modelo de Contribuciones al Efecto Solvente Basado en la Estructura Electrónica

En este capítulo se propone un modelo cualitativo y complementario a los modelos anteriores, que nos permite comparar las diferentes contribuciones — a saber, la contribución electrostática, de dispersión, transferencia de carga y de enlace de hidrógeno — con la energía libre de solvatación. El principal objetivo es entender a nivel de estructura electrónica la importancia de las distintas interacciones que presenta el complejo soluto-líquido iónicos para los posibles LIs existentes. Mediante el uso de conceptos relativos a la teoría del funcional de la densidad, se obtienen la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y del orbital más bajo desocupado (LUMO), la polarizabilidad, momento dipolar y potencial electrostático para 17 líquidos iónicos — combinación de 9 cationes y 6 aniones — y para 16 solutos de origen orgánico — 5 alcoholes, 5 alcanos y 6 compuestos aromáticos, Grupo I —, los cuales representan a 3 de los principales grupos funcionales. Este modelo pretende de un modo cualitativo entregar información útil para la descripción del fenómeno de solvatación, a partir de cálculos de estructura electrónica de las moléculas de soluto

y solvente por separado, sin necesidad de realizar todas las posibles combinaciones. A diferencia del modelo de super-molécula, donde para considerar todas las combinaciones posibles entre 17 LIs y 16 moléculas de soluto sería necesario realizar 272 cálculos, en este modelo sólo se realizaron 33 optimizaciones, permitiéndonos esquematizar el comportamiento del solvente frente a los diferentes solutos observando solamente sus propiedades intrínsecas (electrónicas). Finalmente, se obtuvieron resultados comparables al comportamiento observado experimentalmente y se aplicó el modelo de modo predictivo para 14 moléculas (Grupo II) donde se compararon los resultados las tendencias obtenidas en las moléculas del Grupo I, pero desde un punto de vista cualitativo y con un menor costo computacional que los modelos mostrados anteriormente.

5.1. Marco Teórico

Para el cálculo de las principales contribuciones, la geometría y estructura electrónica del soluto y del monómero del líquido iónico han sido optimizadas utilizando el *software Gaussian 09* [78], con el funcional LC- ω PBE [103] y un pseudopotencial de Stuttgart [104].

En el marco de la teoría del funcional de la densidad, la energía del estado basal de un átomo o molécula está descrita en términos de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$,

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr v(r)\rho(\vec{r}) \quad (5.1)$$

donde $v(r)$ es el potencial externo que incluye al potencial nuclear, y $F[\rho]$ es el funcional de Hohenberg y Kohn [105] descrito por la energía cinética electrónica y la

energía de repulsión electrón-electrón, $T[\rho] + V_{ee}[\rho]$. El potencial químico electrónico se define como la primera derivada parcial de $E[\rho]$ con respecto al número de electrones N , a potencial externo constante ($v(r)$),

$$\mu_{elec} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (5.2)$$

la dureza global del sistema se define como la segunda derivada parcial de $E[\rho]$ con respecto al número de electrones, a potencial externo constante,

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (5.3)$$

El potencial químico electrónico, μ_{elec} , se define como la tendencia a escapar de los electrones desde un sistema en equilibrio o bien, como la resistencia del sistema a variar el número de electrones; el descriptor η se puede interpretar como la resistencia del potencial químico a cambiar el número de electrones, o la resistencia al cambio o deformación. Debido a que la evaluación de los valores del μ_{elec} y la η a partir de las ecuaciones 5.2 y 5.3 no es fácil, y tampoco es posible derivar el cambio de energía para una fracción de electrón, es preciso utilizar la aproximación de Koopsmans [106] y el método de diferencias finitas [107]. Donde se obtienen las siguientes ecuaciones,

$$\mu_{elec} = -\frac{1}{2}(EA + IP) = \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO}) \quad (5.4)$$

y

$$\eta = IP - EA = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO} \quad (5.5)$$

donde IP es el potencial de ionización vertical y EA es la afinidad electrónica. En

este modelo las energías de LUMO positivas fueron reemplazadas por cero [108,109], usando las ecuaciones 5.6 y 5.7,

$$\mu_{elec} = \frac{1}{2} (\min[\epsilon_{LUMO}, 0] + \epsilon_{HOMO}) \quad (5.6)$$

y

$$\eta = \min[\epsilon_{LUMO}, 0] - \epsilon_{HOMO} \quad (5.7)$$

5.1.1. Contribución Electroestática

Cuando hablamos de solventes iónicos como los LIs inmediatamente asociamos interacciones de tipo electrostáticas a estos, debido a que la interacción entre cargas eléctricas es una de las más importantes contribuciones a la energía de solvatación. Si consideramos dos cargas q_1 y q_2 , puestas en un medio (con constante dieléctrica ϵ) a una distancia r entre ambas cargas, la fuerza electrostática entre ellas es expresada mediante la siguiente ecuación,

$$F_{elect} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (5.8)$$

La mayoría de los solventes consisten en moléculas que presentan un momento dipolar permanente (m , para distinguirlo del potencial químico). Así, análogo a la fuerza electrostática de la ecuación 5.8, la fuerza de interacción ejercida por dos dipolos surge de la expansión en serie de Taylor del potencial electrostático (ecuación 5.9 y 5.10) [110].

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \quad (5.9)$$

y

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^n q + \frac{1}{r^2} \sum_{i=1}^n q_i r_i \cos \theta_i + \frac{1}{r^3} \sum_{i=1}^n \frac{q_i r_i^2}{2} (3 \cos \theta_i - 1) + \dots \quad (5.10)$$

Dado a que desconocemos los radios, volumen y forma exacta de la cavidad — por el tipo cualitativo del modelo — la distancia soluto-solvente, r , no será considerada. De esta forma resulta natural representar la contribución electrostática como el producto de los momento dipolares — que representa la distribución de carga en la molécula — del soluto y solvente (ecuación 5.11).

$$C_{elect} = m_{LIM_s} \quad (5.11)$$

5.1.2. Contribución de Dispersión (C6)

Las moléculas de solvente con alta polarizabilidad — valores de α_p — tienden a interactuar fácilmente con solutos polarizables, mediante fuerzas de dispersión. La polarizabilidad se define como la tendencia relativa de una distribución de cargas — tal como la nube electrónica de un átomo o molécula — a ser distorsionada de su forma normal frente un campo eléctrico externo, que puede ser causado por la presencia de un ión cercano o un dipolo. Así las fuerzas de dispersión son el resultado de las fluctuaciones de la densidad electrónica, y son proporcionales al producto de las polarizabilidades de las especies interactuante.

La contribución de dispersión es considerada en este trabajo como el coeficiente de London C6, que se relaciona a la dureza global y la polarizabilidad [109].

$$C6 \cong \frac{3}{2} \alpha_{p,LI} \alpha_{p,s} \frac{\eta_{LI} \eta_s}{\eta_{LI} + \eta_s} \quad (5.12)$$

5.1.3. Transferencia de Carga

También hemos considerado la transferencia de carga de Parr y Pearson [111], donde se espera una importante contribución que acompañe una disminución en la energía de solvatación como resultado de ésta contribución. La dirección de transferencia de carga (C.T. por su sigla en inglés *Charge Transfer*) es controlada por la diferencia de potencial químico, en cambio el parámetro de dureza global absoluta inhibe esta transferencia como podemos observar en la siguiente ecuación,

$$\Delta N = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_{elec,LI} - \mu_{elec,s}}{\eta_{LI} + \eta_s} \right) \quad (5.13)$$

5.1.4. Contribución de Interacciones Específicas

El enlace de hidrógeno es una interacción clave en el ámbito de reconocimiento molecular. Desde un punto de vista energético, un enlace o puente de hidrógeno contribuye algunas kcal/mol a las estabilización del complejo enlazado. Una interacción de puente de hidrógeno ($X-H \cdots Y$) involucra dos átomos electro-atradores (X, Y usualmente son átomos de nitrógeno, oxígeno o flúor), donde uno de ellos está directamente unido a un átomo de hidrógeno y el otro le dona un par de electrones no enlazantes [112]. Para la representación del puente de hidrógeno en el marco de este modelo cualitativo, hemos estimado el potencial electrostático a una distancia de 2.5

Å y un ángulo de 180° del átomos de hidrógeno que genera ésta interacción, como se muestra en la Figura 5.1.

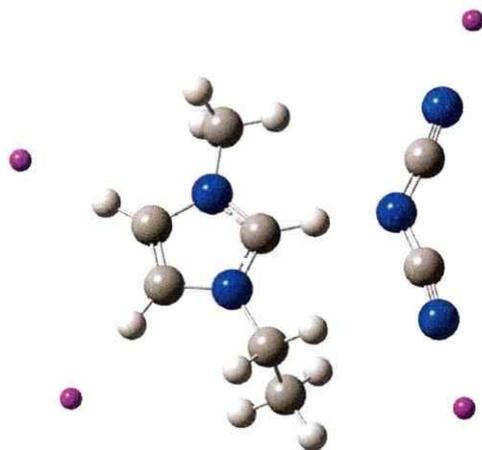


Figura 5.1: Potencial electrostático medido en líquido iónico [EMIM][DCA]. En azul átomos de nitrógeno; gris, carbono; blanco, hidrógeno y en violeta los puntos donde es estimado el potencial electrostático.

5.2. Modelo de Reactividad entre Solutos y Líquidos Iónicos en el Marco de la DFT

5.2.1. Resultados y Discusión

En las Tablas 5.1 y 5.2, se encuentran las propiedades electrónicas de solutos y líquidos iónicos, respectivamente. Con esta información hemos estimado la contribuciones electrostática, de dispersión y de transferencia de carga para 272 pares soluto-solvente. De los sistemas estudiados, sólo se conoce la energía de solvatación experimental para 168 sistemas (solutos-solvente, ver Figura 5.2) de los 272. Es decir, para 5 de los líquidos iónicos estudiados en este modelo presentes en la Tabla 5.2 — a saber, [BMIM][BF₄], [BMIM][DCA], [BMIM][MS], [EMIM][BF₄] y [HMIM][PF₆] — se desconocen los valores experimentales de energía libre de solvatación de estos solutos. Así estos sistemas soluto-solvente fueron estudiados de forma predictiva, comparando estos resultados obtenidos con las tendencias y/o comportamiento del resto de los sistemas para los cuales se tiene información experimental.

En las Figuras 5.3-5.8, las contribuciones han sido normalizadas, dividiendo por el número más grande obtenido para cada contribución. Para la contribución electrostática este valor es 41.42 *Debye*² (metanol en [EMIM][NTf₂], Tabla A.28); para el coeficiente C6 este valor es 6918.65 *hatee bohr*⁶ (decano en [C₁₆MIM][BF₄], Tabla A.29); y para la transferencia de carga este valor es 0.043 (hexano en [EMIM][DCA], Tabla A.30). Por tanto los resultados mostrados en las Figuras 5.3-5.8 son adimensionales.

Tabla 5.1: Propiedades electrónicas de las moléculas de soluto del Grupo I.

Soluto Grupo I	m_s Debye	ϵ_{HOMO} u.a.	ϵ_{LUMO} u.a.	$\mu_{elec,s}$ u.a.	η_s u.a.	α_s bohr ³
Metanol	2.42	-0.3925	0.1477	-0.1963	0.3925	14.99
Etanol	2.23	-0.3888	0.1416	-0.1944	0.3888	25.41
Propanol	2.16	-0.3888	0.1405	-0.1944	0.3888	35.39
Butanol	2.17	-0.3884	0.1407	-0.1942	0.3884	45.42
Pentanol	2.13	-0.3883	0.1408	-0.1942	0.3883	55.49
Hexano	0.00	-0.4167	0.2220	-0.2084	0.4167	62.06
Heptano	0.03	-0.4113	0.2199	-0.2057	0.4113	72.21
Octano	0.00	-0.4070	0.2182	-0.2035	0.4070	82.42
Nonano	0.03	-0.4037	0.2170	-0.2019	0.4037	92.66
Decano	0.00	-0.4010	0.2161	-0.2005	0.4010	102.92
Benceno	0.00	-0.3570	0.0845	-0.1785	0.3570	52.09
Tolueno	0.39	-0.3425	0.0864	-0.1713	0.3425	63.39
Etilbenceno	0.37	-0.3429	0.0865	-0.1715	0.3429	73.71
<i>o</i> -Xileno	0.66	-0.3352	0.0906	-0.1676	0.3352	74.16
<i>m</i> -Xileno	0.37	-0.3352	0.0886	-0.1676	0.3352	74.75
<i>p</i> -Xileno	0.00	-0.3298	0.0880	-0.1649	0.3298	75.06

Tabla 5.2: Propiedades electrónicas del líquido iónico.

LI	m_{LI} Debye	ϵ_{HOMO} u.a.	ϵ_{LUMO} u.a.	GAP u.a.	$\mu_{elec,LI}$ u.a.	η_{LI} u.a.	α_{LI} bohr ³
[BMIM][BF ₄]	11.51	-0.4069	0.0526	0.5213	-0.2034	0.4069	100.99
[BMIM][DCA]	14.39	-0.2953	0.0466	0.3419	-0.1477	0.2953	123.52
[BMIM][MS]	12.35	-0.3615	0.0516	0.8770	-0.1808	0.3615	140.44
[BMIM][NTf ₂]	14.02	-0.3917	0.0005	0.3922	-0.1959	0.3917	186.57
[BMIM][PF ₆]	13.28	-0.4128	0.0252	0.4380	-0.2064	0.4128	113.84
[C ₁₆ MIM][BF ₄]	12.31	-0.3944	0.0521	0.4465	-0.1972	0.3944	225.39
[EM ₂ IM][NTf ₂]	16.77	-0.3865	0.0039	0.3904	-0.1933	0.3865	173.71
[EMIM][BF ₄]	11.85	-0.4079	0.0519	0.4598	-0.2040	0.4079	80.33
[EMIM][DCA]	14.80	-0.2941	0.0463	0.3404	-0.1471	0.2941	102.15
[EMIM][NTf ₂]	17.10	-0.3955	0.0016	0.3960	-0.1978	0.3955	167.98
[EMIM][OTf]	11.02	-0.3726	0.0416	0.0789	-0.1863	0.3726	114.35
[EtOHMIM][PF ₆]	16.54	-0.4004	0.0134	0.4138	-0.2002	0.4004	98.99
[HMIM][NTf ₂]	11.71	-0.3958	-0.0028	0.3986	-0.1979	0.3958	208.84
[HMIM][PF ₆]	13.24	-0.4124	0.0254	0.4378	-0.2062	0.4124	134.49
[M3BA _m][NTf ₂]	13.87	-0.3916	0.0019	0.3935	-0.1958	0.3916	178.36
[MBPy][BF ₄]	12.11	-0.4164	-0.0109	0.4055	-0.2082	0.4164	116.12
[OMIM][BF ₄]	11.63	-0.4050	0.0534	0.4584	-0.2025	0.4050	142.30

Información Experimental

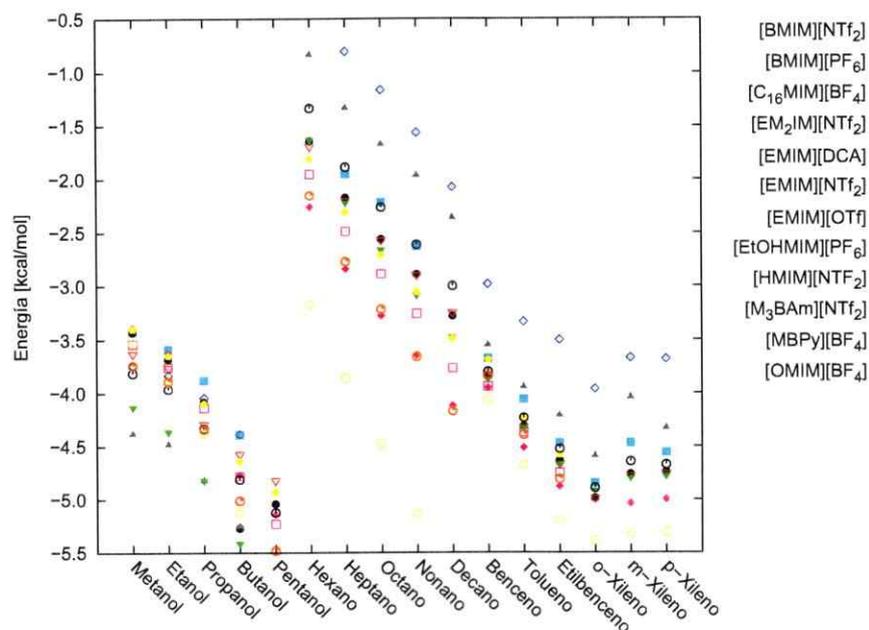


Figura 5.2: Energías de solvatación experimentales para moléculas del Grupo I.

Resulta interesante ver que al utilizar este modelo cualitativo, se observa que existen tendencias similares entre los resultados de este modelo — contribuciones — y las energías de solvatación experimentales. Un ejemplo de esto se observa en la Figura 5.3, donde el aumento de la contribución electrostática se relaciona con el aumento de estabilidad de los solutos solvatados en LI, mostrando que alcoholes son más estables que los compuestos aromáticos y estos más estable que los alcanos.

En la Tabla 5.3, encontramos las contribución electrostática, de dispersión y de transferencia de carga ordenadas de forma creciente según el promedio de cada contribución para los 17 LIs. Donde para obtener el valor promedio de cada LI en las distintas contribuciones fue necesario calcular el promedio de los valores obtenidos en las

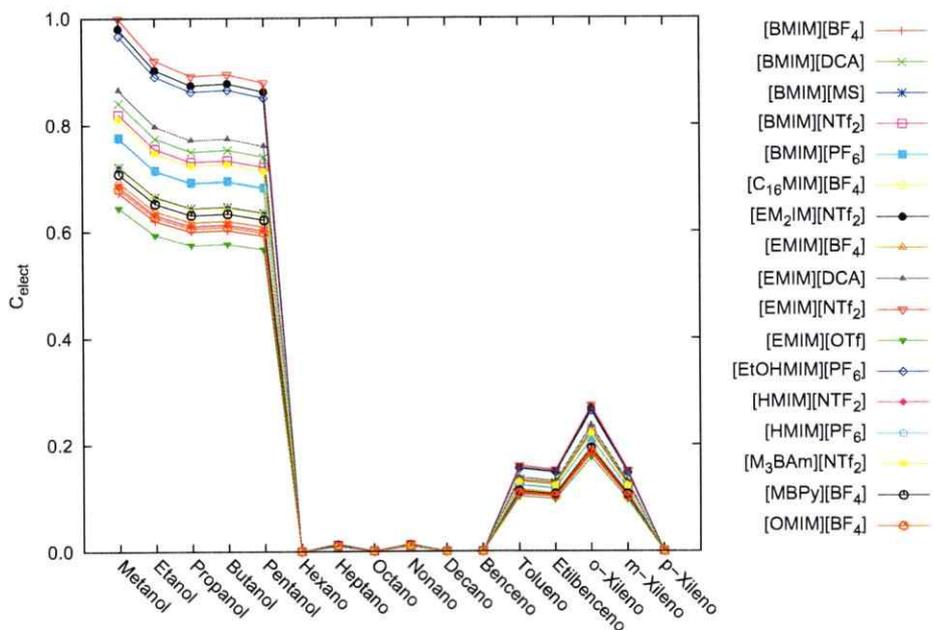


Figura 5.3: Contribución electrostática para moléculas de soluto del Grupo I.

Tabla 5.3: Energías de solvatación promedio y propiedades electrónicas de las moléculas de soluto del Grupo I.

$\Delta G_{solv,alcoholes}$	$\Delta G_{solv,alcanos}$	$\Delta G_{solv,aromaticos}$	C_{elec}	C6	C.T.
[BMIM][BF ₄]	[BMIM][BF ₄]	[BMIM][BF ₄]	[EMIM][OTf]	[EMIM][BF ₄]	[EMIM][DCA]
[BMIM][DCA]	[BMIM][DCA]	[BMIM][DCA]	[BMIM][BF ₄]	[EMIM][DCA]	[BMIM][DCA]
[BMIM][MS]	[BMIM][MS]	[BMIM][MS]	[OMIM][BF ₄]	[EtOHMIM][PF ₆]	[BMIM][MS]
[EMIM][BF ₄]	[EMIM][BF ₄]	[EMIM][BF ₄]	[HMIM][NTf ₂]	[BMIM][BF ₄]	[EMIM][OTf]
[HMIM][PF ₆]	[HMIM][PF ₆]	[HMIM][PF ₆]	[EMIM][BF ₄]	[BMIM][DCA]	[EM ₂ IM][NTf ₂]
[BMIM][PF ₆]	[EtOHMIM][PF ₆]	[EtOHMIM][PF ₆]	[MBPy][BF ₄]	[EMIM][OTf]	[BMIM][NTf ₂]
[EtOHMIM][PF ₆]	[EMIM][DCA]	[EMIM][DCA]	[C ₁₆ MIM][BF ₄]	[BMIM][PF ₆]	[M ₃ BAm][NTf ₂]
[M ₃ BAm][NTf ₂]	[MBPy][BF ₄]	[M ₃ BAm][NTf ₂]	[BMIM][MS]	[MBPy][BF ₄]	[EMIM][NTf ₂]
[HMIM][NTf ₂]	[OMIM][PF ₆]	[OMIM][BF ₄]	[BMIM][PF ₆]	[BMIM][MS]	[C ₁₆ MIM][BF ₄]
[EMIM][NTf ₂]	[EM ₂ IM][NTf ₂]	[BMIM][PF ₆]	[HMIM][PF ₆]	[HMIM][PF ₆]	[HMIM][NTf ₂]
[C ₁₆ MIM][BF ₄]	[EMIM][NTf ₂]	[BMIM][NTf ₂]	[M ₃ BAm][NTf ₂]	[OMIM][BF ₄]	[EtOHMIM][PF ₆]
[BMIM][NTf ₂]	[EMIM][OTf]	[MBPy][BF ₄]	[BMIM][NTf ₂]	[EMIM][NTf ₂]	[OMIM][BF ₄]
[EM ₂ IM][NTf ₂]	[M ₃ BAm][NTf ₂]	[EM ₂ IM][NTf ₂]	[BMIM][DCA]	[EM ₂ IM][NTf ₂]	[BMIM][BF ₄]
[MBPy][BF ₄]	[BMIM][NTf ₂]	[EMIM][OTf]	[EMIM][DCA]	[M ₃ BAm][NTf ₂]	[EMIM][BF ₄]
[OMIM][BF ₄]	[OMIM][BF ₄]	[EMIM][NTf ₂]	[EtOHMIM][PF ₆]	[BMIM][NTf ₂]	[HMIM][PF ₆]
[EMIM][OTf]	[HMIM][NTF ₂]	[HMIM][NTF ₂]	[EM ₂ IM][NTf ₂]	[HMIM][NTF ₂]	[BMIM][PF ₆]
[EMIM][DCA]	[C ₁₆ MIM][BF ₄]	[C ₁₆ MIM][BF ₄]	[EMIM][NTf ₂]	[C ₁₆ MIM][BF ₄]	[MBPy][BF ₄]

Tablas A.28-A.30 (ver *Anexo*), respectivamente. En la Tabla 5.3, también encontramos las energías de solvatación promedio $\Delta G_{solv,alcoholes}$ para alcoholes, $\Delta G_{solv,alcanos}$ para alcanos y $\Delta G_{solv,aromaticos}$ para compuestos aromáticos, los cuales fueron calculados mediante el promedio de los valores de energía de solvatación existentes en cada grupo funcional solvatados en los distintos LI (ver Tabla A.31). Tanto las contribuciones como las energías de solvatación fueron ordenadas en la Tabla 5.3 de forma creciente en cuanto a la estabilidad del soluto ($\Delta G_{solv,Gruposfuncional}$ con valores más negativo y valores más positivos para cada contribución). En rojo, se encuentran los LIs para los cuales no se tiene información experimental, Tabla 5.3. Podemos ver, que los valores para el coeficientes C6 promedio — ordenados en forma creciente de estabilidad —, coinciden con el orden dado por las energías de solvatación promedio que presentan alcanos y compuestos aromáticos para los distintos LIs. Esto puede ser explicado, ya que un factor principal de estabilización de estos compuestos son las interacciones apolares — de largo alcance — como las de tipo London.

En base a estos resultados, se puede predecir que para alcanos la solvatación del [EMIM][BF₄] será similar al [EMIM][DCA], ya que comparten el mismo catión (no presenta zona apolar). Cabe destacar que el [EMIM][BF₄] presenta una mayor dureza y menor polarizabilidad que el [EMIM][DCA] como es de esperar, dado que el anión [BF₄⁻] no presenta un sistema conjugado como el [DCA⁻]. Por otra parte el [BMIM][DCA] y el [BMIM][BF₄] interactuarán débilmente con alcanos similar al [EtOHMIM][PF₄⁻]. En cuanto al [BMIM][MS] y al [HMIM][PF₆], se espera un comportamiento intermedio entre el [BMIM][NTf₂] y el [BMIM][PF₆], siendo probablemente favorecido el [BMIM][MS] — ya que presenta mayor polarizabilidad y menor dureza — lo cual se respalda con la teoría de Parr y Pearson (HSAB), en la cual se considera que es más favorable la interacción de moléculas blandas (polarizables)

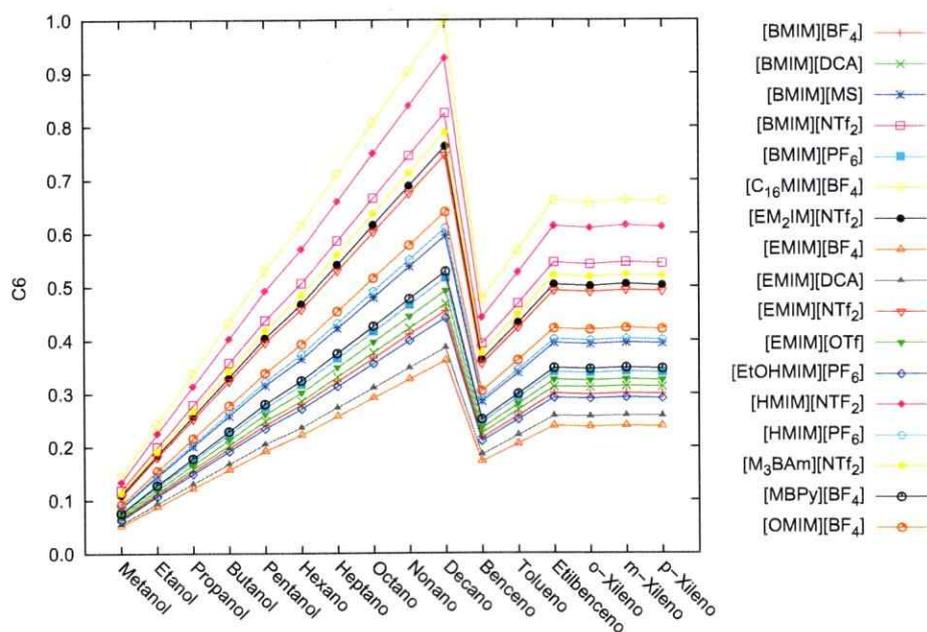


Figura 5.4: Coeficiente C_6 de London, contribución de dispersión para moléculas de soluto del Grupo I.

con blandas y duras con duras [113].

Para los alcoholes, resulta complejo encontrar una relación exacta. Esto debido a que a diferencia de los alcanos, su estabilidad depende de otro tipo de interacción — específicas y electrostáticas — debido a que presentan al menos un grupo -OH. Es por este motivo que se consideró la “capacidad” de cada LI de formar un enlace de hidrógeno, mediante el potencial electrostático promedio (PEP) del LI — medido intuitivamente (*vide supra*) y excluyendo los átomos que forman puentes de hidrógenos en el par catión-anión — separando el potencial en dos parte: PEP_{cat} , para el catión y PEP_{an} , para el anión. Se encontró una relación entre el tipo y número de átomos electronegativos (EN) presentes en el anión y la “capacidad” de formar enlace de hidrógeno. A medida que el anión presente un mayor número de átomos y mayor sea

su EN menor es su potencial electrostático promedio, por ende disminuye su capacidad de formar puentes de hidrógeno. En la Tabla 5.4, podemos ver que el potencial electrostático promedio del anión coincide con los resultados experimentales, donde podemos ver los alcoholes se solvantan de mejor forma en LI de tipo $[X][DCA]$, media con $[X][NTf_2]$ y pobremente con LIs del tipo $[X][PF_6]$.

Tabla 5.4: Contribución de enlace de hidrógeno. Potencial Electrostático (PE).

LI	SPE_{cat}	SPE_{an}	PEP_{cat}	PEP_{an}
[EMIM][DCA]	0.079	-0.117	0.040	-0.058
[BMIM][DCA]	0.077	-0.111	0.039	-0.055
[EM ₂ IM][NTf ₂]	0.047	-0.296	0.024	-0.049
[BMIM][MS]	0.070	-0.331	0.035	-0.047
[EMIM][OTf]	0.059	-0.137	0.030	-0.046
[MBPy][BF ₄]	0.072	-0.169	0.018	-0.042
[BMIM][NTf ₂]	0.073	-0.202	0.036	-0.040
[EMIM][NTf ₂]	0.085	-0.281	0.043	-0.040
[C ₁₆ MIM][BF ₄]	0.065	-0.113	0.033	-0.038
[EMIM][BF ₄]	0.059	-0.145	0.030	-0.036
[BMIM][PF ₆]	0.061	-0.145	0.020	-0.036
[HMIM][PF ₆]	0.061	-0.174	0.020	-0.035
[M ₃ BA _m][NTf ₂]		-0.207		-0.035
[OMIM][BF ₄]	0.055	-0.131	0.028	-0.033
[BMIM][BF ₄]	0.058	-0.129	0.029	-0.032
[HMIM][NTf ₂]	0.066	-0.187	0.033	-0.031
[EtOHMIM][PF ₆]	0.086	-0.203	0.043	-0.029

SPE, es la suma del potencial electrostático y PEP es el potencial electrostático promedio del catión (cat) o del anión (an). SPE y PEP se encuentran en unidades atómicas.

En el caso de la transferencia de carga (C.T.) pese a que esperabamos que su contribución fuera relevante al fenómeno de solvatación, no se encontró una relación directa entre la dirección de la transferencia de carga y la energía de solvatación (Tabla 5.3). En la Figura 5.5 se puede ver que la C.T. está dominada por el tipo de anión que presente el LI. Para valores de C.T. positivos la transferencia de carga va desde el LI al soluto. Con esto podemos decir que para alcanos la transferencia de carga es mayormente desde el LI al soluto, para alcoholes esta va desde el soluto al LI, en menor medida que en los compuestos aromáticos.

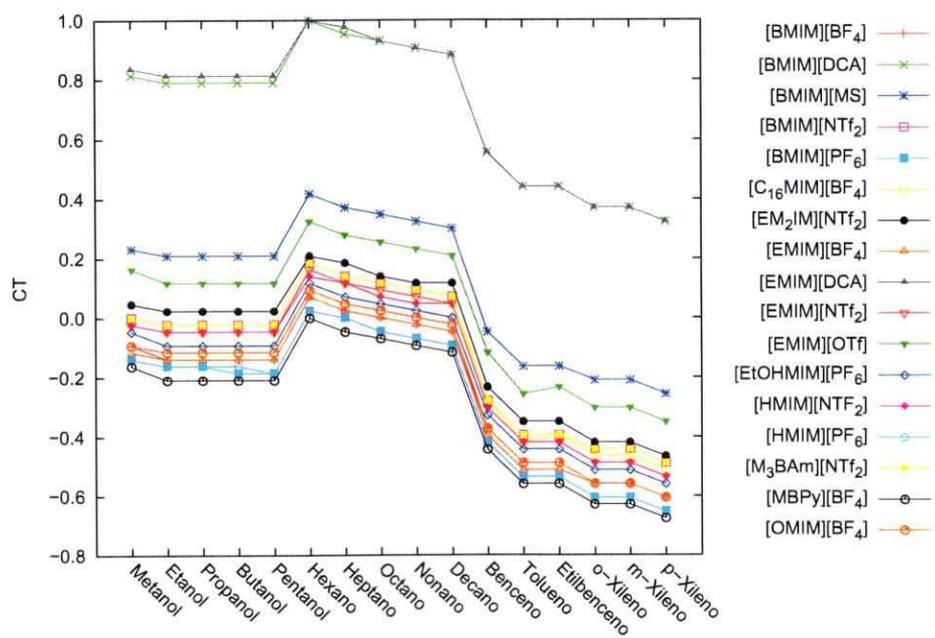


Figura 5.5: Contribución de transferencia de carga para moléculas de soluto del Grupo I.

5.3. Aplicación del Modelo

Con el fin de explorar este modelo en solutos diferentes a los visto en la sección anterior, hemos optimizado 14 moléculas nuevas para poder estimar sus propiedades electrónicas (Grupo II, ver Tabla 5.5), con esto la contribución de las interacciones del par soluto-solvente. Estos compuestos a diferencia de los estudiado en la sección anterior presentan doble enlaces, grupos carbonilo, nitrilo, y algunos de ellos son ciclos, lo que permite ampliar el rango de estudio. Los valores presentados en las Figuras 5.6-5.8 fueron normalizados utilizando los valores obtenidos en la sección anterior — para la contribución electrostática, 41.42 *Debye*²; para el coeficiente C6, 6918.65 *hartree bohr*⁶; y para la transferencia de carga, 0.043 — para poder comparar las contribuciones de estos nuevos solutos con las tendencias observadas para alcanos, alcoholes y compuestos aromáticos en cada contribución.

Tabla 5.5: Propiedades electrónicas de las moléculas de soluto del Grupo II.

Soluto	m_s Debye	ϵ_{HOMO} u.a.	ϵ_{LUMO} u.a.	μ u.a.	η_s u.a.	$\alpha_{elec,s}$ <i>bohr</i> ³
1-hexeno	0.40	-0.3646	0.1182	-0.1823	0.3646	60.86
2-metil-1-propanol	2.0285	-0.3881	0.1355	-0.1940	0.3881	45.08
2-propanol	2.29	-0.3867	0.1437	-0.1933	0.3867	35.56
Acetona	3.71	-0.3691	0.0685	-0.1846	0.3691	33.38
Acetonitrilo	3.91	-0.4558	0.1356	-0.2279	0.4558	21.75
Butilbenceno	0.42	-0.3416	0.0868	-0.1708	0.3416	94.71
Ciclohexeno	0.25	-0.3461	0.1262	-0.1730	0.3461	56.51
Ciclohexanol	2.28	-0.3812	0.1432	-0.1906	0.3812	62.07
Ciclohexano	0.00	-0.4017	0.2221	-0.2009	0.4017	58.22
Dioxano	0.00	-0.3557	0.1536	-0.1778	0.3557	45.82
Hexanol	2.16	-0.3882	0.1409	-0.1941	0.3882	65.63
Metilpropanoato	3.77	-0.3646	0.0695	-0.1823	0.3646	43.22
Propanal	3.57	-0.3747	0.0589	-0.1873	0.3747	33.38
<i>t</i> -butanol	0.06	-0.4284	0.2166	-0.2142	0.4284	41.69

En la Figura 5.6, podemos apreciar que presentan una mayor contribución elec-

trostática que en alcoholes (valores mayores a 1) para moléculas que presentan grupos funcionales de tipo $C=X$ ($X = N, O$), como acetonitrilo, metilpropanoato, acetona y propanal; y una contribución menor para moléculas grandes, simétricas y con un momento dipolar pequeño, como: butilbenceno, 1-hexeno, ciclohexeno, *t*-butanol, ciclohexano y dioxano. Esto coincide con la información experimental (Figura 5.9), donde se observa que los solutos 1-hexeno, ciclohexeno, ciclohexano, se solvatan pobremente en relación a los alcoholes y vemos que no se cumple en el caso del dioxano y butilbenceno, debido a que presentan probablemente otro tipo de interacciones que favorecen la solvatación en LI. Vemos que tanto el propanal, como la acetona no presentan energías de solvatación favorables en relación al resto de los solutos, como lo predice la contribución electrostática. Esto puede ser explicado por sus estructuras simétricas.

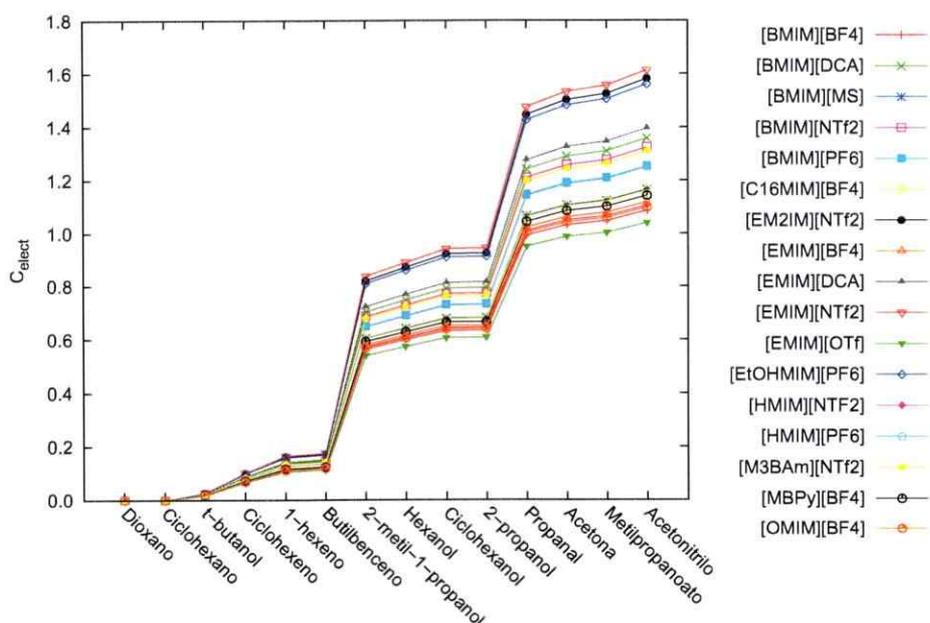


Figura 5.6: Contribución electrostática medido para moléculas de soluto del Grupo II.

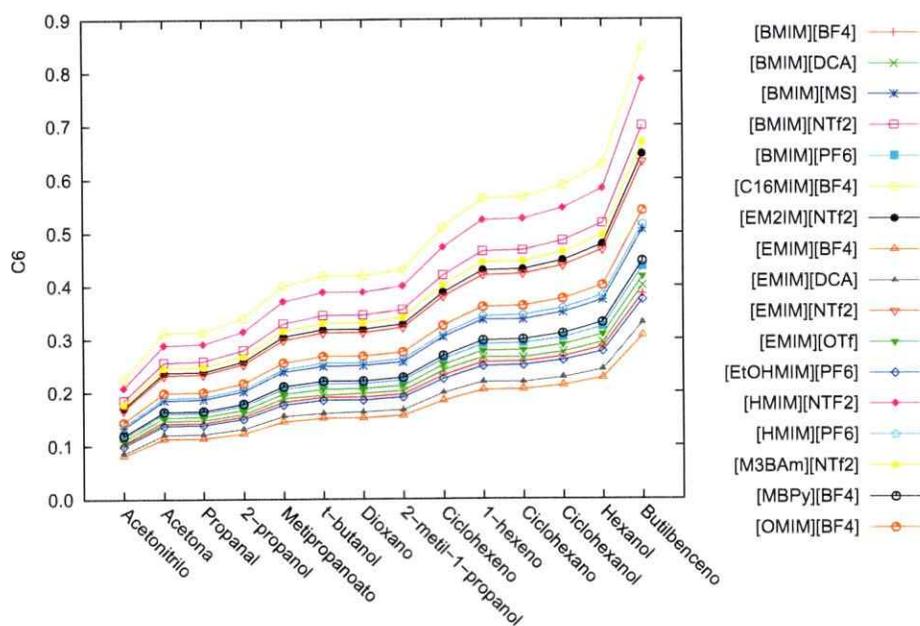


Figura 5.7: Coeficiente C_6 de London, contribución de dispersión medido para moléculas de soluto del Grupo II.

En la Figura 5.7, podemos ver que la contribución por dispersión es mayor en moléculas grades como el ciclohexeno, 1-hexeno, ciclohexano, ciclohexanol, hexanol y butilbenceno. Esto justifica la solvatación favorable del ciclohexanol y butilbenceno (*vide supra*). En la Figura 5.8, vemos nuevamente que la C.T. está dada por el tipo de anión presente en el LI. Para la mayoría de estos sistemas la C.T. va desde el soluto al LI, excepto para los LI [X][DCA] y para el ciclohexano, *t*-butanol y acetonitrilo.

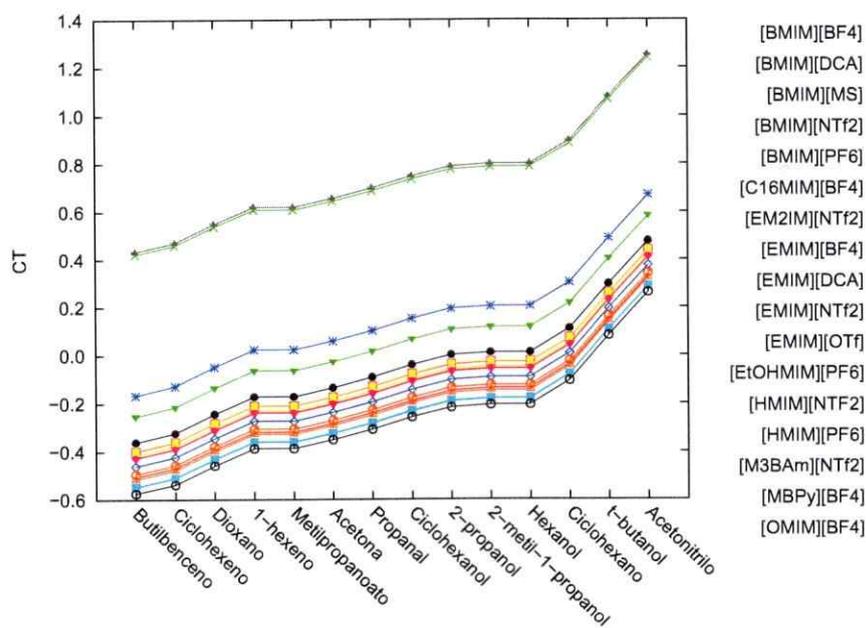


Figura 5.8: Contribución de transferencia de carga medido para moléculas de soluto del Grupo II.

Información Experimental

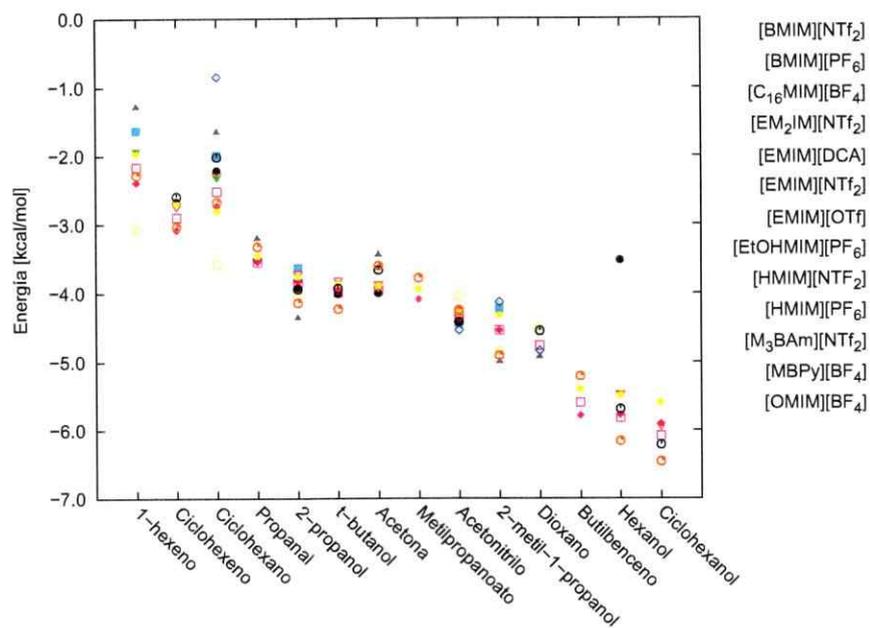


Figura 5.9: Energías de solvatación experimentales para moléculas de soluto del Grupo II.

5.4. Conclusiones

En esta parte del trabajo, hemos desarrollado un modelo sencillo, cualitativo e intuitivo que nos permite predecir el comportamiento de diferentes sistemas — soluto-líquido iónico — sin necesidad de modelar y optimizar todas las combinaciones posibles. Este modelo a diferencia de otros modelos de efecto solvente nos permite estudiar las interacciones del par soluto-solvente, por medio de propiedades de estructura electrónica inherentes del LI y del soluto, por separado. Los resultados obtenidos nos permiten explicar cuál de estas contribuciones es la principal o cuál determina la espontaneidad del proceso de solvatación.

Este modelo puede ser utilizado para cualquier soluto y/o líquidos iónicos existente, mediante la optimización de la molécula al estado fundamental. Utilizando descriptores de reactividad de la DFT-conceptual, como las contribuciones electrostáticas, de dispersión — mediante el coeficiente C_6 de London — y la transferencia de carga. Además, hemos incorporado interacciones específicas, mediante el uso del potencial electrostático generado por átomos capaces de aceptar o donar puente de hidrógeno. Esta aproximación nos permitió establecer una relación en el orden de estabilidad de alcoholes pequeños en LIs. Además, los resultados obtenidos en este trabajo revelan que es posible conocer o aproximar el comportamiento en términos del coeficiente C_6 de alcanos y compuestos aromáticos en LI, y estimar la estabilidad de los compuestos comparando la contribución electrostática que estos presenten.

Por último, cabe destacar que al ser un modelo cualitativo, no es posible obtener energías de solvatación, pero a diferencia de los modelos de solvente explícito o implícito, este modelo nos entrega información a un bajo costo computacional lo cual lo hace sumamente atractivo de ser mejorado.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

6.1. Resumen de Objetivos Logrados en la Tesis

En esta tesis hemos generado una base de datos que cuenta con 593 energías de transferencia (LI/H₂O) y 486 energías de solvatación, para 150 diferentes solutos en LI. Esta base de datos cuenta con 17 líquidos iónicos — combinación de 9 cationes y 6 aniones —, entre los cuales tenemos cationes de tipo imidazolio, piridinio, y amonio.

Utilizando la información termodinámica presente en la base de datos, hemos estudiado tres modelos de efecto solvente — a saber, modelo de solvente implícito, de simulación molecular, de reactividad y DFT-conceptual basado en la mecánica cuántica — con el fin de explorar sus usos en el campo de la química verde.

Debido a la complejidad del tratamiento teórico para LIs, es necesario considerar que no existe un modelo “único” de solvatación, para el tratamiento de estos solventes iónicos. Pese a esto, si se conoce la problemática a la cual se le busca una solución es posible encontrar el modelo que mejor se ajuste a las necesidades y que entregue la mayor cantidad de información con un menor costo computacional.

Sí lo que se busca es simular el entorno iónicos de estos solvente en alguna reacción, o estimar la energía de solvatación, o coeficiente de partición de algún soluto,

el modelo implícito de solvatación universal es capaz de solucionar este problema. Para utilizar este modelo es necesario conocer un *set* de descriptores del solvente y realizar un cálculo de optimización SCRF. En el caso de que estos descriptores no hayan sido medidos experimentalmente, existe un *set* de descriptores genéricos que pueden ser utilizados para cualquier combinación catión/anión, SMD-GIL y SMD-PGP. La principal desventaja de este modelo es que no incluye una representación cuántica del solvente en el cálculo, pero esto puede ser mejorado combinando este modelo con el de super-molécula, añadiendo un par de monómeros del solvente (catión-anión). Este modelo fue adaptado, validado y aplicado para diferentes sistemas soluto-líquido iónico.

Los líquidos iónicos han sido ampliamente estudiados mediante técnicas de simulación molecular, principalmente estudio de propiedades del solvente. Utilizando la base de datos generada en esta tesis, fue posible ampliar el rango de moléculas de solutos y LIs estudiados, generando el campo de fuerza para un nuevo catión, [MBPy⁺] [114]. Esta herramienta resulta útil si se desea establecer diferencias de solubilidad o estabilidad entre dos solutos o dos LIs. Ya que, es posible conocer los principales sitios de interacción de los diferentes pares — catión-anión, catión-soluto y anión-soluto —, mediante la función de distribución radial que nos permite conocer la estructura de la primera capa de solvatación. La principal desventaja de este método, es que al ser clásico, no es posible estudiar reacciones o procesos que involucren la ruptura o creación de enlaces químicos. Este método, también puede ser combinado con un modelo de solvatación implícita o de mecánica cuántica para el estudio de sistemas que requieran una mejor representación a un menor costo. Este modelo, fue validado, adaptado y aplicado al estudio de 9 LIs y 7 moléculas de soluto representantes de diferentes grupos funcionales.

Finalmente y en base al conocimiento previo, se desarrolló un tercer modelo. Este modelo utiliza conceptos de la teoría del funcional de la densidad y potenciales electrostáticos medidos a 2.50 Å de átomos donores o aceptores de puente de hidrógeno. La principal cualidad de este modelo, es que es un modelo cualitativo, e intuitivo capaz de entregar información relativa al fenómeno de solvatación a un bajo costo computacional. Este modelo no es capaz de entregar energías de solvatación, ni de realizar estudios de coordenada de reacción, pero puede ser aplicado previamente para la elección del los sistemas soluto-líquido iónico que se desee estudiar, ahorrando tiempo y número de cálculos.

Como conclusión general es posible decir que existen modelos teóricos capaces de simular el efecto solvente de los líquidos iónicos, pero no así un modelo "único", ya que este depende del sistema y de la problemática que se presente.

6.2. Trabajos Futuros

Se espera ampliar la base de datos termodinámicos, especialmente para solutos iónicos disueltos en LI, y la posterior validación de modelos teóricos para estos sistemas. En el modelo SMD, se espera mejorar el modelo utilizando metodologías híbridas y ampliar el estudio a la coordenada de reacción, para poder explicar los fenómenos de catálisis observado en diferentes reacciones químicas. Se espera generar un método para simulaciones moleculares, que nos permita obtener el número de cationes y aniones presentes en la primera esfera de solvatación, y alguna relación entre estos y la estabilización de los solutos. En cuanto al modelo de reactividad, se espera la incorporación de distancias de interacción soluto-solvente mediante el conocimiento de la cavidad del soluto.

Anexo A

A.1. Energías libres de solvatación y transferencia en agua y líquido iónico

Todas las energías en esta sección están dadas en kcal/mol. En las Tablas A.1-A.17, la notación ΔG_{H_2O} se refiere a la energía libre de solvatación en agua con la concentración fija en 1 M, la notación ΔG_{LI} se refiere a la energía libre de solvatación en líquido iónico a la concentración fija 1 M, y $\Delta G_{LI/H_2O}$ es la energía libre de transferencia del soluto desde la fase acuosa a la fase de líquido iónico definido como $\Delta G_{LI} - \Delta G_{H_2O}$ y relacionado al correspondiente $\text{Log} P_{LI/H_2O}$ mediante la siguiente ecuación:

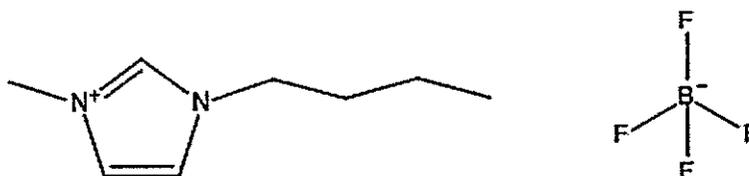
$$\Delta G_{LI/H_2O} = -2.303RT \text{Log} P_{LI/H_2O} \quad (\text{A.1})$$

A menos que se indique, la temperatura es 298 K.

A continuación la lista de tablas de la base de datos de energías de solvatación en líquidos iónicos con sus respectivas estructuras moleculares.

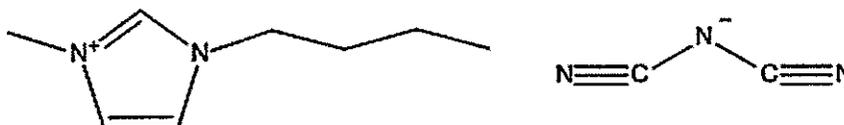
A.2. Base de Datos de Energías Libre de Solvatación y Transferencia en Líquidos Iónicos

Tabla A.1: Solutos en tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][BF₄].



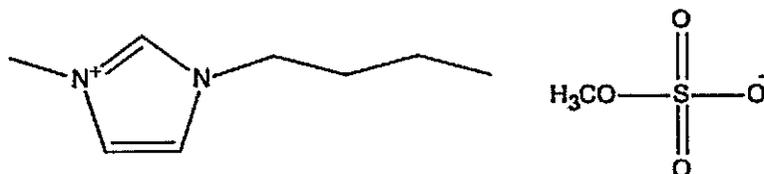
Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
4-clorotolueno			0.17	[49]	-0.23	
Benzaldehído	-4.02	[54]	0.78	[49]	-1.06	-5.08
Metilimidazol	-10.25	[51]	-1.04	[49]	1.42	-8.83

Tabla A.2: Solutos en dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][DCA].

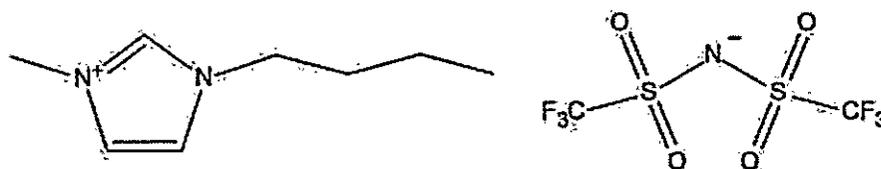


Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,4-naftoquinona			-0.25	[49]	0.34	
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona			0	[49]	0	
Benzoquinona			-0.23	[49]	0.31	
Metilimidazol	-10.25	[51]	-1.4	[49]	1.91	-8.34

Tabla A.3: Solutos en metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][MS].



Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,4-naftoquinona			0.16	[49]	-0.22	
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona			0.07	[49]	-0.1	
4-clorotolueno			0.41	[49]	-0.56	
Benzaldehído	-4.02	[54]	0.76	[49]	-1.04	-5.06
Benzoquinona			-0.05	[49]	0.07	
Metilimidazol	-10.25	[51]	-2.22	[49]	3.02	-7.23

Tabla A.4: Solutos en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][NTf₂].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,4-dioxano	-5.05	[54]	-0.204	[45]	0.28	-4.77
1-butanol	-4.72	[54]	0.047	[45]	-0.06	-4.78
1-buteno	1.38	[54]	1.935	[45]	-2.64	-1.26
1-dodeceno			5.559	[45]	-7.58	
1-heptanol	-4.24	[54]	1.674	[45]	-2.28	-6.52
1-hepteno			3.216	[45]	-4.39	
1-hexanol	-4.36	[54]	1.076	[45]	-1.47	-5.83
1-hexeno	1.68	[54]	2.812	[45]	-3.84	-2.16
1-noneno			4.190	[45]	-5.72	
1-octeno	2.2	[53]	3.747	[45]	-5.11	-2.91

Continúa en la siguiente página

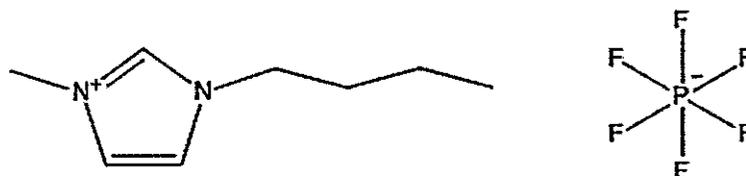
Tabla A.4 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1-pentanol	-4.47	[54]	0.560	[45]	-0.76	-5.23
1-penteno	1.66	[54]	2.530	[45]	-3.45	-1.79
1-propanol	-4.83	[54]	-0.508	[45]	0.69	-4.14
2-butanol	-4.58	[51]	-0.240	[45]	0.33	-4.25
2-metil-1-propanol	-4.52	[51]	0.024	[45]	-0.03	-4.55
2-metil-2-butanol	-4.43	[51]	0.036	[45]	-0.05	-4.48
2-propanol	-4.76	[54]	-0.649	[45]	0.89	-3.87
Acetona	-3.85	[54]	0.083	[45]	-0.11	-3.96
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.314	[45]	-0.43	-4.32
Benceno	-0.87	[54]	2.253	[45]	-3.07	-3.94
Butanal	-3.18	[54]	0.592	[45]	-0.81	-3.99
Butano	2.08	[54]	2.211	[45]	-3.02	-0.94
Butilbenceno	-0.40	[53]	3.809	[45]	-5.2	-5.6
Ciclohexano	1.23	[54]	2.745	[45]	-3.75	-2.52
Ciclohexanol	-5.47	[51]	0.452	[45]	-0.62	-6.09
Ciclohexeno	0.37	[53]	2.400	[45]	-3.27	-2.9
Ciclopentano	1.20	[54]	2.397	[45]	-3.27	-2.07
Ciclopenteno	0.56	[54]	2.088	[45]	-2.85	-2.29
Decano	3.22	[50]	5.122	[45]	-6.99	-3.77
Dióxido de carbono			0.492	[45]	-0.67	
Dodecano			6.103	[45]	-8.33	
Etano	1.83	[54]	1.282	[45]	-1.75	0.08
Etanol	-5.01	[54]	-0.914	[45]	1.25	-3.76
Eteno	1.27	[54]	0.882	[45]	-1.2	0.07
Etilbenceno	-0.80	[54]	2.894	[45]	-3.95	-4.75
Heptanal	-2.67	[51]	2.068	[45]	-2.82	-5.49
Heptano	2.62	[54]	3.745	[45]	-5.11	-2.49
Hexanal	-2.81	[51]	1.591	[45]	-2.17	-4.98
Hexano	2.49	[54]	3.255	[45]	-4.44	-1.95
Hidrógeno	2.33	[54]	0.509	[46]	-0.69	1.64
Metanol	-5.11	[54]	-1.151	[45]	1.57	-3.54
metil-butanoato	-2.83	[54]	1.192	[45]	-1.63	-4.46
metil-hexanoato	-2.49	[54]	2.035	[45]	-2.78	-5.27
metil-pentanoato	-2.57	[54]	1.718	[45]	-2.34	-4.91
metil-propanoato	-2.93	[54]	0.819	[45]	-1.12	-4.05
Nonano	3.04	[50]	4.620	[45]	-6.3	-3.26
n-pentano	2.33	[54]	2.790	[45]	-3.81	-1.48
Octanal	-2.29	[54]	2.670	[45]	-3.64	-5.93
Octano	2.89	[54]	4.238	[45]	-5.78	-2.89
Óxido nitroso			0.633	[45]	-0.86	
Oxígeno			2.819	[45]	-3.85	
Pentanal	-3.03	[54]	0.881	[45]	-1.2	-4.23
Pentilbenceno			4.296	[45]	-5.86	
Propanal	-3.44	[54]	0.082	[45]	-0.11	-3.55
Propano	1.96	[54]	1.732	[45]	-2.36	-0.4

Continúa en la siguiente página

Tabla A.4 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Propeno	1.27	[54]	1.551	[45]	-2.12	-0.85
Propilbenceno	-0.54	[53]	3.364	[45]	-4.59	-5.13
<i>tert</i> -butanol	-4.51	[54]	-0.378	[45]	0.52	-3.99
Tolueno	-0.89	[54]	2.553	[45]	-3.48	-4.37
Undecano			5.598	[45]	-7.64	

Tabla A.5: Solutos en hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][PF₆].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	P_{LI/H_2O}	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,2,4-triclorobenceno				2.97	[115]	-4.05	
1,3-fenilenediamina			6.2	0.79	[6]	-1.06	
1,4-naftoquinona				0.82	[49]	-1.12	
1-bromo-2-nitrobenceno			430	2.63	[6]	-3.54	
1-butanol	-4.72	[54]		-0.239	[45]	0.33	-4.39
1-heptino	0.61	[53]		2.929	[45]	-4	-3.39
1-hexeno	1.68	[54]		2.429	[45]	-3.31	-1.63
1-hexino	0.29	[54]		2.111	[45]	-2.88	-2.59
1-imidazol	-10.25	[51]		-0.71	[49]	0.97	-9.28
1-nitropropano	-3.34	[54]		1.447	[45]	-1.97	-5.31
1-propanol	-4.83	[54]		-0.698	[45]	0.95	-3.88
2,3-diaminotolueno			13	1.11	[6]	-1.49	
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona				0	[49]	0	
2,4-dinitrophenol				1.31	[49]	-1.79	
2-aminobenzamida			7.1	0.85	[6]	-1.14	
2-butanona	-3.64	[54]		0.253	[45]	-0.35	-3.99
2-fluorofenol			25	1.4	[6]	-1.88	
2-metil-1-propanol	-4.52	[51]		-0.210	[45]	0.29	-4.23
2-nitrofenol			110	2.04	[6]	-2.75	
2-pentanona	-3.53	[54]		0.744	[45]	-1.02	-4.55
2-propanol	-4.76	[54]		-0.826	[45]	1.13	-3.63
3-aminofenol			4.1	0.61	[6]	-0.82	
3-clorofenol			103	2.01	[6]	-2.71	
4-bromoanilina			200	2.3	[6]	-3.1	

Continúa en la siguiente página

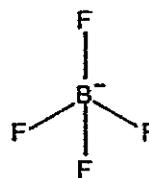
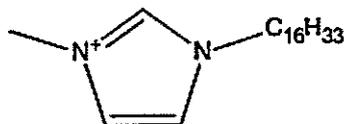
Tabla A.5 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	P_{LI/H_2O}	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
4-bromofenol			87	1.94	[6]	-2.61	
4-cloroanilina				1.25	[115]	-1.71	
4-clorotolueno				0.44	[49]	-0.6	
4-toluidina			35	1.54	[6]	-2.07	
Acetonitrilo	-3.89	[54]		0.409	[45]	-0.56	-4.45
Ácido 2,3-dihidroxibenzoico			2.2	0.34	[6]	-0.46	
Ácido 2,5-dihidroxibenzoico			1	0	[6]	0	
Ácido 2-aminobenzoico			22	1.34	[6]	-1.8	
Ácido 2-bromobenzoico			21	1.32	[6]	-1.78	
Ácido 2-clorobenzoico			15	1.18	[6]	-1.59	
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico			0.57	-0.24	[6]	0.32	
Ácido 3,5-dinitrobenzoico			38	1.58	[6]	-2.13	
Ácido 3-aminobenzoico			6.6	0.82	[6]	-1.1	
Ácido 3-nitrobenzoico			22	1.34	[6]	-1.8	
Ácido 4-aminobenzoico			12	1.08	[6]	-1.45	
Ácido 4-hidroxibenzoico				0.06	[115]	-0.08	
Ácido 4-tolúico			20	1.3	[6]	-1.75	
Ácido ascorbico			0.008	-2.1	[6]	2.83	
Ácido benzoico				0.57	[115]	-0.78	
Ácido cafeico			2	0.3	[6]	-0.4	
Ácido ferulico			14	1.15	[6]	-1.55	
Ácido ftalico			1.1	0.04	[6]	-0.05	
Anilina	-5.49	[54]	37	1.57	[6]	-2.11	-7.6
Argon				0.469	[45]	-0.64	
Benceno	-0.87	[54]		2.057	[45]	-2.81	-3.68
Benzaldehído	-4.02	[54]		0.87	[49]	-1.19	-5.21
Benzamida	-10.90	[54]	4.8	0.68	[6]	-0.92	-11.82
Benzoquinona				0.3	[49]	-0.41	
Ciclohexano	1.23	[54]		2.362	[45]	-3.22	-1.99
Cloroformo	-1.07	[54]		1.757	[45]	-2.4	-3.47
Diclorometano	-1.36	[54]		1.465	[45]	-2	-3.36
Dietileter	-1.76	[54]		0.221	[45]	-0.3	-2.06
Dióxido de carbono				0.366	[45]	-0.5	
Etano	1.83	[54]		0.960	[45]	-1.31	0.52
Etanol	-5.01	[54]		-1.043	[45]	1.42	-3.59
Etilbenceno	-0.80	[54]		2.691	[45]	-3.67	-4.47
Fenol	-6.62	[54]	16	1.2	[6]	-1.62	-8.24
Heptano	2.62	[54]		3.351	[45]	-4.57	-1.95
Hidrógeno	2.33	[54]		0.383	[45]	-0.52	1.81
Hidrógeno de sulfuro	-0.70	[54]		0.441	[46]	-0.6	-1.3
Hidroquinona				0.21	[49]	-0.29	
Iodometano	-0.90	[53]		0.93	[115]	-1.27	-2.17
Metano	2.00	[54]		0.596	[45]	-0.81	1.19
Metanol	-5.11	[54]		-1.237	[45]	1.69	-3.42

Continúa en la siguiente página

Tabla A.5 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	P_{LI/H_2O}	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Metil-hidroquinona				2.13	[49]	-2.91	
Monóxido de Carbono				0.526	[45]	-0.72	
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]		2.659	[45]	-3.63	-4.47
N-acetil cisteína			0.7	-0.15	[6]	0.2	
Nitrógeno				0.719	[45]	-0.98	
Nonano	3.04	[50]		4.156	[45]	-5.67	-2.63
Octano	2.89	[54]		3.744	[45]	-5.11	-2.22
Oxígeno				0.476	[45]	-0.65	
<i>o</i> -xileno	-0.90	[54]		2.897	[45]	-3.95	-4.85
Piridina	-4.70	[54]		0.239	[45]	-0.33	-5.03
Pirocatecol			7	0.85	[6]	-1.14	
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]		2.752	[45]	-3.75	-4.56
Tetracloruro de carbono	0.10	[53]		2.132	[45]	-2.91	-2.81
Tiofeno	-1.42	[54]		1.848	[45]	-2.52	-3.94
Tolueno	-0.89	[54]		2.322	[45]	-3.17	-4.06
Trietilamina	-3.020	[52]		-0.653	[45]	0.89	-2.13
Trolox			3	0.48	[6]	-0.65	

Tabla A.6: Solutos en tetrafluoroborato de 1-hexadecil-3-metilimidazolio, $[C_{16}MIM][BF_4]$.

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,4-dioxano	-5.05	[54]	-0.399	[47]	0.54	-4.51
1-butanol	-4.72	[54]	0.291	[47]	-0.4	-5.12
1-heptino	0.61	[53]	3.387	[47]	-4.61	-4
1-hexeno	1.68	[54]	3.485	[47]	-4.75	-3.07
1-hexino	0.29	[54]	2.822	[47]	-3.84	-3.55
1-nitropropano	-3.34	[54]	1.369	[47]	-1.86	-5.2
1-propanol	-4.83	[54]	-0.329	[47]	0.45	-4.38
2-butanona	-3.64	[54]	0.107	[47]	-0.15	-3.79
2-metil-1-propanol	-4.52	[51]	0.240	[47]	-0.33	-4.85
2-pentanona	-3.53	[54]	0.616	[47]	-0.84	-4.37
2-propanol	-4.76	[54]	-0.526	[47]	0.72	-4.04

Continúa en la siguiente página

Tabla A.6 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.110	[47]	-0.15	-4.04
Benceno	-0.87	[54]	2.344	[47]	-3.19	-4.06
Ciclohexano	1.23	[54]	3.528	[47]	-4.81	-3.58
Cloroformo	-1.07	[54]	2.113	[47]	-2.88	-3.95
Diclorometano	-1.36	[54]	1.506	[47]	-2.05	-3.41
Dimetileter	-1.92	[54]	0.692	[47]	-0.94	-2.86
Etanol	-5.01	[54]	-0.840	[47]	1.14	-3.87
Etilbenceno	-0.80	[54]	3.230	[47]	-4.4	-5.2
Heptano	2.62	[54]	4.757	[47]	-6.48	-3.86
Hexano	2.49	[54]	4.154	[47]	-5.66	-3.17
Metanol	-5.11	[54]	-1.159	[47]	1.58	-3.53
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]	3.297	[47]	-4.49	-5.33
Nonano	3.04	[50]	6.004	[47]	-8.18	-5.14
Octano	2.89	[54]	5.406	[47]	-7.36	-4.47
<i>o</i> -xileno	-0.90	[54]	3.297	[47]	-4.49	-5.39
Piridina	-4.70	[54]	0.155	[47]	-0.21	-4.91
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]	3.301	[47]	-4.5	-5.31
Tetracloruro de carbono	0.10	[53]	2.918	[47]	-3.97	-3.87
Tiofeno	-1.42	[54]	1.911	[47]	-2.6	-4.02
Tolueno	-0.89	[54]	2.781	[47]	-3.79	-4.68

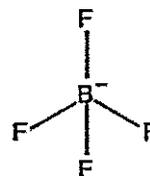
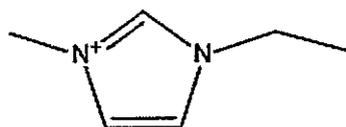
Tabla A.7: Solutos en bis(trifluorometilsulfon)imida de 1,2-dimetil-3-etilimidazolio, [EM₂IM][NTf₂].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1-butanol	-4.72	[54]	0.407	[44]	-0.55	-5.27
1-hexanol	-4.36	[54]	-0.617	[44]	0.84	-3.52
1-metilciclohexeno	0.68	[53]	2.714	[44]	-3.7	-3.02
1-pentanol	-4.47	[54]	0.416	[44]	-0.57	-5.04
1-propanol	-4.83	[54]	-0.552	[44]	0.75	-4.08
2,2,4-trimetilpentano	2.85	[54]	3.668	[44]	-5	-2.15
2-butanol	-4.58	[51]	-0.226	[44]	0.31	-4.27
2-metil-2-butanol	-4.43	[51]	0.001	[44]	0	-4.43
2-propanol	-4.76	[54]	-0.617	[44]	0.84	-3.92
Acetona	-3.85	[54]	0.112	[44]	-0.15	-4
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.400	[44]	-0.54	-4.43
Alpha-metilestireno			3.183	[44]	-4.34	
Benceno	-0.87	[54]	2.184	[44]	-2.97	-3.84
Cloroformo	-1.07	[54]	1.800	[44]	-2.45	-3.52
Ciclohexano	1.23	[54]	2.524	[44]	-3.44	-2.21
Ciclohexanol	-5.47	[51]	0.492	[44]	-0.67	-6.14
Ciclohexeno	0.37	[53]	2.231	[44]	-3.04	-2.67
Decano	3.22	[50]	4.774	[44]	-6.5	-3.28
Diclorometano	-1.36	[54]	1.271	[44]	-1.73	-3.09

Continúa en la siguiente página

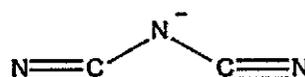
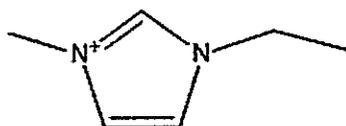
Tabla A.7 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Estireno			2.924	[44]	-3.98	
Etanol	-5.01	[54]	-0.977	[44]	1.33	-3.68
Etilacetato	-3.10	[54]	0.790	[44]	-1.08	-4.18
Etilbenceno	-0.80	[54]	2.809	[44]	-3.83	-4.63
Heptano	2.62	[54]	3.517	[44]	-4.79	-2.17
Hexano	2.49	[54]	3.030	[44]	-4.13	-1.64
Isopropilbenceno	-0.300	[52]	3.292	[44]	-4.48	-4.78
Metanol	-5.11	[54]	-1.230	[44]	1.68	-3.43
Metil <i>tert</i> -amil eter			1.293	[44]	-1.76	
Metil <i>tert</i> -butil eter	-2.21	[54]	0.453	[44]	-0.62	-2.83
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]	2.875	[44]	-3.92	-4.76
Nonano	3.04	[50]	4.356	[44]	-5.93	-2.89
Octano	2.89	[54]	4.001	[44]	-5.45	-2.56
<i>o</i> -xileno	-0.90	[54]	3.005	[44]	-4.09	-4.99
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]	2.884	[44]	-3.93	-4.74
<i>tert</i> -butanol	-4.51	[54]	-0.369	[44]	0.5	-4.01
<i>tert</i> -butilbenceno	-0.440	[52]	3.407	[44]	-4.64	-5.08
Tetracloruro de carbono	0.10	[53]	2.229	[44]	-3.04	-2.94
Tolueno	-0.89	[54]	2.508	[44]	-3.42	-4.31

Tabla A.8: Solutos en tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM][BF₄].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Dióxido de carbono			0.395	[46]	-0.54	
Hidrógeno	2.33	[54]	0.087	[46]	-0.12	2.21
Metano	2.00	[54]	0.216	[46]	-0.29	1.71

Tabla A.9: Solutos en dicianamida 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM][DCA].

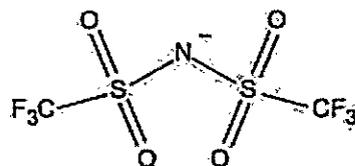
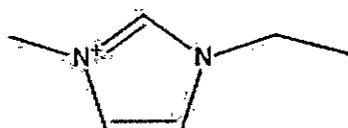


Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,4-dioxano	-5.05	[54]	-0.087	[48]	0.12	-4.93
1-butanol	-4.72	[54]	0.387	[48]	-0.53	-5.25
1-heptino	0.61	[53]	2.627	[48]	-3.58	-2.97
1-hexeno	1.68	[54]	2.171	[48]	-2.96	-1.28
1-hexino	0.29	[54]	2.139	[48]	-2.92	-2.63
1-nitropropano	-3.34	[54]	1.322	[48]	-1.8	-5.14
1-propanol	-4.83	[54]	-0.008	[48]	0.01	-4.82
2,2,2-trifluoroetanol	-4.31	[54]	0.979	[48]	-1.34	-5.65
2,2,4-trimetilpentano	2.85	[54]	3.009	[48]	-4.11	-1.26
2-butanona	-3.64	[54]	0.064	[48]	-0.09	-3.73
2-metil-1-propanol	-4.52	[51]	0.355	[48]	-0.48	-5
2-pentanona	-3.53	[54]	0.387	[48]	-0.53	-4.06
2-propanol	-4.76	[54]	-0.294	[48]	0.4	-4.36
3-metilpentano	2.510	[52]	2.443	[48]	-3.33	-0.82
3-pentanona	-3.41	[51]	0.443	[48]	-0.6	-4.01
Acetona	-3.85	[54]	-0.303	[48]	0.41	-3.44
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.283	[48]	-0.39	-4.28
Benceno	-0.87	[54]	1.963	[48]	-2.68	-3.55
Butanal	-3.18	[54]	0.266	[48]	-0.36	-3.54
Cicloheptano			2.404	[48]	-3.28	
Ciclohexano	1.23	[54]	2.114	[48]	-2.88	-1.65
Ciclohexanona			0.419	[48]	-0.57	
Cloroformo	-1.07	[54]	2.093	[48]	-2.86	-3.93
Decano	3.22	[50]	4.090	[48]	-5.58	-2.36
Diclorometano	-1.36	[54]	1.505	[48]	-2.05	-3.41
Dietileter	-1.76	[54]	0.066	[48]	-0.09	-1.85
Diisopropileter	-0.530	[52]	0.229	[48]	-0.31	-0.84
Dimetileter	-1.92	[54]	0.078	[48]	-0.11	-2.03
Dióxido de carbono			0.380	[48]	-0.52	
Dodecano			5.043	[48]	-6.88	
Etanol	-5.01	[54]	-0.385	[48]	0.53	-4.48
Eteno	1.27	[54]	0.641	[48]	-0.87	0.4
Etilacetato	-3.10	[54]	0.230	[48]	-0.31	-3.41

Continúa en la siguiente página

Tabla A.9 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Etilbenceno	-0.80	[54]	2.502	[48]	-3.41	-4.21
Heptano	2.62	[54]	2.893	[48]	-3.95	-1.33
Hexano	2.49	[54]	2.436	[48]	-3.32	-0.83
Metanol	-5.11	[54]	-0.533	[48]	0.73	-4.38
Metilciclohexano	1.71	[54]	2.610	[48]	-3.56	-1.85
Metilciclopentano	1.60	[52]	2.137	[48]	-2.92	-1.32
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]	2.344	[48]	-3.2	-4.04
Nitrometano	-3.95	[54]	0.657	[48]	-0.9	-4.85
Nonano	3.04	[50]	3.664	[48]	-5	-1.96
Octano	2.89	[54]	3.341	[48]	-4.56	-1.67
<i>o</i> -xileno	-0.90	[54]	2.701	[48]	-3.69	-4.59
Piridina	-4.70	[54]	0.179	[48]	-0.24	-4.94
Propanal	-3.44	[54]	-0.174	[48]	0.24	-3.2
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]	2.578	[48]	-3.52	-4.33
Tetracloruro de carbono	0.10	[53]	2.490	[48]	-3.4	-3.3
Tetrahidrofurano	-3.47	[54]	-0.179	[48]	0.24	-3.23
Tiofeno	-1.42	[54]	1.815	[48]	-2.48	-3.9
Tolueno	-0.89	[54]	2.234	[48]	-3.05	-3.94
Trietilamina	-3.02	[52]	-0.800	[48]	1.09	-1.93
Undecano			4.541	[48]	-6.2	

Tabla A.10: Solutos en bis(trifluorometilsulfon)imida de 1-metil-3-etilimidazolio, [EMIM][NTf₂].

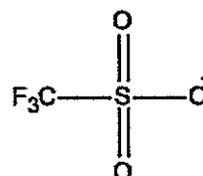
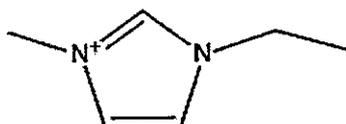
Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1-butanol	-4.72	[54]	-0.108	[44]	0.15	-4.57
1-hexanol	-4.36	[54]	0.816	[44]	-1.11	-5.47
1-metilciclohexeno	0.68	[53]	2.749	[44]	-3.75	-3.07
1-pentanol	-4.47	[54]	0.254	[44]	-0.35	-4.82
1-propanol	-4.83	[54]	-0.393	[44]	0.54	-4.29
2,2,4-trimetilpentano	2.85	[54]	3.683	[44]	-5.03	-2.18
2-butanol	-4.58	[51]	-0.370	[44]	0.5	-4.08
2-metil-2-butanol	-4.43	[51]	-0.149	[44]	0.2	-4.23

Continúa en la siguiente página

Tabla A.10 – Continuación de la página anterior

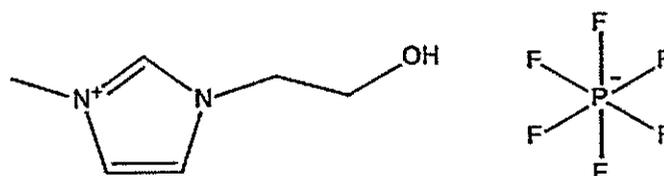
Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
2-propanol	-4.76	[54]	-0.768	[44]	1.05	-3.71
Acetona	-3.85	[54]	0.014	[44]	-0.02	-3.87
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.347	[44]	-0.47	-4.36
Alpha-metilestireno			3.126	[44]	-4.27	
Benceno	-0.87	[54]	2.182	[44]	-2.98	-3.85
Ciclohexano	1.23	[54]	2.576	[44]	-3.51	-2.28
Ciclohexanol	-5.47	[51]	0.343	[44]	-0.47	-5.94
Ciclohexeno	0.37	[53]	2.271	[44]	-3.1	-2.73
Cloroformo	-1.07	[54]	1.755	[44]	-2.39	-3.46
Decano	3.22	[50]	4.741	[44]	-6.47	-3.25
Diclorometano	-1.36	[54]	1.257	[44]	-1.72	-3.08
Estireno			2.902	[44]	-3.96	
Etanol	-5.01	[54]	-0.915	[44]	1.25	-3.76
Etilacetato	-3.10	[54]	0.67	[44]	-0.91	-4.01
Etilbenceno	-0.80	[54]	2.837	[44]	-3.87	-4.67
Heptano	2.62	[54]	3.532	[44]	-4.82	-2.2
Hexano	2.49	[54]	3.062	[44]	-4.18	-1.69
Hidrógeno	2.33	[54]	0.532	[46]	-0.73	1.6
Isopropilbenceno	-0.300	[52]	3.340	[44]	-4.56	-4.86
Metano	2.00	[54]	0.674	[46]	-0.92	1.08
Metanol	-5.11	[54]	-1.085	[44]	1.48	-3.63
Metil <i>tert</i> -amil eter			1.169	[44]	-1.59	
Metil <i>tert</i> -butil eter	-2.21	[54]	0.338	[44]	-0.46	-2.67
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]	2.888	[44]	-3.94	-4.78
Nitrógeno			0.631	[46]	-0.86	
Nonano	3.04	[50]	4.351	[44]	-5.94	-2.9
Octano	2.89	[54]	4.005	[44]	-5.46	-2.57
<i>o</i> -xileno	-0.90	[54]	2.999	[44]	-4.09	-4.99
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]	2.896	[44]	-3.95	-4.76
<i>tert</i> -butanol	-4.51	[54]	-0.513	[44]	0.7	-3.81
<i>tert</i> -butilbenceno	-0.440	[52]	3.465	[44]	-4.73	-5.17
Tetracloruro de carbono	0.10	[53]	2.286	[44]	-3.12	-3.02
Tolueno	-0.89	[54]	2.516	[44]	-3.43	-4.32

Tabla A.11: Solutos en trifluorometilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM][OTf].



Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1-butanol	-4.72	[54]	0.505	[47]	-0.69	-5.41
1-hepteno			3.074	[47]	-4.19	
1-heptino	0.61	[53]	3.086	[47]	-4.21	-3.6
1-hexeno	1.68	[54]	2.641	[47]	-3.6	-1.92
1-hexino	0.29	[54]	2.530	[47]	-3.45	-3.16
1-octeno	2.20	[53]	3.614	[47]	-4.93	-2.73
1-octino	0.72	[53]	3.503	[47]	-4.78	-4.06
1-penteno	1.66	[54]	2.284	[47]	-3.11	-1.45
1-pentino	0.01	[54]	1.944	[47]	-2.65	-2.64
1-propanol	-4.83	[54]	-0.008	[47]	0.01	-4.82
Benceno	-0.87	[54]	2.198	[47]	-3	-3.87
Cicloheptano			2.704	[47]	-3.69	
Ciclohexano	1.23	[54]	2.594	[47]	-3.54	-2.31
Ciclooctano			3.364	[47]	-4.59	
Ciclopentano	1.20	[54]	2.201	[47]	-3	-1.8
Decano	3.22	[50]	4.911	[47]	-6.7	-3.48
Etanol	-5.01	[54]	-0.473	[47]	0.65	-4.36
Etilbenceno	-0.8	[54]	2.837	[47]	-3.87	-4.67
Heptano	2.62	[54]	3.548	[47]	-4.84	-2.22
Hexano	2.49	[54]	3.018	[47]	-4.12	-1.63
Metanol	-5.11	[54]	-0.716	[47]	0.98	-4.13
Metil <i>tert</i> -butil eter	-2.21	[54]	0.354	[47]	-0.48	-2.69
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]	2.905	[47]	-3.96	-4.8
Nonano	3.04	[50]	4.496	[47]	-6.13	-3.09
<i>n</i> -pentano	2.33	[54]	2.442	[47]	-3.33	-1
Octano	2.89	[54]	4.068	[47]	-5.55	-2.66
<i>o</i> -xileno	-0.90	[54]	2.949	[47]	-4.02	-4.92
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]	2.908	[47]	-3.97	-4.78
Tetrahidrofurano	-3.47	[54]	0.155	[47]	-0.21	-3.68
Tiofeno	-1.42	[54]	1.996	[47]	-2.72	-4.14
Tolueno	-0.89	[54]	2.523	[47]	-3.44	-4.33

Tabla A.12: Solutos en hexafluorofosfato de 1-etanol-3-metilimidazolio, [EtOHMIM][PF₆].



Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,4-dioxano	-5.05	[54]	-0.154	[47]	0.21	-4.84
1-butanol	-4.72	[54]	-0.250	[47]	0.34	-4.38
1-heptino	0.61	[53]	2.011	[47]	-2.74	-2.13
1-hexino	0.29	[54]	1.583	[47]	-2.16	-1.87
1-propanol	-4.83	[54]	-0.582	[47]	0.79	-4.04
2,2,4-trimetilpentano	2.85	[54]	2.653	[47]	-3.61	-0.76
2-butanona	-3.64	[54]	0.155	[47]	-0.21	-3.85
2-metil-1-propanol	-4.52	[51]	-0.287	[47]	0.39	-4.13
2-pentanona	-3.53	[54]	0.406	[47]	-0.55	-4.08
2-propanol	-4.76	[54]	-0.704	[47]	0.96	-3.8
3-pentanona	-3.41	[51]	0.420	[47]	-0.57	-3.98
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.476	[47]	-0.65	-4.54
Benceno	-0.87	[54]	1.550	[47]	-2.11	-2.98
Butanal	-3.18	[54]	0.342	[47]	-0.47	-3.65
Cicloheptano			1.648	[47]	-2.24	
Ciclohexano	1.23	[54]	1.521	[47]	-2.07	-0.84
Cloroformo	-1.07	[54]	1.227	[47]	-1.67	-2.74
Decano	3.22	[50]	3.884	[47]	-5.29	-2.07
Diclorometano	-1.36	[54]	0.963	[47]	-1.31	-2.67
Diisopropileter	-0.53	[52]	0.160	[47]	-0.22	-0.75
Dimetileter	-1.92	[54]	0.934	[47]	-1.27	-3.19
Etanol	-5.01	[54]	-0.865	[47]	1.18	-3.83
Etilbenceno	-0.80	[54]	1.984	[47]	-2.7	-3.5
Heptano	2.62	[54]	2.513	[47]	-3.42	-0.8
Metanol	-5.11	[54]	-1.006	[47]	1.37	-3.74
Metilciclohexano	1.71	[54]	1.973	[47]	-2.69	-0.98
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]	2.075	[47]	-2.83	-3.67
Nitrometano	-3.95	[54]	0.689	[47]	-0.94	-4.89
Nonano	3.04	[50]	3.378	[47]	-4.6	-1.56
Octano	2.89	[54]	2.972	[47]	-4.05	-1.16
<i>o</i> -xileno	-0.90	[54]	2.249	[47]	-3.06	-3.96
Propanal	-3.44	[54]	0.038	[47]	-0.05	-3.49

Continúa en la siguiente página

Tabla A.12 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]	2.106	[47]	-2.87	-3.68
Tetracloruro de carbono	0.10	[53]	1.588	[47]	-2.16	-2.06
Tiofeno	-1.42	[54]	1.430	[47]	-1.95	-3.37
Tolueno	-0.89	[54]	1.792	[47]	-2.44	-3.33

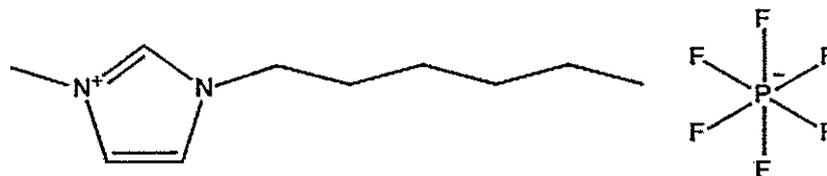
Tabla A.13: Solutos en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, [HMIM][NTf₂].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1-butanol	-4.72	[54]	0.038	[45]	-0.05	-4.77
1-dodeceno			5.784	[45]	-7.89	
1-hepteno			3.411	[45]	-4.65	
1-heptino	0.61	[53]	3.296	[45]	-4.5	-3.89
1-hexanol	-4.36	[54]	1.038	[45]	-1.42	-5.78
1-hexeno	1.68	[54]	2.986	[45]	-4.07	-2.39
1-hexino	0.29	[54]	2.558	[45]	-3.49	-3.2
1-noneno			4.397	[45]	-6	
1-octeno	2.20	[53]	3.969	[45]	-5.42	-3.22
1-octino	0.72	[53]	3.656	[45]	-4.99	-4.27
1-pentanol	-4.47	[54]	0.491	[45]	-0.67	-5.14
1-penteno	1.66	[54]	2.662	[45]	-3.63	-1.97
1-propanol	-4.83	[54]	-0.544	[45]	0.74	-4.09
2-butanol	-4.58	[51]	-0.254	[45]	0.35	-4.23
2-metil-1-propanol	-4.52	[51]	0.019	[45]	-0.03	-4.55
2-metil-2-butanol	-4.43	[51]	0.053	[45]	-0.07	-4.5
2-pentanona	-3.53	[54]	0.925	[45]	-1.26	-4.79
2-propanol	-4.76	[54]	-0.683	[45]	0.93	-3.83
Acetona	-3.85	[54]	0.058	[45]	-0.08	-3.93
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.274	[45]	-0.37	-4.26
Benceno	-0.87	[54]	2.256	[45]	-3.08	-3.95
Butanal	-3.18	[54]	0.612	[45]	-0.84	-4.02
Butilbenceno	-0.40	[53]	3.952	[45]	-5.39	-5.79
Cicloheptano			3.163	[45]	-4.32	

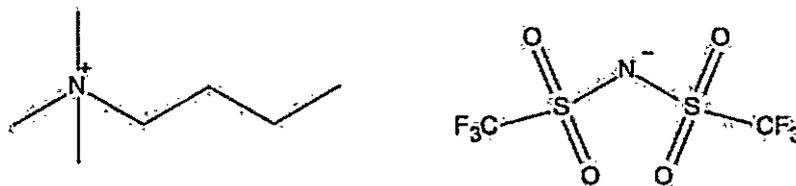
Continúa en la siguiente página

Tabla A.13 -- Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Ciclohexano	1.23	[54]	2.902	[45]	-3.96	-2.73
Ciclohexanol	-5.47	[51]	0.326	[45]	-0.44	-5.91
Ciclohexeno	0.37	[53]	2.530	[45]	-3.45	-3.08
Ciclopentano	1.20	[54]	2.558	[45]	-3.49	-2.29
Cloroformo	-1.07	[54]	1.853	[45]	-2.53	-3.6
Decano	3.22	[50]	5.381	[45]	-7.34	-4.12
Dióxido de carbon			0.962	[45]	-1.31	
Di-sopropileter	-0.530	[52]	1.757	[45]	-2.4	-2.93
Dodecano			6.404	[45]	-8.74	
Etano	1.83	[54]	1.386	[46]	-1.89	-0.06
Etanol	-5.01	[54]	-1.011	[45]	1.38	-3.63
Etilbenceno	-0.80	[54]	2.989	[45]	-4.08	-4.88
Heptanal	-2.67	[51]	2.116	[45]	-2.89	-5.56
Heptano	2.62	[54]	4.001	[45]	-5.46	-2.84
Hexanal	-2.81	[51]	1.656	[45]	-2.26	-5.07
Hexano	2.49	[54]	3.48	[45]	-4.75	-2.26
Hidrógeno	2.33	[54]	0.675	[46]	-0.92	1.41
Metano	2.00	[54]	0.791	[46]	-1.08	0.92
Metanol	-5.11	[54]	-1.262	[45]	1.72	-3.39
metil-butanoato	-2.83	[54]	1.233	[45]	-1.68	-4.51
metil-hexanoato	-2.49	[54]	2.104	[45]	-2.87	-5.36
metil-pentanoato	-2.57	[54]	1.809	[45]	-2.47	-5.04
metil-propanoato	-2.93	[54]	0.848	[45]	-1.16	-4.09
metil <i>tert</i> -amileter			1.529	[45]	-2.09	
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]	3.078	[45]	-4.2	-5.04
Nonano	3.04	[50]	4.901	[45]	-6.69	-3.65
<i>n</i> -pentano	2.33	[54]	2.932	[45]	-4	-1.67
Octanal	-2.29	[54]	2.772	[45]	-3.78	-6.07
Octano	2.89	[54]	4.525	[45]	-6.17	-3.28
Pentanal	-3.03	[54]	0.934	[45]	-1.27	-4.3
Pentilbenceno			4.538	[45]	-6.19	
Propanal	-3.44	[54]	0.07	[45]	-0.1	-3.54
Propilbenceno	-0.54	[53]	3.482	[45]	-4.75	-5.29
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]	3.073	[45]	-4.19	-5
<i>tert</i> -butanol	-4.51	[54]	-0.404	[45]	0.55	-3.96
Tetracloruro de carbono	0.10	[53]	2.534	[45]	-3.46	-3.36
Tetrahidrofurano	-3.47	[54]	0.316	[45]	-0.43	-3.9
Tolueno	-0.89	[54]	2.650	[45]	-3.62	-4.51
Undecano			5.879	[45]	-8.02	

Tabla A.14: Solutos en hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio, [HMIM][PF₆].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,2,4-triclorobenceno			2.74	[115]	-3.74	
4-cloroanilina			1.31	[115]	-1.79	
Ácido 4-hidroxibenzoico			-0.04	[115]	0.05	
Ácido benzoico			0.85	[115]	-1.16	
Benzamida	-10.90	[54]	0.66	[115]	-0.9	-11.8
Iodometano	-0.90	[53]	0.97	[115]	-1.32	-2.22

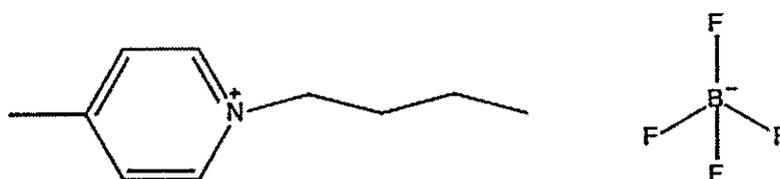
Tabla A.15: Solutos en bis(trifluorometilsulfonil)imida de trimetilbutilamonio, [M₃BAm][NTf₂].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,4-dioxano	-5.05	[54]	-0.351	[45]	0.48	-4.57
1-butanol	-4.72	[54]	-0.062	[45]	0.08	-4.64
1-dodeceno			5.335	[45]	-7.28	
1-hepteno			3.056	[45]	-4.17	
1-hexanol	-4.36	[54]	0.832	[45]	-1.14	-5.5
1-hexeno	1.68	[54]	2.678	[45]	-3.65	-1.97
1-noneno			4.011	[45]	-5.47	
1-octeno	2.20	[53]	3.582	[45]	-4.89	-2.69
1-pentanol	-4.47	[54]	0.338	[45]	-0.46	-4.93

Continúa en la siguiente página

Tabla A.15 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1-penteno	1.66	[54]	2.445	[45]	-3.34	-1.68
1-propanol	-4.83	[54]	-0.538	[45]	0.73	-4.1
2-butanol	-4.58	[51]	-0.338	[45]	0.46	-4.12
2-metil-1-propanol	-4.52	[51]	-0.137	[45]	0.19	-4.33
2-metil-2-butanol	-4.43	[51]	-0.084	[45]	0.11	-4.32
2-propanol	-4.76	[54]	-0.732	[45]	1	-3.76
Acetona	-3.85	[54]	0.033	[45]	-0.05	-3.9
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.285	[45]	-0.39	-4.28
Benceno	-0.87	[54]	2.066	[45]	-2.82	-3.69
Butanal	-3.18	[54]	0.521	[45]	-0.71	-3.89
Butilbenceno	-0.40	[53]	3.671	[45]	-5.01	-5.41
Ciclohexano	1.23	[54]	2.959	[45]	-4.04	-2.81
Ciclohexanol	-5.47	[51]	0.094	[45]	-0.13	-5.6
Ciclohexeno	0.37	[53]	2.245	[45]	-3.06	-2.69
Cloroformo	-1.07	[54]	1.718	[45]	-2.34	-3.41
Decano	3.22	[50]	4.916	[45]	-6.71	-3.49
Dodecano			5.818	[45]	-7.94	
Etanol	-5.01	[54]	-0.994	[45]	1.36	-3.65
Etilbenceno	-0.80	[54]	2.769	[45]	-3.78	-4.58
Heptanal	-2.67	[51]	1.831	[45]	-2.5	-5.17
Heptano	2.62	[54]	3.617	[45]	-4.93	-2.31
Hexanal	-2.81	[51]	1.468	[45]	-2	-4.81
Hexano	2.49	[54]	3.150	[45]	-4.3	-1.81
Metanol	-5.11	[54]	-1.254	[45]	1.71	-3.4
metil-butanoato	-2.83	[54]	1.092	[45]	-1.49	-4.32
metil-hexanoato	-2.49	[54]	1.878	[45]	-2.56	-5.05
metil-pentanoato	-2.57	[54]	1.622	[45]	-2.21	-4.78
metil-propanoato	-2.93	[54]	0.746	[45]	-1.02	-3.95
Nonano	3.04	[50]	4.472	[45]	-6.1	-3.06
<i>n</i> -pentano	2.33	[54]	2.663	[45]	-3.63	-1.3
Octanal	-2.29	[54]	2.473	[45]	-3.37	-5.66
Octano	2.89	[54]	4.101	[45]	-5.6	-2.71
Pentanal	-3.03	[54]	0.789	[45]	-1.08	-4.11
Pentilbenceno			4.107	[45]	-5.6	
Propanal	-3.44	[54]	0.016	[45]	-0.02	-3.46
Propilbenceno	-0.54	[53]	3.242	[45]	-4.42	-4.96
<i>tert</i> -butanol	-4.51	[54]	-0.467	[45]	0.64	-3.87
Tolueno	-0.89	[54]	2.454	[45]	-3.35	-4.24
Undecano			5.380	[45]	-7.34	

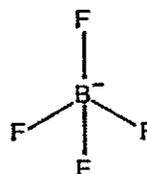
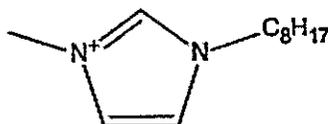
Tabla A.16: Solutos en tetrafluoroborato de 4-metil-N-butilpiridinio, [MBPy][BF₄].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1-butanol	-4.72	[54]	0.063	[45]	-0.09	-4.81
1-hexanol	-4.36	[54]	0.972	[45]	-1.33	-5.69
1-metilciclohexeno	0.68	[53]	2.659	[45]	-3.63	-2.95
1-pentanol	-4.47	[54]	0.476	[45]	-0.65	-5.12
1-propanol	-4.83	[54]	-0.363	[45]	0.5	-4.33
2,2,4-trimetilpentano	2.85	[54]	3.362	[45]	-4.59	-1.74
2-butanol	-4.58	[51]	-0.233	[45]	0.32	-4.26
2-metil-2-butanol	-4.43	[51]	-0.083	[45]	0.11	-4.32
2-propanol	-4.76	[54]	-0.600	[45]	0.82	-3.94
Acetona	-3.85	[54]	-0.140	[45]	0.19	-3.66
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.389	[45]	-0.53	-4.42
Alpha-metilestireno			3.251	[45]	-4.44	
Benceno	-0.87	[54]	2.149	[45]	-2.93	-3.8
Ciclohexano	1.23	[54]	2.375	[45]	-3.24	-2.01
Ciclohexanol	-5.47	[51]	0.539	[45]	-0.74	-6.21
Ciclohexeno	0.37	[53]	2.166	[45]	-2.96	-2.59
Cloroformo	-1.07	[54]	2.049	[45]	-2.8	-3.87
Decano	3.22	[50]	4.558	[45]	-6.22	-3
Diclorometano	-1.36	[54]	1.499	[45]	-2.05	-3.41
Estireno			2.961	[45]	-4.04	
Etanol	-5.01	[54]	-0.771	[45]	1.05	-3.96
Etilacetato	-3.10	[54]	0.408	[45]	-0.56	-3.66
Etilbenceno	-0.80	[54]	2.725	[45]	-3.72	-4.52
Heptano	2.62	[54]	3.299	[45]	-4.5	-1.88
Hexano	2.49	[54]	2.802	[45]	-3.82	-1.33
Isopropilbenceno	-0.3	[52]	3.183	[45]	-4.34	-4.64
Metanol	-5.11	[54]	-0.952	[45]	1.3	-3.81
Metil <i>tert</i> -amil eter			0.902	[45]	-1.23	
Metil <i>tert</i> -butil eter	-2.21	[54]	0.067	[45]	-0.09	-2.3
<i>m</i> -xileno	-0.84	[54]	2.786	[45]	-3.8	-4.64
Nonano	3.04	[50]	4.140	[45]	-5.65	-2.61
Octano	2.89	[54]	3.776	[45]	-5.15	-2.26
<i>o</i> -xileno	-0.90	[54]	2.923	[45]	-3.99	-4.89

Continúa en la siguiente página

Tabla A.16 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
<i>p</i> -xileno	-0.81	[54]	2.829	[45]	-3.86	-4.67
<i>tert</i> -butanol	-4.51	[54]	-0.422	[45]	0.58	-3.93
<i>tert</i> -butilbenceno	-0.440	[52]	3.261	[45]	-4.45	-4.89
Tetracloruro de carbono	0.10	[53]	2.408	[45]	-3.29	-3.19
Tolueno	-0.89	[54]	2.448	[45]	-3.34	-4.23

Tabla A.17: Solutos en tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio, [OMIM][BF₄].

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
1,4-dioxano	-5.05	[54]	-0.364	[45]	0.5	-4.55
1-butanol	-4.72	[54]	0.211	[45]	-0.29	-5.01
1-dodeceno			5.970	[45]	-8.13	
1-hepteno			3.342	[45]	-4.55	
1-hexanol	-4.36	[54]	1.325	[45]	-1.8	-6.16
1-hexeno	1.68	[54]	2.907	[45]	-3.96	-2.28
1-noneno			4.423	[45]	-6.02	
1-octeno	2.20	[53]	3.914	[45]	-5.33	-3.13
1-pentanol	-4.47	[54]	0.740	[45]	-1.01	-5.48
1-penteno	1.66	[54]	2.582	[45]	-3.52	-1.86
1-propanol	-4.83	[54]	-0.360	[45]	0.49	-4.34
2-butanol	-4.58	[51]	-0.008	[45]	0.01	-4.57
2-metil-1-propanol	-4.52	[51]	0.289	[45]	-0.39	-4.91
2-metil-2-butanol	-4.43	[51]	0.192	[45]	-0.26	-4.69
2-propanol	-4.76	[54]	-0.453	[45]	0.62	-4.14
Acetona	-3.85	[54]	-0.182	[45]	0.25	-3.6
Acetonitrilo	-3.89	[54]	0.261	[45]	-0.36	-4.25
Benceno	-0.87	[54]	2.180	[45]	-2.97	-3.84
Butanal	-3.18	[54]	0.430	[45]	-0.59	-3.77
Butilbenceno	-0.40	[53]	3.528	[45]	-4.81	-5.21
Ciclohexano	1.23	[54]	2.866	[45]	-3.9	-2.67
Ciclohexanol	-5.47	[51]	0.730	[45]	-0.99	-6.46
Ciclohexeno	0.37	[53]	2.498	[45]	-3.4	-3.03
Decano	3.22	[50]	5.429	[45]	-7.39	-4.17

Continúa en la siguiente página

Tabla A.17 – Continuación de la página anterior

Soluto	ΔG_{H_2O}	ref.	$\text{Log}P_{LI/H_2O}$	ref.	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Dodecano			6.374	[45]	-8.68	
Etanol	-5.01	[54]	-0.824	[45]	1.12	-3.89
Etilbenceno	-0.80	[54]	2.941	[45]	-4.01	-4.81
Heptanal	-2.67	[51]	1.979	[45]	-2.7	-5.37
Heptano	2.62	[54]	3.961	[45]	-5.39	-2.77
Hexanal	-2.81	[51]	1.462	[45]	-1.99	-4.8
Hexano	2.49	[54]	3.407	[45]	-4.64	-2.15
Metanol	-5.11	[54]	-1.008	[45]	1.37	-3.74
metil-butanoato	-2.83	[54]	1.020	[45]	-1.39	-4.22
metil-hexanoato	-2.49	[54]	1.945	[45]	-2.65	-5.14
metil-pentanoato	-2.57	[54]	1.591	[45]	-2.17	-4.74
metil-propanoato	-2.93	[54]	0.626	[45]	-0.85	-3.78
Nonano	3.04	[50]	4.920	[45]	-6.7	-3.66
<i>n</i> -pentano	2.33	[54]	2.895	[45]	-3.94	-1.61
Octanal	-2.29	[54]	2.492	[45]	-3.39	-5.68
Octano	2.89	[54]	4.483	[45]	-6.11	-3.22
Pentanal	-3.03	[54]	0.766	[45]	-1.04	-4.07
Pentilbenceno			4.349	[45]	-5.92	
Propanal	-3.44	[54]	-0.090	[45]	0.12	-3.32
Propilbenceno	-0.54	[53]	2.978	[45]	-4.06	-4.6
<i>tert</i> -butanol	-4.51	[54]	-0.203	[45]	0.28	-4.23
Tolueno	-0.89	[54]	2.570	[45]	-3.5	-4.39
Undecano			5.838	[45]	-7.95	

A.3. Comparación de Energías Libres de Solvatación y Transferencia en Diferentes Líquidos Iónicos.

Tabla A.18: Energías de solvatación y transferencia de solutos en Líquidos Iónicos basados en el catión [EMIM][X], en kcal/mol.

LI Solutos	[EMIM][DCA]		[EMIM][NTf ₂]		[EMIM][OTf]	
	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Metanol	0.73	-4.38	1.48	-3.63	0.98	-4.13
Etanol	0.53	-4.48	1.25	-3.76	0.65	-4.36
2-propanol	0,40	-4,36	1,05	-3,71		
1-propanol	0.01	-4.82	0.54	-4.29	0.01	-4.82
t-butanol			0,7	-3,81	-0.69	-5.41
Hexano	-3.32	-0.83	-4.18	-1.69	-4.12	-1.63
Heptano	-3.95	-1.33	-4.82	-2.2	-4.84	-2.22
Octano	-4.56	-1.67	-5.46	-2.57	-5.55	-2.66
Nonano	-5	-1.96	-5.94	-2.9	-6.13	-3.09
Decano	-5.58	-2.36	-6.47	-3.25	-6.7	-3.48
Benceno	-2,68	-3,55			-3,00	-3,87
Tolueno	-3,05	-3,94			-3,44	-4,33
Etilbenceno	-3,41	-4,21			-3,87	-4,67
<i>o</i> -xileno	-3,69	-4,59			-4,02	-4,92
<i>m</i> -xileno	-3,2	-4,04			-3,96	-4,8
<i>p</i> -xileno	-3,52	-4,33			-3,97	-4,78

Tabla A.19: Energías de solvatación y transferencia de solutos en Líquidos Iónicos basados en el catión [BMIM][X], en kcal/mol.

LI Solutos	[BMIM][NTf ₂]		[BMIM][PF ₆]	
	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Metanol	1.57	-3.54	1.69	-3.42
Etanol	1.25	-3.76	1.42	-3.59
1-propanol	0.69	-4.14	0.95	-3.88
2-propanol	0.89	-3.87	1.13	-3.63
2-metil-1-propanol	-0.03	-4.55	0.29	-4.23
1-butanol	-0.06	-4.78	0.33	-4.39
Etano	-1.75	0.08	-1.31	0.52
Heptano	-5.11	-2.49	-4.57	-1.95
Octano	-5.78	-2.89	-5.11	-2.22
Nonano	-6.3	-3.26	-5.67	-2.63
Benceno	-3.07	-3.94	-2.81	-3.68
Tolueno	-3.48	-4.37	-3.17	-4.06
Etilbenceno	-3.95	-4.75	-3.67	-4.47

Tabla A.20: Energías de solvatación y transferencia de solutos en Líquidos Iónicos basados en el catión $[X][BF_4]$, en kcal/mol.

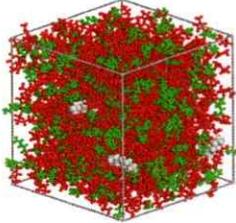
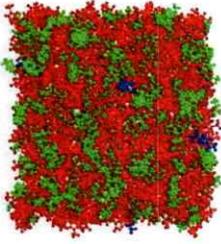
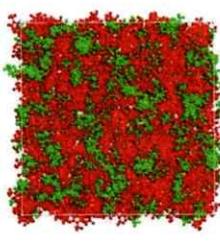
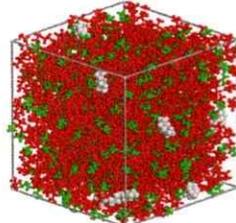
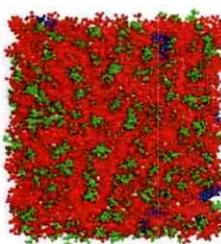
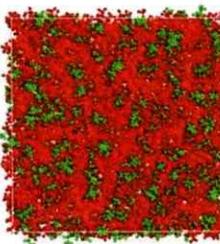
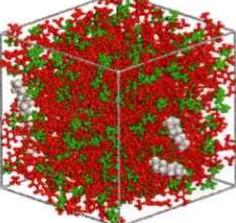
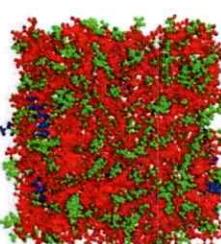
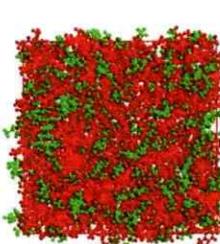
LI Soluto	$[OMIM][BF_4]$		$[C_{16}MIM][BF_4]$		$[MBPy][BF_4]$	
	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Metanol	1.37	-3.74	1.58	-3.53	1.3	-3.81
Etanol	1.12	-3.89	1.14	-3.87	1.05	-3.96
2-propanol	0.62	-4.14	0.72	-4.04	0.82	-3.94
1-propanol	0.49	-4.34	0.45	-4.38	0.5	-4.33
1-butanol	-0.29	-5.01	-0.4	-5.12	-0.09	-4.81
Hexano	-4.64	-2.15	-5.66	-3.17	-3.82	-1.33
Heptano	-5.39	-2.77	-6.48	-3.86	-4.5	-1.88
Octano	-6.11	-3.22	-7.36	-4.47	-5.15	-2.26
Nonano	-6.7	-3.66	-8.18	-5.14	-5.65	-2.61
Benceno	-2.97	-3.84	-3.19	-4.06	-2.93	-3.8
Tolueno	-3.5	-4.39	-3.79	-4.68	-3.34	-4.23
Etilbenceno	-4.01	-4.81	-4.4	-5.2	-3.72	-4.52

Tabla A.21: Energías de solvatación y transferencia de solutos en Líquidos Iónicos basados en el catión $[X][PF_6]$, en kcal/mol.

LI Soluto	$[BMIM][PF_6]$		$[EtOHMIM][PF_6]$	
	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}	$\Delta G_{LI/H_2O}$	ΔG_{LI}
Metanol	1.69	-3.42	1.37	-3.74
Etanol	1.42	-3.59	1.18	-3.83
2-propanol	1.13	-3.63	0.96	-3.8
1-propanol	0.95	-3.88	0.79	-4.04
2-metil-1-propanol	0.29	-4.23	0.39	-4.13
1-butanol	0.33	-4.39	0.34	-4.38
2-butanona	-0.35	-3.99	-0.21	-3.85
2-pentanona	-1.02	-4.55	-0.55	-4.08
Heptano	-4.57	-1.95	-3.42	-0.8
Octano	-5.11	-2.22	-4.05	-1.16
Nonano	-5.67	-2.63	-4.6	-1.56
Benceno	-2.81	-3.68	-2.11	-2.98
Tolueno	-3.17	-4.06	-2.44	-3.33
Etilbenceno	-3.67	-4.47	-2.7	-3.5
<i>o</i> -xileno	-3.95	-4.85	-3.06	-3.96
<i>m</i> -xileno	-3.63	-4.47	-2.83	-3.67
<i>p</i> -xileno	-3.75	-4.56	-2.87	-3.68
Diclorometano	-2	-3.36	-1.31	-2.67
Cloroformo	-2.4	-3.47	-1.67	-2.74
Tetracloruro de carbono	-2.91	-2.81	-2.16	-2.06

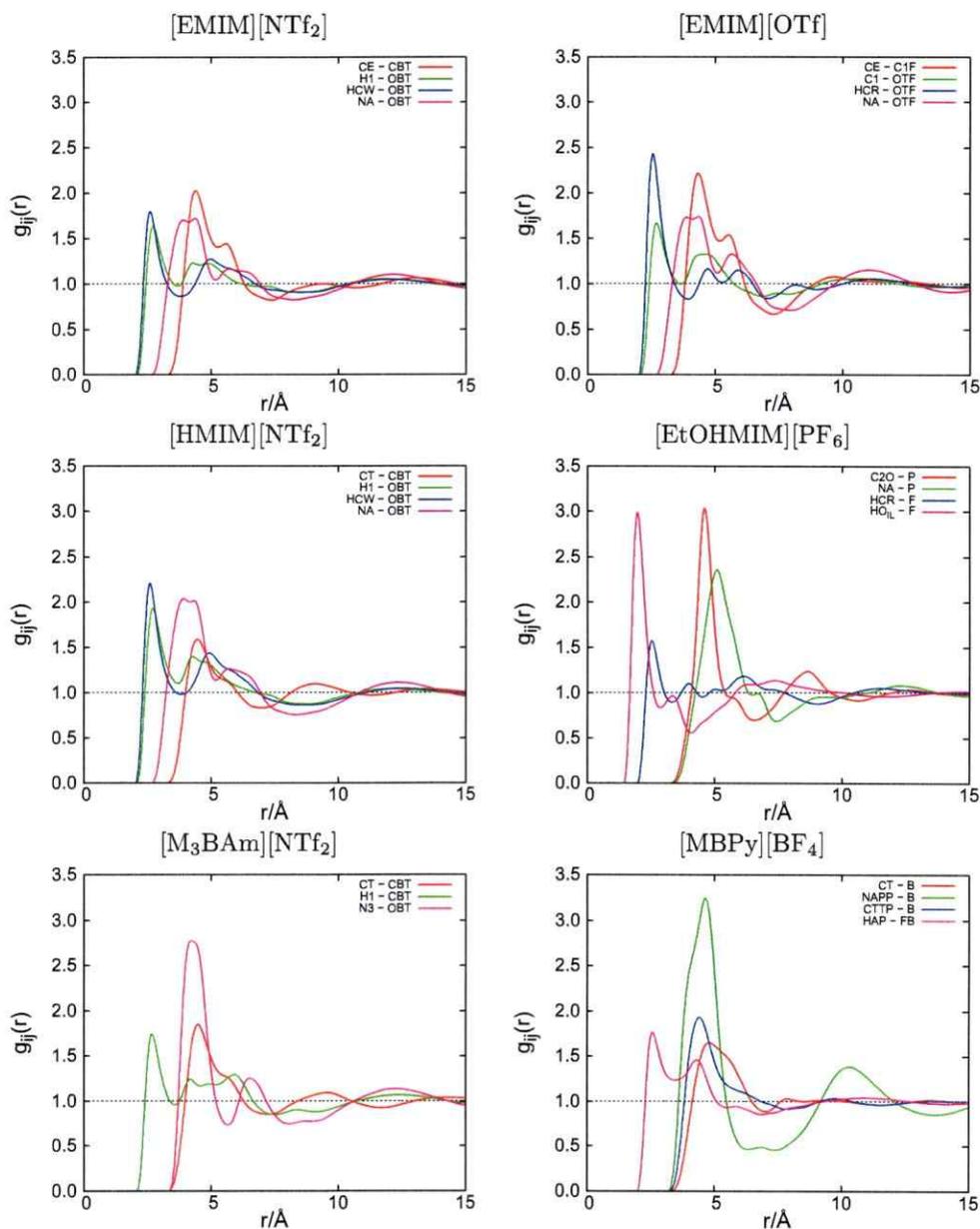
A.4. Simulación Molecular Clásica.

Tabla A.23: Formación de microdominios en celdad de simulación de octano en diferentes LIs.

LI	Representación 1	Representación 2	Representación 3
[HMIM][NTf ₂]			
[M ₃ BAm][NTf ₂]			
[MBPy][BF ₄]			

Dominio de color verde representa región apolar del líquido iónico, el dominio de color rojo representa la región polar del líquido iónico. La representación 1, es la celda en 3 dimensiones — x, y, z — donde las moléculas de octano son de color gris; la representación 2, es la celda en 2 dimensiones — x, y — donde las moléculas de octano son de color azul y la representación 3, es la celda en 2 dimensiones — x, y — donde las moléculas de octano son parte de la región apolar.

Tabla A.24: Función de distribución radial catión-anión del líquido iónico en presencia de 8 moléculas de soluto.



En presencia de butano, octano y tolueno — separadamente — se obtienen los mismos rdf debido al régimen diluido.

Tabla A.25: Capacidad donora de enlace de hidrógeno para sistemas de butanol en líquido iónico.

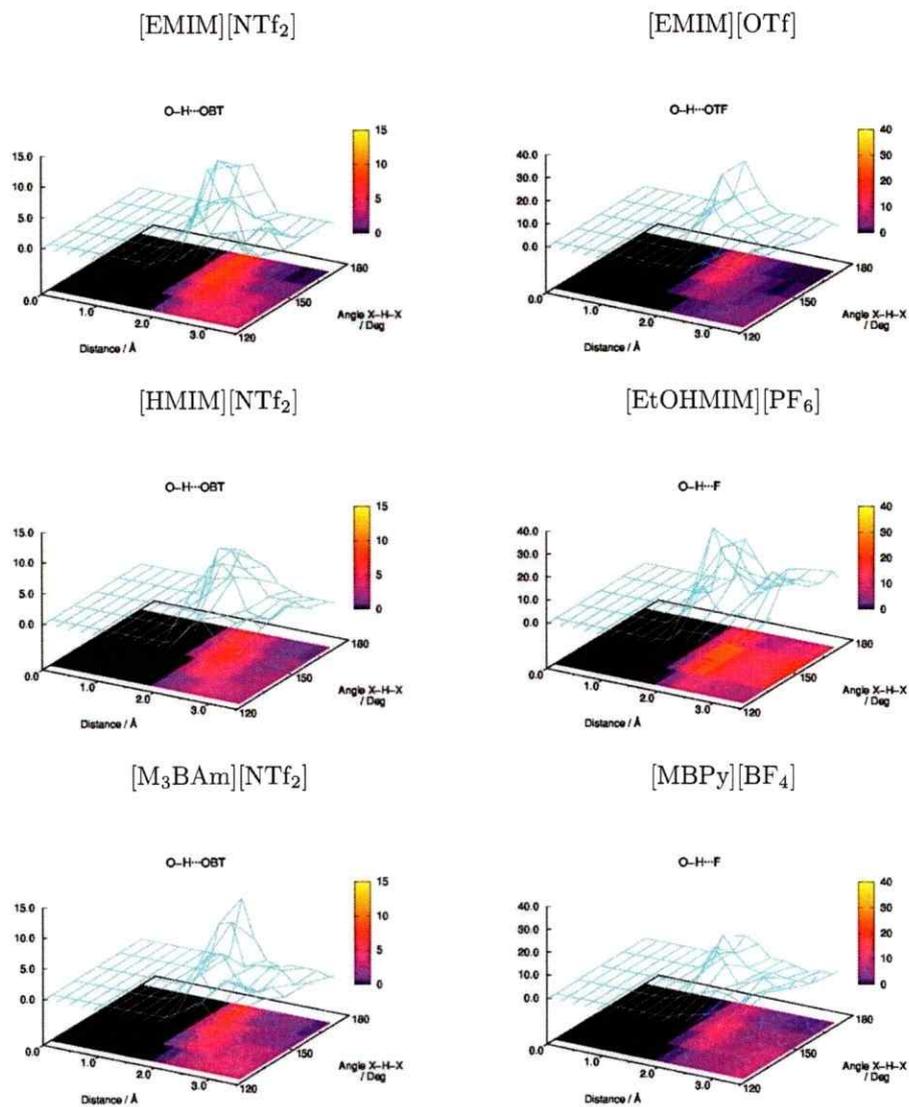
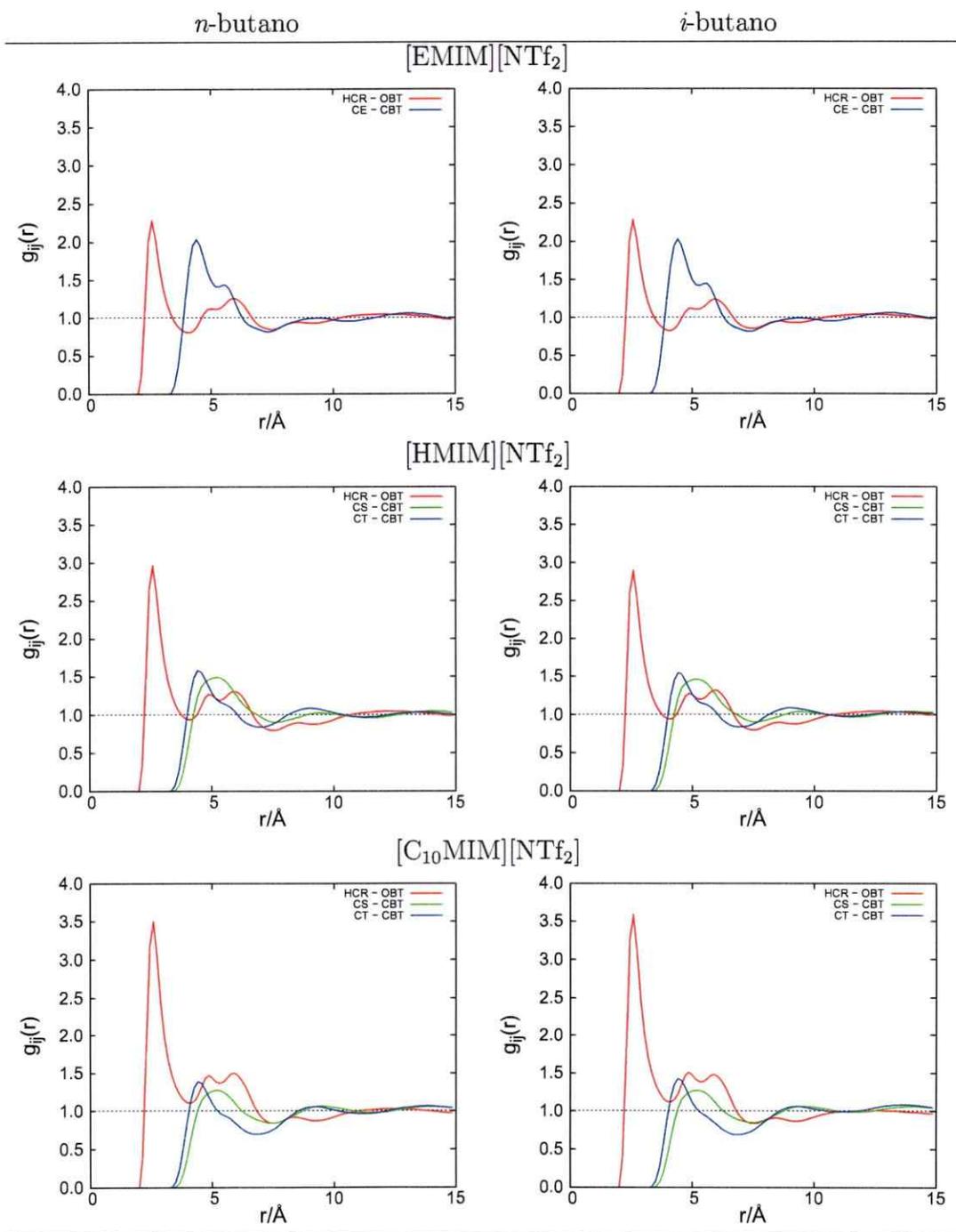


Tabla A.26: Función de distribución radial soluto-solvente en presencia de *n*-butano e *i*-butano en líquido iónico.



A.5. Modelo de Contribuciones al Efecto Solvente Basado en la Estructura Electrónica

En esta sección se encuentran los valores obtenidos para las diferentes contribuciones — enlace de hidrógeno, electrostática, C6, C.T. — para los diferentes solutos estudiados en el capítulo 5.

Tabla A.27: Contribución de enlace de hidrógeno. Potencial Electrostático (PE).

Molécula				
CH ₄	H			
P.E.	0.002			
NH ₃	N		H	
P.E.	-0.025	0.007		
H ₂ O	O		H	
P.E.	-0.026	0.021		
H ₂ O(dímero)	O (molécula 1)	H (molécula 1)	P.E. entre O (molécula 2) y H (molécula 1)	H (molécula 2)
P.E.	-0.050	0.028	0.093	0.093

Tabla A.28: Contribución electrostática para moléculas de solutos del Grupo I en Líquidos Iónicos.

LI	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Hexano	Heptano	Octano	Nonano	Decano	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
[BMIM][BF ₄]	27.88	25.68	24.83	24.95	24.51	0.00	0.38	0.01	0.37	0.00	0.00	4.46	4.24	7.62	4.23	0.02
[BMIM][DCA]	34.86	32.10	31.07	31.20	30.65	0.00	0.47	0.01	0.47	0.00	0.00	5.58	5.31	9.53	5.29	0.02
[BMIM][MS]	29.92	27.55	26.67	26.77	26.30	0.00	0.40	0.01	0.40	0.00	0.00	4.79	4.55	8.18	4.54	0.02
[BMIM][NTf ₂]	33.96	31.28	30.27	30.39	29.86	0.00	0.45	0.01	0.46	0.00	0.00	5.43	5.17	9.28	5.16	0.02
[BMIM][PF ₆]	32.17	29.63	28.68	28.79	28.28	0.00	0.43	0.01	0.43	0.00	0.00	5.15	4.90	8.79	4.89	0.02
[C ₁₆ MIM][BF ₄]	29.82	27.46	26.58	26.69	26.22	0.00	0.40	0.01	0.40	0.00	0.00	4.77	4.54	8.15	4.53	0.02
[EM ₂ IM][NTf ₂]	40.62	37.41	36.21	36.36	35.72	0.00	0.55	0.01	0.55	0.00	0.00	6.50	6.18	11.11	6.17	0.03
[EMIM][BF ₄]	28.71	26.44	25.59	25.69	25.24	0.00	0.39	0.01	0.39	0.00	0.00	4.59	4.37	7.85	4.36	0.02
[EMIM][DCA]	35.85	33.02	31.96	32.08	31.52	0.00	0.48	0.01	0.48	0.00	0.00	5.74	5.46	9.80	5.44	0.02
[EMIM][NTf ₂]	41.42	38.15	36.93	37.07	36.42	0.00	0.56	0.01	0.56	0.00	0.00	6.63	6.30	11.32	6.29	0.03
[EMIM][OTf]	26.69	24.59	23.80	23.89	23.47	0.00	0.36	0.01	0.36	0.00	0.00	4.27	4.06	7.30	4.05	0.02
[EtOHMIM][PF ₆]	40.07	36.90	35.72	35.86	35.23	0.00	0.54	0.01	0.54	0.00	0.00	6.41	6.10	10.95	6.09	0.03
[HMIM][NTf ₂]	28.37	26.13	25.29	25.39	24.94	0.00	0.38	0.01	0.38	0.00	0.00	4.54	4.32	7.75	4.31	0.02
[HMIM][PF ₆]	32.07	29.54	28.59	28.70	28.20	0.00	0.43	0.01	0.43	0.00	0.00	5.13	4.88	8.77	4.87	0.02
[M ₄ BAIm][NTf ₂]	33.60	30.94	29.95	30.07	29.54	0.00	0.45	0.01	0.45	0.00	0.00	5.37	5.11	9.18	5.10	0.02
[MBP ₂][BF ₄]	29.34	27.02	26.15	26.25	25.79	0.00	0.40	0.01	0.39	0.00	0.00	4.69	4.46	8.02	4.46	0.02
[OMIM][BF ₄]	28.17	25.95	25.11	25.21	24.77	0.00	0.38	0.01	0.38	0.00	0.00	4.51	4.29	7.70	4.28	0.02

Unidades en [Debye²].

Tabla A.29: Coeficiente de London C6 para moléculas de solutos del Grupo I en Líquidos Iónicos.

LI	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Hexano	Heptano	Octano	Nonano	Decano	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
[BMIM][BF ₄]	453.65	765.29	1065.86	1367.22	1670.12	1935.35	2237.37	2540.37	2844.37	3148.68	1500.47	1785.71	2077.74	2064.69	2081.11	2070.98
[BMIM][DCA]	468.03	790.14	1100.47	1411.73	1724.54	1987.23	2299.72	2613.34	2927.96	3242.95	1559.79	1862.47	2166.85	2157.15	2174.31	2166.56
[BMIM][MS]	594.24	1002.74	1396.57	1791.49	2188.40	2530.66	2926.71	3324.10	3722.77	4121.87	1971.00	2348.55	2732.53	2717.18	2738.80	2726.77
[BMIM][NTf ₂]	822.43	1387.54	1932.50	2478.92	3028.13	3506.68	4054.41	4603.94	5155.28	5707.18	2722.71	3241.56	3771.63	3748.74	3778.57	3760.74
[BMIM][PF ₆]	615.00	863.76	1209.97	1552.97	1896.93	2197.58	2540.40	2884.33	3229.39	3574.80	1702.83	2026.23	2357.60	2342.60	2361.24	2349.60
[C ₁₂ MIM][BF ₄]	996.98	1681.98	2342.59	3004.96	3670.71	4261.32	4915.25	5581.37	6249.66	6918.65	3300.00	3928.58	4571.01	4543.09	4579.24	4557.51
[EM ₂ IM][NTf ₂]	760.62	1283.30	1787.32	2292.69	2800.65	3242.48	3749.10	4257.41	4767.33	5277.88	2518.88	2999.30	3489.75	3468.83	3496.42	3480.12
[EMIM][BF ₄]	361.29	609.48	848.86	1088.86	1330.10	1541.40	1781.92	2023.23	2265.33	2507.68	1194.92	1422.04	1654.60	1644.18	1657.26	1649.17
[EMIM][DCA]	386.16	651.93	907.98	1164.79	1422.88	1639.50	1897.34	2156.11	2415.71	2675.60	1287.06	1536.88	1788.05	1780.08	1794.25	1787.88
[EMIM][NTf ₂]	744.06	1255.29	1748.32	2242.65	2739.51	3172.98	3668.47	4165.60	4664.35	5163.61	2462.70	2931.71	3411.12	3390.24	3417.21	3400.96
[EMIM][OTf]	491.47	829.26	1154.95	1481.54	1809.78	2093.94	2421.40	2749.95	3079.58	3409.56	1628.95	1940.37	2257.64	2244.57	2262.43	2252.22
[EtOHMIM][PF ₆]	441.16	744.25	1036.56	1329.65	1624.23	1881.64	2175.39	2470.10	2765.78	3061.76	1459.73	1737.51	2021.65	2009.13	2025.12	2015.38
[HMIM][NTf ₂]	925.40	1561.22	2174.40	2789.20	3407.15	3946.32	4562.57	5180.84	5801.14	6422.08	3062.84	3646.11	4242.35	4216.35	4249.90	4229.67
[HMIM][PF ₆]	608.13	1025.86	1428.78	1832.75	2238.78	2594.95	2999.76	3405.89	3813.36	4221.24	2010.81	2392.72	2784.03	2766.33	2788.34	2774.61
[M ₃ BAm][NTf ₂]	786.14	1326.31	1847.23	2369.54	2894.51	3351.92	3875.48	4400.77	4927.78	5455.34	2602.58	3098.54	3605.23	3583.36	3611.87	3594.83
[MBPy][BF ₄]	527.54	889.89	1239.40	1589.82	1942.04	2251.37	2602.51	2954.78	3308.21	3662.00	1743.92	2074.94	2414.29	2398.81	2417.90	2405.89
[OMIM][BF ₄]	637.77	1075.90	1498.47	1922.14	2347.99	2720.65	3145.27	3571.27	3998.66	4426.50	2109.69	2510.85	2921.47	2903.19	2926.29	2912.09

Unidades en [Hartreebohr⁶].

Tabla A.30: Contribución de transferencia de carga (C.T.) para moléculas de solutos del Grupo I en Líquidos Iónicos.

LI	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Hexano	Heptano	Octano	Nonano	Decano	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
[BMIM][BF ₄]	-0.004	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	0.003	0.001	0.000	-0.001	-0.002	-0.016	-0.021	-0.021	-0.024	-0.024	-0.026
[EMIM][DCA]	0.035	0.034	0.034	0.034	0.034	0.043	0.041	0.040	0.039	0.038	0.024	0.019	0.019	0.016	0.016	0.014
[BMIM][MS]	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.018	0.016	0.015	0.014	0.013	-0.002	-0.007	-0.007	-0.009	-0.009	-0.011
[BMIM][NTf ₂]	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	0.008	0.006	0.005	0.004	0.003	-0.012	-0.017	-0.017	-0.019	-0.019	-0.021
[BMIM][PF ₆]	-0.006	-0.007	-0.007	-0.008	-0.008	0.001	0.000	-0.002	-0.003	-0.004	-0.018	-0.023	-0.023	-0.026	-0.026	-0.028
[C ₁₂ MM][BF ₄]	-0.001	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	0.007	0.005	0.004	0.003	0.002	-0.012	-0.018	-0.017	-0.020	-0.020	-0.022
[EM ₂ IM][NTf ₂]	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.009	0.008	0.006	0.005	0.005	-0.010	-0.015	-0.015	-0.018	-0.018	-0.020
[EMIM][BF ₄]	-0.005	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	0.003	0.001	0.000	-0.001	-0.002	-0.017	-0.022	-0.022	-0.024	-0.024	-0.026
[EMIM][DCA]	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.043	0.042	0.040	0.039	0.038	0.024	0.019	0.019	0.016	0.016	0.014
[EMIM][NTf ₂]	-0.001	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	0.007	0.005	0.004	0.003	0.002	-0.013	-0.018	-0.018	-0.021	-0.021	-0.023
[EMIM][OTf]	0.007	0.005	0.005	0.005	0.005	0.014	0.012	0.011	0.010	0.009	-0.005	-0.011	-0.010	-0.013	-0.013	-0.015
[E ₃ OHMIM][PF ₆]	-0.002	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	0.005	0.003	0.002	0.001	0.000	-0.014	-0.019	-0.019	-0.022	-0.022	-0.024
[HMIM][NTf ₂]	-0.001	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	0.006	0.005	0.003	0.002	0.002	-0.013	-0.018	-0.018	-0.021	-0.021	-0.023
[HMIM][PF ₆]	-0.006	-0.007	-0.007	-0.007	-0.008	0.001	0.000	-0.002	-0.003	-0.004	-0.018	-0.023	-0.023	-0.026	-0.026	-0.028
[M ₂ BAm][NTf ₂]	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	0.008	0.006	0.005	0.004	0.003	-0.012	-0.017	-0.017	-0.019	-0.019	-0.021
[MBFy][BF ₄]	-0.007	-0.009	-0.009	-0.009	-0.009	0.000	-0.002	-0.003	-0.004	-0.005	-0.019	-0.024	-0.024	-0.027	-0.027	-0.029
[OMIM][BF ₄]	-0.004	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	0.004	0.002	0.001	0.000	-0.001	-0.016	-0.021	-0.021	-0.024	-0.024	-0.026

Todos los valores son adimensionales.

Tabla A.31: Energías de solvatación experimental de solutos en Líquidos Iónicos [kcal/mol].

Grupo I	[BMIM]					[EMIM]					[ExOHMIM][PF ₆]		[HMIM]		[N ₂ BAAm][NTf ₂]	[MBPy][BF ₄]	[OMIM][BF ₄]
	[BF ₄]	[DCA]	[MS]	[NTf ₂]	[PF ₆]	[BF ₄]	[DCA]	[NTf ₂]	[OTf]	[PF ₆]	[NTf ₂]	[PF ₆]					
MetanoI			-3.54	-3.42	-3.63	-3.43	-4.38	-3.63	-4.13	-3.74	-3.39		-3.40	-3.81	-3.74		
Etanol			-3.70	-3.59	-3.87	-3.68	-4.48	-3.76	-4.30	-3.83	-3.63		-3.65	-3.96	-3.89		
Propanol			-4.14	-3.88	-4.38	-4.08	-4.82	-4.29	-4.82	-4.04	-4.09		-4.10	-4.33	-4.34		
Butanol			-4.78	-4.39	-5.12	-5.27	-5.25	-4.57	-5.41	-4.38	-4.77		-4.64	-4.81	-5.01		
Pentanol			-5.23			-5.04		-4.82			-5.14		-4.93	-5.12	-5.48		
Hexano			-1.95		-3.17	-1.64	-0.83	-1.69	-1.63		-2.26		-1.81	-1.33	-2.15		
Heptano			-2.49	-1.95	-3.86	-2.17	-1.33	-2.20	-2.22	-0.80	-2.84		-2.31	-1.88	-2.77		
Octano			-2.89	-2.22	-4.47	-2.56	-1.67	-2.57	-2.66	-1.16	-3.28		-2.71	-2.26	-3.22		
Nonano			-3.26	-2.63	-5.14	-2.89	-1.96	-2.90	-3.09	-1.56	-3.65		-3.06	-2.61	-3.66		
Decano			-3.77			-3.28	-2.36	-3.25	-3.48	-2.07	-4.12		-3.49	-3.00	-4.17		
Benceno			-3.94	-3.68	-4.06	-3.84	-3.55	-3.85	-3.87	-2.98	-3.95		-3.69	-3.80	-3.84		
Tolueno			-4.37	-4.06	-4.68	-4.31	-3.94	-4.32	-4.33	-3.33	-4.51		-4.24	-4.23	-4.39		
Etilbenceno			-4.76	-4.47	-5.20	-4.63	-4.21	-4.67	-4.67	-3.50	-4.88		-4.58	-4.52	-4.81		
o-Xileno				-4.85	-5.39	-4.99	-4.59	-4.99	-4.92	-3.95				-4.89			
m-Xileno				-4.47	-5.33	-4.76	-4.04	-4.78	-4.80	-3.67	-5.04			-4.64			
p-Xileno				-4.56	-5.31	-4.74	-4.33	-4.76	-4.78	-3.68	-5.00			-4.67			
Grupo II	[BF ₄]	[DCA]	[BMIM]		[C ₁₀ MIM][BF ₄]	[EM ₂ IM][NTf ₂]	[BF ₄]	[EMIM]		[OTf]	[ExOHMIM][PF ₆]	[HMIM]		[N ₂ BAAm][NTf ₂]	[MBPy][BF ₄]	[OMIM][BF ₄]	
			[MS]	[NTf ₂]	[PF ₆]		[DCA]	[NTf ₂]			[PF ₆]	[NTf ₂]	[PF ₆]				
1-hexeno			-2.16	-1.63	-3.07		-1.28		-1.92		-2.39		-1.97		-2.28		
Ciclohexeno			-2.90			-2.67		-2.73			-3.08		-2.69		-3.03		
Ciclohexano			-2.52	-1.99	-3.58	-2.21	-1.65	-2.28	-2.31	-0.84	-2.73		-2.81	-2.01	-2.67		
Propanal			-3.55				-3.20			-3.49	-3.54		-3.46		-3.32		
2-propanol			-3.87	-3.63	-4.04	-3.92	-4.36	-3.71		-3.80	-3.83		-3.76	-3.94	-4.14		
t-butanol			-3.99			-4.1		-3.81			-3.96		-3.87	-3.93	-4.23		
Acetona			-3.96			-4.00		-3.44	-3.87		-3.93		-3.90	-3.66	-3.60		
Metilpropanoato											-4.09		-3.95		-3.78		
Acetonitrilo			-4.32	-4.45	-4.04	-4.43	-4.28	-4.36		-4.54	-4.26		-4.28	-4.42	-4.25		
2-metil-1-propanol			-4.65	-4.23	-4.85		-5.00			-4.13	-4.55		-4.33		-4.91		
Dioxano			-4.77		-4.51		-4.93			-4.84			-4.67		-4.55		
Butilbenceno			-5.60								-5.79		-5.41		-5.21		
Hexanol			-5.83			-3.52			-5.47		-5.78		-5.50	-5.69	-6.16		
Ciclohexanol			-6.09						-5.94		-6.91		-5.60	-6.21	-6.46		

Tabla A.32: Contribución electrostática para moléculas de solutos del Grupo II en Líquidos Iónicos.

LI	Dioxano	Ciclohexano	t-butanol	Ciclohexeno	1-hexeno	Butilbenceno	2-metil-1-propanol	Hexanol	Ciclohexanol	2-propanol	Propanal	Acetona	metil-propionato	Acetonitrilo
[BMIM][BF ₄]	0.00	0.00	0.73	2.83	4.58	4.86	23.35	24.81	26.24	26.33	41.10	42.70	43.36	44.96
[BMIM][DCA]	0.00	0.00	0.91	3.54	5.73	6.08	29.19	31.02	32.81	32.91	51.39	53.38	54.21	56.21
[BMIM][MS]	0.00	0.00	0.78	3.04	4.91	5.22	25.05	26.62	28.16	28.25	44.10	45.82	46.52	48.24
[BMIM][NTf ₂]	0.00	0.00	0.89	3.45	5.58	5.92	28.44	30.22	31.96	32.07	50.07	52.01	52.82	54.77
[BMIM][PF ₆]	0.00	0.00	0.84	3.26	5.28	5.61	26.94	28.63	30.28	30.37	47.42	49.27	50.03	51.88
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	0.00	0.00	0.78	3.03	4.90	5.20	24.97	26.54	28.07	28.16	43.96	45.67	46.37	48.09
[EM ₆ M][BF ₄]	0.00	0.00	1.06	4.12	6.67	7.09	34.02	36.15	38.23	38.36	59.89	62.21	63.18	65.51
[EMM][BF ₄]	0.00	0.00	0.75	2.91	4.72	5.01	24.04	25.55	27.02	27.10	42.32	43.96	44.64	46.29
[EMM][DCA]	0.00	0.00	0.94	3.64	5.89	6.25	30.02	31.90	33.74	33.85	52.85	54.91	55.75	57.81
[EMM][NTf ₂]	0.00	0.00	1.08	4.20	6.80	7.22	34.69	36.86	38.99	39.11	61.07	63.44	64.42	66.80
[EMM][OTf]	0.00	0.00	0.70	2.71	4.38	4.66	22.35	23.76	25.12	25.20	39.35	40.88	41.51	43.05
[EtOHMIM][PF ₆]	0.00	0.00	1.05	4.07	6.58	6.99	33.55	35.66	37.71	37.83	59.07	61.36	62.31	64.61
[HMIM][NTf ₂]	0.00	0.00	0.74	2.88	4.66	4.95	23.75	25.24	26.70	26.78	41.82	43.44	44.11	45.74
[HMIM][PF ₆]	0.00	0.00	0.84	3.25	5.27	5.59	26.86	28.54	30.19	30.28	47.28	49.12	49.88	51.72
[M ₅ BAm][NTf ₂]	0.00	0.00	0.88	3.41	5.52	5.86	28.14	29.90	31.62	31.72	49.53	51.45	52.25	54.18
[MBP ₂][BF ₄]	0.00	0.00	0.77	2.98	4.82	5.12	24.57	26.11	27.61	27.70	43.25	44.93	45.62	47.31
[OMIM][BF ₄]	0.00	0.00	0.74	2.86	4.63	4.91	23.59	25.07	26.52	26.60	41.53	43.14	43.81	45.43

Unidades en [Debye²].

Tabla A.33: Coeficiente de London C6 para moléculas de solutos del Grupo II en Líquidos Iónicos.

LI	Acetonitrilo	Acetona	Propanal	2-propanol	metil-propanoato	t-butanol	Dioxano	2-metil-1-propanol	Ciclohexano	1-hexeno	Ciclohexano	Ciclohexanol	Hexanol	Butilbenceno
[BMIM][BF ₄]	708.352	978.702	986.349	1067.993	1258.919	1318.002	1317.266	1358.422	1600.867	1772.714	1782.779	1850.692	1976.172	2664.161
[BMIM][DCA]	722.170	1014.644	1021.356	1103.123	1306.454	1350.303	1369.707	1400.630	1668.250	1839.653	1835.833	1913.721	2039.488	2779.218
[BMIM][MS]	923.760	1284.294	1293.758	1399.545	1652.615	1721.941	1730.471	1777.325	2104.735	2327.089	2333.598	2426.240	2588.044	3504.079
[BMIM][NTf ₂]	1282.325	1775.296	1788.913	1936.409	2283.859	2387.375	2390.270	2459.283	2905.639	3215.958	3231.235	3355.993	3581.104	4836.209
[BMIM][PF ₆]	804.559	1110.785	1119.523	1212.328	1428.754	1496.676	1494.840	1539.756	1816.494	2011.862	2023.992	2100.698	2242.140	3022.901
[C ₁₀ MI][BF ₄]	1554.866	2151.832	2108.394	2347.304	2768.201	2894.472	2897.056	2981.147	3521.529	3897.972	3917.141	4068.018	4341.024	5861.180
[EM ₆ MI][NTf ₂]	1185.359	1642.208	1654.722	1790.965	2112.734	2207.302	2211.353	2274.539	2688.391	2974.992	2988.155	3104.071	3312.082	4474.812
[EM ₆ MI][BF ₄]	564.172	779.394	785.490	850.525	1002.537	1049.692	1048.986	1080.225	1274.807	1411.697	1419.797	1473.835	1572.985	2121.539
[EMIM][DCA]	595.758	837.204	842.730	910.108	1077.996	1113.999	1130.217	1155.636	1376.598	1517.955	1514.657	1579.001	1682.739	2293.371
[EMIM][NTf ₂]	1160.650	1605.890	1618.266	1751.825	2065.862	2160.338	2161.987	2224.876	2627.962	2908.590	2923.493	3035.987	3239.774	4373.901
[EMIM][OTf]	764.858	1061.686	1069.630	1157.366	1306.036	1425.076	1430.125	1469.814	1739.070	1923.550	1930.346	2006.187	2140.271	2895.015
[EtOHMIM][PF ₆]	683.419	951.969	959.350	1038.627	1224.593	1281.232	1281.476	1319.106	1557.543	1724.379	1733.493	1799.907	1920.831	2592.225
[HMIM][NTf ₂]	1443.432	1997.243	2012.640	2178.761	2569.303	2685.884	2688.840	2767.101	3208.352	3617.897	3636.002	3776.876	4029.340	5439.734
[HMIM][PF ₆]	950.018	1311.675	1321.989	1431.569	1687.155	1767.293	1765.294	1818.200	2145.048	2375.723	2389.991	2480.599	2647.609	3569.672
[N ₂ BAz][NTf ₂]	1225.728	1696.964	1709.979	1850.953	2183.089	2282.014	2284.808	2350.764	2777.443	3074.061	3088.645	3207.909	3423.082	4622.842
[MBPy][BF ₄]	824.413	1137.675	1146.602	1241.801	1463.302	1533.403	1530.904	1577.202	1890.209	2060.510	2073.369	2151.703	2296.669	3095.562
[OMIM][BF ₄]	995.636	1375.970	1386.697	1501.424	1769.956	1852.673	1852.041	1906.900	2250.850	2492.318	2506.185	2601.814	2776.757	3745.960

Unidades en [Hartreebohr⁶].

Tabla A.34: Contribución de transferencia de carga (C.T.) para moléculas de solutos del Grupo II en Líquidos Iónicos.

Li	Butilbenceno	Ciclohexano	Dioxano	1-hexano	metil-propanoato	Acetona	Propanal	ciclohexanol	2-propanol	2-metil-1-propanol	Hexano	Ciclohexano	t-butanol	Acetonitrilo
[BMIM][BF ₄]	-0.022	-0.020	-0.017	-0.014	-0.014	-0.012	-0.010	-0.008	-0.006	-0.006	-0.006	-0.002	0.006	0.014
[BMIM][DCA]	0.018	0.020	0.023	0.025	0.026	0.028	0.030	0.032	0.033	0.034	0.034	0.038	0.046	0.053
[BMIM][MS]	-0.007	-0.005	-0.002	0.001	0.001	0.003	0.004	0.007	0.008	0.009	0.009	0.013	0.021	0.029
[BMEI][NTf ₂]	-0.017	-0.016	-0.012	-0.009	-0.009	-0.007	-0.006	-0.003	-0.002	-0.001	-0.001	0.003	0.011	0.019
[BMEI][PF ₆]	-0.024	-0.022	-0.019	-0.016	-0.016	-0.014	-0.012	-0.010	-0.008	-0.008	-0.008	-0.003	0.005	0.012
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	-0.018	-0.016	-0.013	-0.010	-0.010	-0.008	-0.006	-0.004	-0.002	-0.002	-0.002	0.002	0.010	0.018
[EM ₂ IM][NTf ₂]	-0.015	-0.014	-0.010	-0.007	-0.007	-0.006	-0.004	-0.002	0.000	0.000	0.001	0.005	0.013	0.021
[EM ₂ IM][BF ₄]	-0.022	-0.021	-0.017	-0.014	-0.014	-0.013	-0.011	-0.008	-0.007	-0.006	-0.006	-0.002	0.006	0.014
[EMIM][BF ₄]	0.019	0.020	0.024	0.027	0.027	0.028	0.030	0.032	0.034	0.034	0.034	0.039	0.046	0.054
[EMIM][DCA]	-0.018	-0.017	-0.013	-0.010	-0.010	-0.009	-0.007	-0.005	-0.003	-0.002	-0.002	0.002	0.010	0.018
[EMIM][OTf]	-0.011	-0.009	-0.006	-0.003	-0.003	-0.001	0.001	0.003	0.005	0.005	0.005	0.009	0.017	0.025
[EtOHMIM][PF ₆]	-0.020	-0.018	-0.015	-0.012	-0.012	-0.010	-0.008	-0.006	-0.004	-0.004	-0.004	0.000	0.008	0.016
[HMIM][NTf ₂]	-0.018	-0.017	-0.013	-0.010	-0.010	-0.009	-0.007	-0.005	-0.003	-0.002	-0.002	0.002	0.010	0.018
[HMIM][PF ₆]	-0.023	-0.022	-0.018	-0.015	-0.015	-0.014	-0.012	-0.010	-0.008	-0.008	-0.008	-0.003	0.005	0.013
[M ₂ BA ₂][NTf ₂]	-0.017	-0.015	-0.012	-0.009	-0.009	-0.007	-0.006	-0.003	-0.002	-0.001	-0.001	0.003	0.011	0.019
[MBP ₂][BF ₄]	-0.025	-0.023	-0.020	-0.017	-0.017	-0.015	-0.013	-0.011	-0.009	-0.009	-0.009	-0.004	0.004	0.011
[OMIM][BF ₄]	-0.021	-0.020	-0.016	-0.013	-0.013	-0.012	-0.010	-0.008	-0.006	-0.005	-0.005	-0.001	0.007	0.015

Todos los valores son adimensionales.

Referencias

- [1] T. Welton, *Chemical reviews* **99**, 2071 (1999).
- [2] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang y M. P. Staiger, *Chemical reviews* **109**, 6712 (2009).
- [3] J. P. Hallett y T. Welton, *Chemical Reviews* **111**, 3508 (2011).
- [4] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, A. Oleinikova y H. Weingärtner, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 13427 (2006).
- [5] J. D. Holbrey y R. D. Rogers, en *ACS symposium series*, ACS Publications (2002), Vol. 818, págs. 2–14.
- [6] S. Carda-Broch, A. Berthod y D. Armstrong, *Analytical and bioanalytical chemistry* **375**, 191 (2003).
- [7] J. A. Berson, Z. Hamlet y W. A. Mueller, *Journal of the American Chemical Society* **84**, 297 (1962).
- [8] T. Fischer, A. Sethi, T. Welton y J. Woolf, *Tetrahedron Letters* **40**, 793 (1999).
- [9] O. Acevedo, W. L. Jorgensen y J. D. Evanseck, *Journal of Chemical Theory and Computation* **3**, 132 (2007).

- [10] C. Chiappe, M. Malvaldi y C. S. Pomelli, *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 179 (2009).
- [11] Y. Xiao y S. V. Malhotra, *Tetrahedron Letters* **45**, 8339 (2004).
- [12] C. W. Lee, *Tetrahedron letters* **40**, 2461 (1999).
- [13] P. Ludley y N. Karodia, *Tetrahedron Letters* **42**, 2011 (2001).
- [14] K. Furuta, Y. Miwa, K. Iwanaga y H. Yamamoto, *Journal of the American Chemical Society* **110**, 6254 (1988).
- [15] L. Xu, W. Chen y J. Xiao, *Organometallics* **19**, 1123 (2000).
- [16] L. Xu, W. Chen, J. Ross y J. Xiao, *Organic Letters* **3**, 295 (2001).
- [17] V. Bohm y W. Herrmann, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **6**, 1017 (2000).
- [18] C. P. Mehnert, N. C. Dispenziere y R. A. Cook, *Chemical Communications* págs. 1610–1611 (2002).
- [19] C. J. Mathews, P. J. Smith y T. Welton, *Chemical Communications* págs. 1249–1250 (2000).
- [20] S. T. Handy y X. Zhang, *Organic letters* **3**, 233 (2001).
- [21] J. Ross y J. Xiao, *Green Chemistry* **4**, 129 (2002).
- [22] K.-S. Yeung, M. E. Farkas, Z. Qiu y Z. Yang, *Tetrahedron Letters* **43**, 5793 (2002).

- [23] B. MacLean, R. Singer et al., *Journal of the chemical society, Dalton Transactions* págs. 63–66 (1999).
- [24] M. Earle, K. Seddon, C. Adams et al., *Chemical Communications* págs. 2097–2098 (1998).
- [25] A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza y J. Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry* **8**, 177 (1997).
- [26] G. W. Kabalka y R. R. Malladi, *Chemical Communications* págs. 2191–2191 (2000).
- [27] J. L. Reynolds, K. R. Erdner y P. B. Jones, *Organic letters* **4**, 917 (2002).
- [28] M. Malvaldi, S. Bruzzzone, C. Chiappe, S. Gusarov y A. Kovalenko, *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 3536 (2009).
- [29] C. Daguinet, P. J. Dyson, I. Krossing, A. Oleinikova, J. Slattery, C. Wakai y H. Weingärtner, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 12682 (2006).
- [30] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott y H. Weingärtner, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 17028 (2005).
- [31] K. Morokuma y L. Pedersen, *The Journal of Chemical Physics* **48**, 3275 (1968).
- [32] R. Car y M. Parrinello, *Physical review letters* **55**, 2471 (1985).
- [33] V. Kempter y B. Kirchner, *Journal of Molecular Structure* **972**, 22 (2010).
- [34] J. A. Barker y D. Henderson, *Reviews of Modern Physics* **48**, 587 (1976).
- [35] B. Alder y T. Wainwright, *The Journal of Chemical Physics* **27**, 1208 (1957).

- [36] A. Rahman y F. H. Stillinger, *The Journal of Chemical Physics* **55**, 3336 (1971).
- [37] J. Tomasi, B. Mennucci y R. Cammi, *Chemical Reviews* **105**, 2999 (2005).
- [38] O. Tapia y O. Goscinski, *Molecular Physics* **29**, 1653 (1975).
- [39] S. Miertuš, E. Scrocco y J. Tomasi, *Chemical Physics* **55**, 117 (1981).
- [40] A. V. Marenich, R. M. Olson, C. P. Kelly, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **3**, 2011 (2007).
- [41] A. V. Marenich, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 4538 (2009).
- [42] V. S. Bernales, A. V. Marenich, R. Contreras, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B* **116**, 9122 (2012).
- [43] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions* (John Wiley & Sons, 2009).
- [44] W. E. Acree Jr y M. H. Abraham, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **81**, 1441 (2006).
- [45] M. H. Abraham y W. E. Acree Jr, *Green Chemistry* **8**, 906 (2006).
- [46] L. M. Sprunger, A. Proctor, W. E. Acree Jr y M. Abraham, *Fluid Phase Equilibria* **265**, 104 (2008).
- [47] A.-L. Revelli, F. Mutelet y J.-N. Jaubert, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**, 3883 (2010).
- [48] F. Mutelet, A.-L. Revelli, J.-N. Jaubert, L. M. Sprunger, W. E. Acree Jr y G. A. Baker, *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**, 234 (2009).

- [49] V. S. Bernales y R. Contreras, Unpublished (2011).
- [50] I. Tuñón, E. Silla y J. Pascual-Ahuir, *Chemical physics letters* **203**, 289 (1993).
- [51] D. Sitkoff, K. A. Sharp y B. Honig, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 1978 (1994).
- [52] E. Gallicchio, L. Y. Zhang y R. M. Levy, *Journal of computational chemistry* **23**, 517 (2002).
- [53] L. Michielan, M. Bacilieri, C. Kaseda y S. Moro, *Bioorganic & medicinal chemistry* **16**, 5733 (2008).
- [54] A. V. Marenich, C. P. Kelly, J. D. Thompson, G. D. Hawkins, C. C. Chambers, D. J. Giesen, P. Winget, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, University of Minnesota, Minneapolis (2009).
- [55] J. Tomasi, B. Mennucci y E. Cancs, *Journal of Molecular Structure: (THEOCHEM)* **464**, 211 (1999).
- [56] A. V. Marenich, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 6378 (2009).
- [57] C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *Accounts of chemical research* **41**, 760 (2008).
- [58] A. C. Chamberlin, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 5665 (2006).
- [59] C. P. Kelly, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **1**, 1133 (2005).

- [60] W. C. Still, A. Tempczyk, R. C. Hawley y T. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **112**, 6127 (1990).
- [61] J. D. Thompson, J. D. Xidos, T. M. Sonbuchner, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *PhysChemComm* **5**, 117 (2002).
- [62] I. Mayer, *Chemical Physics Letters* **97**, 270 (1983).
- [63] I. Mayer, *Chemical physics letters* **110**, 440 (1984).
- [64] G. D. Hawkins, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 3257 (1998).
- [65] A. V. Marenich, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **4**, 877 (2008).
- [66] R. F. Ribeiro, A. V. Marenich, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 14556 (2011).
- [67] X. Hu, S. Zhang, C. Qu, Q. Zhang, L. Lu, X. Ma, X. Zhang y Y. Deng, *Soft Matter* **7**, 5941 (2011).
- [68] W. Martino, J. F. de La Mora, Y. Yoshida, G. Saito y J. Wilkes, *Green Chemistry* **8**, 390 (2006).
- [69] J. Hunger, A. Stoppa, S. Schrödle, G. Hefter y R. Buchner, *ChemPhysChem* **10**, 723 (2009).
- [70] M. Tariq, P. A. Forte, M. Gomes, J. Lopes y L. P. N. Rebelo, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **41**, 790 (2009).

- [71] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker y R. D. Rogers, *Green Chemistry* **3**, 156 (2001).
- [72] T. Singh y A. Kumar, *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, 12968 (2008).
- [73] V. Jaitely, A. Karatas y A. T. Florence, *International journal of pharmaceutics* **354**, 168 (2008).
- [74] M. Kamlet, J. Abboud y R. Taft, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Volume 13 págs. 485–630 (2007).
- [75] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter y T. Welton, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, 2790 (2003).
- [76] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham y R. Taft, *The Journal of Organic Chemistry* **48**, 2877 (1983).
- [77] P. Winget, D. M. Dolney, D. J. Giesen, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, Dept. of Chemistry and Supercomputer Inst., University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455 (1999).
- [78] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. Montgomery Jr, R. Stratmann, J. Burant et al., Gaussian 09, gaussian, inc., pittsburgh, pa, 2009;(b) dalton 2.0 program package.
- [79] Y. Zhao y D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **120**, 215 (2008).
- [80] B. J. Lynch, Y. Zhao y D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 1384 (2003).

- [81] J. Li, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **99**, 192 (1998).
- [82] Y. Zhao, N. E. Schultz y D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**, 364 (2006).
- [83] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople et al., *Ab initio molecular orbital theory*, Vol. 33 (Wiley New York et al., 1986).
- [84] M. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2004).
- [85] A. V. Marenich, G. D. Hawkins, D. A. Liotard, C. J. Cramer y D. G. Truhlar, *Gesol* (2008).
- [86] A. D. Becke, *Physical Review A* **38**, 3098 (1988).
- [87] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Physical Review B* **37**, 785 (1988).
- [88] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648 (1993).
- [89] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski y M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 11623 (1994).
- [90] Y. Paulechka, D. H. Zaitsau, G. Kabo y A. Strechan, *Thermochimica acta* **439**, 158 (2005).
- [91] M. R. Reddy y M. D. Erion, *Free energy calculations in rational drug design* (Springer, 2001).
- [92] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford university press, 1989).

- [93] A. Mendoca, *Molecular Simulations of New Ammonium-based Ionic Liquids as Environmentally Acceptable Lubricant Oils*, Tesis Doctoral, UBP (2013).
- [94] S. Davis, *Atomistic Computer Simulations of Melting, Diffusion and Thermal Defects in High Pressure Solids*, Tesis Doctoral, KTH (2009).
- [95] W. Smith, C. Yong y P. Rodger, *Molecular Simulation* **28**, 385 (2002).
- [96] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell y J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 11225 (1996).
- [97] C. Chipot, R. Jaffe, B. Maigret, D. A. Pearlman y P. A. Kollman, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 11217 (1996).
- [98] M. Udier-Blagović, P. Morales De Tirado, S. A. Pearlman y W. L. Jorgensen, *Journal of computational chemistry* **25**, 1322 (2004).
- [99] J. N. Canongia Lopes y A. A. Pádua, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 16893 (2004).
- [100] L. Moura, M. Mishra, V. Bernales, P. Fuentealba, A. A. Padua, C. C. Santini y M. F. Costa Gomes, *The Journal of Physical Chemistry B* (2013).
- [101] G. Kaminski y W. L. Jorgensen, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 18010 (1996).
- [102] M. F. C. Gomes, L. Pison, A. S. Pensado y A. A. Pádua, *Faraday Discussions* **154**, 41 (2012).
- [103] O. A. Vydrov y G. E. Scuseria, *The Journal of chemical physics* **125**, 234109 (2006).

- [104] Disponible en <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/>.
- [105] P. Hohenberg y W. Khon, *Physical Review B* **136**, 864 (1964).
- [106] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [107] P. Geerlings, F. De Proft, V. Martin, J. M. L. y J. Seminario, *Theoretical and computational chemistry* **4**, 773 (1996).
- [108] P. Geerlings, F. De Proft y W. Langenaeker, *Chemical Reviews* **103**, 1793 (2003).
- [109] C. Cardenas, P. Ayers, F. De Proft, D. J. Tozer y P. Geerlings, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 2285 (2011).
- [110] M. N. Kobrak y H. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1922 (2010).
- [111] R. G. Parr y R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **105**, 7512 (1983).
- [112] K. Dong, S. Zhang, D. Wang y X. Yao, *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 9775 (2006).
- [113] P. Geerlings y F. De Proft, *International Journal of Quantum Chemistry* **80**, 227 (2000).
- [114] Disponible en <https://github.com/agiliopadua/ilff>.
- [115] M. H. Abraham, A. M. Zissimos, J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. D. Rogers y W. E. Acree, *Industrial & engineering chemistry research* **42**, 413 (2003).

Anexo B

Artículos

1. Effect of Unsaturation on the Absorption of Ethane and Ethylene in Imidazolium-Based Ionic Liquids.

Leila Moura, Manas Mishra, Varinia Bernales, Patricio Fuentealba, Agilio A.H. Padua, Catherine C. Santini, and Margarida F. Costa Gomes.

The Journal of Physical Chemistry B **2013** 117 (24), 7416-7425.

2. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models for Ionic Liquids.

Varinia S. Bernales, Aleksandr V. Marenich, Renato Contreras, Christopher J. Cramer, and Donald G. Truhlar.

The Journal of Physical Chemistry B **2012** 116 (30), 9122-9129.

Presentación a Congresos

Poster 318 Separation of gaseous hydrocarbons using imidazolium-based ionic liquids. L. Moura, V. Bernales, A. A. H. Padua, M. F. Costa Gomes, and C. C. Santini. 5th International Congress on Ionic Liquids (COIL-5) in Vilamoura, Algarve, Portugal (April 21-25, 2013).