



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**DESCRPTORES DE INTERACCIONES CON IMPORTANCIA  
FISICOQUÍMICA DEL POLIETILENTEREFTALATO**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**Q. EMIR ALEJANDRO GALVÁN GARCÍA**

**DR. RODOLFO GÓMEZ BALDERAS  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITÁN, UNAM**

**CUAUTITLÁN IZCALLI, MÉXICO, DICIEMBRE DE 2021**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**DESCRIPTORES DE INTERACCIONES CON IMPORTANCIA  
FISICOQUÍMICA DEL POLIETILENTEREFALATO**

**T E S I S**  
**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**Q. EMIR ALEJANDRO GALVÁN GARCÍA**



Ciudad de México, Diciembre de 2021

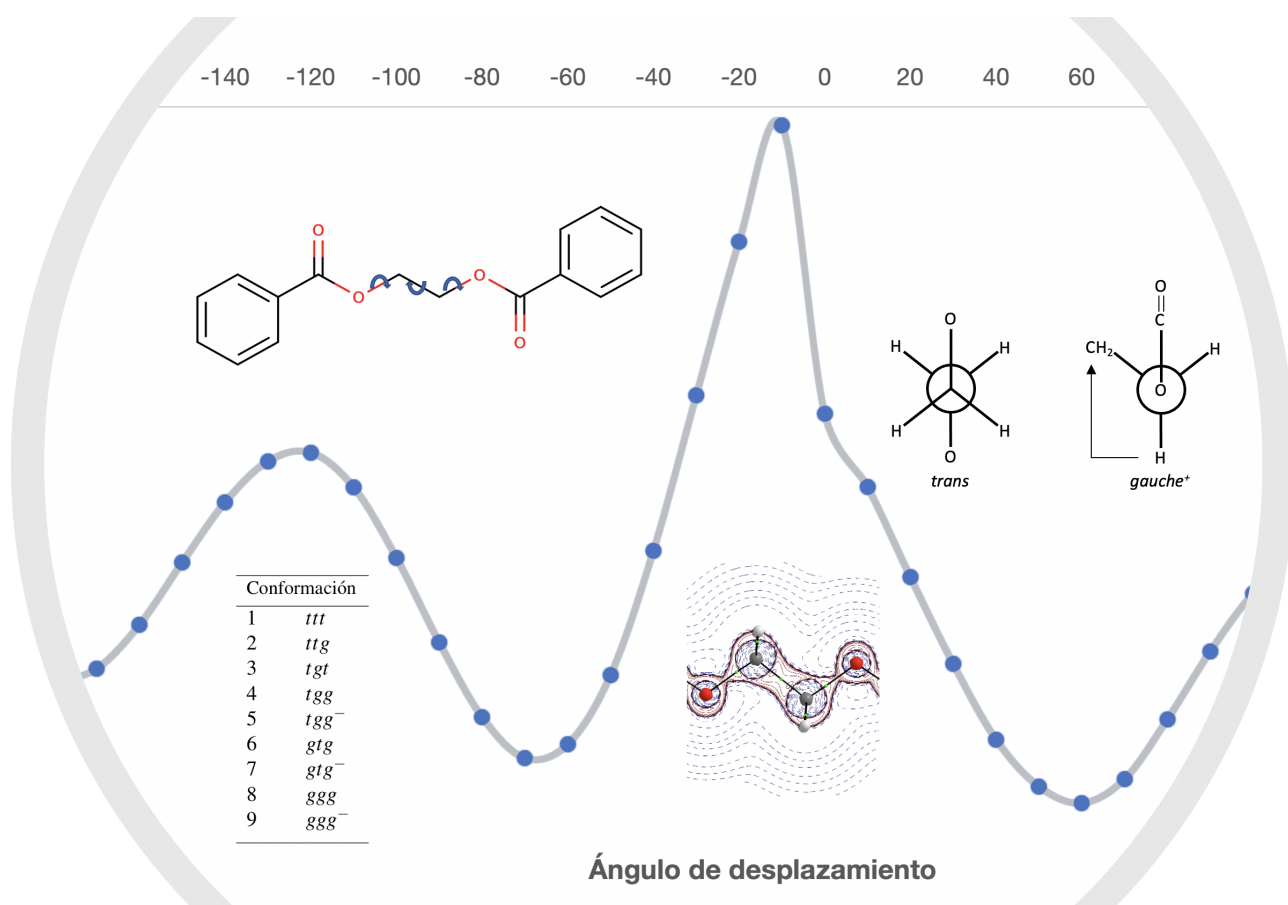
# Resumen

---

La naturaleza del PET ha sido estudiada ampliamente para entender el ciclo de vida de este material; estudiando su mecánica, la cinética y termodinámica relacionadas con su degradación ya sea ambiental o química, con el fin de revelar los métodos óptimos de depolimerización y/o del reciclado del polímero [Al-Sabagh y col., 2016; Geyer y col., 2016; Gomes y col., 2019; Mishra y Goje, 2003]. En este trabajo se realizó el estudio de las torsiones en las moléculas de Dibenzoato de etilenglicol (DBEG) con el fin de conocer la estructura, estabilidad y reactividad de sus enlaces de las distintas configuraciones. La conformación mas estable es la que presenta distinto ángulo diedro ( $60^\circ$ ) en el enlace que une a los metilos responsable de rotación de la molécula, obteniendo la siguiente estructura *trans*, *gauche*<sup>+</sup> y *trans (t g t)*. Además, se obtuvieron los descriptores de reactividad estudiando la topología molecular del DGEG en un estudio de barreras rotacionales (*scan*) en el ángulo diedro del enlace que une a los dos metílos en la molécula y diferenciando cada conformación con los tres únicos enlaces que presentan rotación, obteniendo 27 configuraciones de las cuales, 10 presentan multiplicidad diferente y solo nueve estructuras estables sin presentar el efecto pentano.

**Keywords:** Polietilentereftalato, DFT, Teoría Cuántica Átomos en Moléculas, Densidad Electrónica.

# Resumen Gráfico



# Agradecimientos

---

Agradezco el tiempo y la dedicación de mi asesor el **Dr. Rodolfo Gómez Balderas** para el termino de este proyecto.

Agradezco por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT** con CVU **932880**.

A la DGTIC por el tiempo de computo otorgado por medio del proyecto **LANCAD-UNAM-DGTIC-058**.

A la DGAPA por la beca recibida para la obtención de grado. Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT **IN221621**.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo, Dr. Alan Joel Miralrio Pineda, Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, Dr. Fernando Cortés Guzmán y al Dr. Roberto Rene Salcedo Pintos por su apoyo en el termino de este proyecto.

A Sandra Isabel Silva Gómez y a Jana Orel Galván Silva por toda la inspiración que me otorgaron.

A **HaShem** por la vida.

# Índice General

---

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Resumen Gráfico</b>	<b>II</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>VI</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>VII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. PET . . . . .	1
1.2. Reciclado y Depolimerización . . . . .	2
1.3. Aproximaciones Computacionales . . . . .	4
<b>2. Objetivos</b>	<b>6</b>
2.1. Objetivo General . . . . .	6
2.2. Objetivos Específicos . . . . .	6
<b>3. Fundamentos Teóricos</b>	<b>7</b>
3.1. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas . . . . .	7
<b>4. Metodología</b>	<b>14</b>
4.1. Optimización . . . . .	14
4.1.1. Orientación de Carbonilos . . . . .	14
4.1.2. Torsiones . . . . .	15
4.2. Estudio de la Topología de la Densidad Electrónica . . . . .	16
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>17</b>
5.1. Estructura Conformacional . . . . .	17
5.1.1. Análisis Rotacional . . . . .	17
5.1.2. Estudio de Conformaciones <i>trans</i> , <i>gauche</i> y <i>gauche</i> <sup>-</sup> . . . . .	18
5.2. Índices de Reactividad . . . . .	21
5.2.1. Propiedades de Enlaces y Átomos en Análisis Rotacional <i>scan</i> . . . . .	21
5.2.2. Análisisde Propiedades BCP y Atómicas en Conformaciones <i>trans</i> , <i>gauche</i> <sup>+</sup> y <i>gauche</i> <sup>-</sup> . . . . .	27
<b>6. Conclusiones</b>	<b>30</b>
6.1. Conclusiones Generales . . . . .	30
6.2. Perspectiva . . . . .	31
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>34</b>

<b>A. Apéndice</b>	<b>A-1</b>
A.1. Propiedades de Puntos Críticos de Enlace . . . . .	A-1
A.2. Correlación de Pearson en Descriptores . . . . .	A-2
A.3. Propiedades Atómicas . . . . .	A-3



# Índice de Figuras

---

1-1. PET - Polietilen tereftalato . . . . .	2
1-2. Depolimerización por quimiólisis . . . . .	3
3-1. La traza del Hessiano de la densidad electrónica del etilenglicol. . . . .	10
3-2. Densidad electrónica y gradiente de la densidad electrónica del BF <sub>3</sub> . . . . .	12
4-1. BHT - Bis(2-hidroxietil) tereftalato . . . . .	14
4-2. DBEG - Dibenzoato de etilenglicol . . . . .	15
4-3. Conformaciones <i>trans</i> , <i>gauche</i> <sup>+</sup> y <i>gauche</i> <sup>-</sup> . . . . .	16
5-1. Energía en cada punto de optimización del <i>scan</i> . . . . .	18
5-2. Rotaciones del DBEG . . . . .	18
5-3. Proyecciones de Newman de estructuras <i>trans</i> y <i>gauche</i> <sup>+</sup> . . . . .	19
5-4. Energética de las conformaciones . . . . .	20
5-5. Puntos críticos de enlace DBEG . . . . .	21
5-6. Densidad electrónica del <i>scan</i> . . . . .	22
5-7. Densidad electrónica de los BCP CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> y CH <sub>2</sub> -O . . . . .	23
5-8. Elipticidad del <i>scan</i> de DBEG . . . . .	24
5-9. Átomos del DBEG . . . . .	25
5-10. Carga neta atómica del DBEG . . . . .	25
5-11. Volúmenes atómicos del DBEG . . . . .	26
5-12. $\rho$ en los BCP representativos . . . . .	27
5-13. Elipticidad en los BCP representativos . . . . .	28
5-14. Volumen de átomos representativos . . . . .	29
A-1. Correlación entre descriptores de reactividad. . . . .	A-2

# Índice de Tablas

---

4-1. Conformaciones posibles del compuesto DBEG. . . . .	16
5-1. Ángulos de conformaciones estables del compuesto DBEG. . . . .	20

# Introducción

---

Los compuestos plásticos son de gran ayuda para nuestra sociedad, sin embargo, es necesario conocer a un mayor detalle su naturaleza química, para una mejor disposición e incluso resarcir los problemas ambientales ocasionados por el uso de estos materiales. El Polietilentereftalato (PET) es uno de los materiales plásticos más importantes en la actualidad, es usado principalmente en la fabricación de botellas, fibras, películas de embazado, etc. [Mandal y Dey, 2019] Aunque, los desechos de PET son uno de los materiales plásticos más reciclados en el mundo, aún existen importantes áreas de oportunidad para aprovechar al máximo este material [Awaja y Pavel, 2005; Gopalakrishna y Reddy, 2019].

## 1.1 PET

El polietilentereftalato, tereftalato de polietileno o poli(tereftalato de etileno) es una de las resinas termoplásticas semicristalinas más abundantes y es el único polímero saturado formador de fibras y películas con importancia comercial. El PET tiene buenas propiedades mecánicas (como la resistencia a la tracción y al desgarro), capacidad de sellado térmico y excelentes propiedades de barrera contra el oxígeno, el dióxido de carbono, el anhídrido carbónico, los compuestos aromáticos, etc. W.H. Carothers, químico estadounidense e inventor del nylon, sintetizó por primera vez poliésteres termoplásticos a partir de ácido adípico y etilenglicol (EG), en 1929. En 1941, se sintetizaron poliésteres de alto peso molecular basados en el ácido tereftálico (TPA), que se convirtieron en un producto de interés industrial. J.R. Whinfield y J.T. Dickson, de la Calico Printers Association de Inglaterra, inventaron la fibra de poli(tereftalato de etileno) (Terylene, Dacron, Lavsan) y también la película (Melinex, Mylar) y el material de moldeo, que se convierte en un candidato prometedor para producir botellas moldeadas por soplado [Mandal y Dey, 2019].

En la década de 1950, Du Pont e Imperial Chemical Industries, Ltd., comenzaron a fabricar productos de poliéster sintético de fibra fundida. Sin embargo, no fue hasta mediados de la década de 1960 que los poliésteres termoplásticos se emplearon como materiales de construcción. Se trataba de grados de PET de cristalización rápida con aditivos que daban

una morfología uniforme y controlada. Poco después, se desarrollaron copoliésteres con propiedades mejoradas. Los envases de PET formados por moldeo soplado fueron introducidos en Estados Unidos por Du Pont a mediados de la década de 1970. Desde entonces, el mercado del PET ha crecido a un ritmo del 10% anual, con un crecimiento inicial generado por la sustitución directa del vidrio y el metal, así como por la introducción de nuevos productos, como los envases termoestables [Krishnan y col., 1980].

Las propiedades del polímero sintético dependen en gran medida de las condiciones de polimerización y de los productos químicos empleados para fabricar el polímero. El PET puede producirse a partir de EG con ácido tereftálico purificado (PTA) o tereftalato de dimetilo (DMT) en presencia de un ion metálico (catalizador). Hasta 1960, se prefería el DMT como materia prima para la fabricación de PET debido a que el éster podía hacerse generalmente en forma más pura que el ácido. Posteriormente, Amoco desarrolló el proceso de ácido tereftálico de alta pureza, que se convierte en la materia prima preferida para la producción de PET. La ventaja de utilizar PTA de alta pureza elimina la necesidad de reciclar metanol, la esterificación rápida del prepolímero y el paso inicial del proceso de esterificación (cuando se utiliza DMT como materia prima) [Mandal y Dey, 2019].

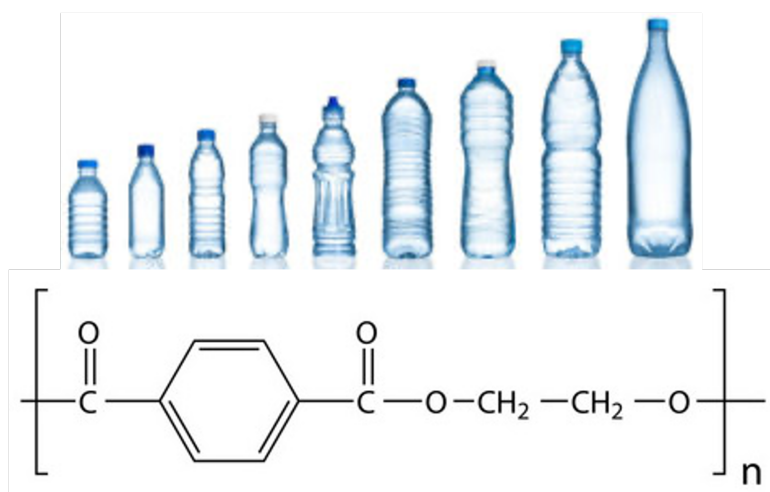


Figura 1-1: Polietilen tereftalato (PET)

## 1.2 Reciclado y Depolimerización

La industria del reciclaje de PET postconsumo (POSTC-PET) comenzó como resultado de la presión medioambiental para mejorar la gestión de los residuos [Centro de Normalización

y Certificación de Productos [CNCP], 2017]. El otro aspecto que actúa como fuerza motriz para la industria del reciclaje de PET es que los productos de PET tienen una tasa de descomposición natural lenta. El PET es un plástico no degradable en condiciones normales. Los procesos de reciclaje son la mejor manera de reducir económicamente los residuos de PET. Por otra parte, dado que el precio del PET virgen se mantiene estable, las nuevas y más baratas tecnologías de reciclado de PET aportan un valor agregado a la industria del reciclado de PET al proporcionar a la industria un PET relativamente más barato. El primer esfuerzo de reciclaje de botellas de POSTC-PET en el mundo fue en 1977 [Awaja y Pavel, 2005].

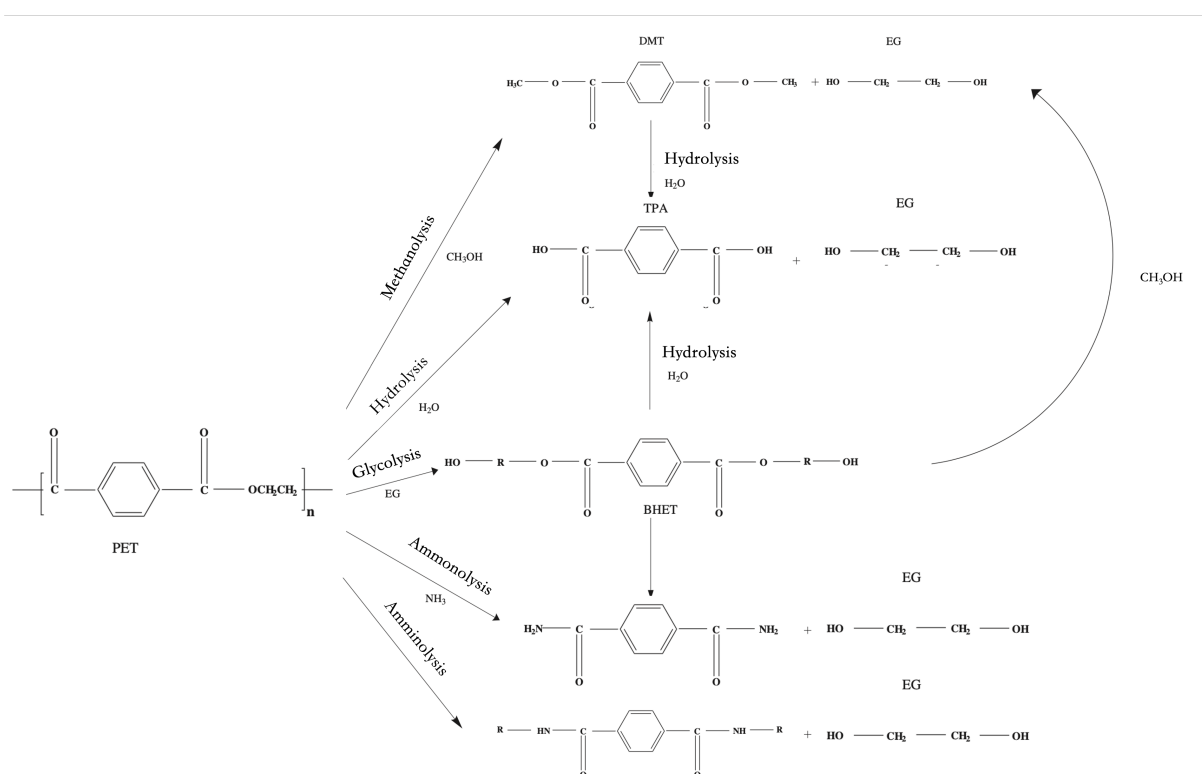


Figura 1-2: Principales reactivos y productos del reciclaje químico. Tomado de [Shojaei y col., 2020]

Se han aplicado dos procesos principales para reciclar PET. Estos procesos son el reciclaje químico y el reciclaje mecánico. El reciclado mecánico del POSTC-PET consiste normalmente en la eliminación de la contaminación mediante la clasificación, lavado, secado y el tratamiento de la masa fundida. Por otra parte el reciclado químico (quimiólisis) del POSTC-PET se consigue mediante la despolimerización total en monómeros o la despolimerización parcial en oligómeros [Awaja y Pavel, 2005]. Los productos químicos utilizados para la despolimerización del PET incluyen el agua (hidrólisis), el metanol (metanólisis), el etilenglicol (glicólisis),

amoniaco (amonólisis) y distintas aminas (aminólisis) [Shojaei y col., 2020]. Las estructuras de los compuestos resultantes de la despolimerización del PET, comparadas con la estructura del PET, se muestran en la Figura 1-2. La principal desventaja de la quimiólisis del PET es su elevado coste.

### 1.3 Aproximaciones Computacionales

La estructura microscópica y las propiedades dinámicas del PET han sido estudiadas mediante experimentos y estudios teóricos computacionales [Liu y Geil, 1997; Nicholson y col., 1994; Sasanuma, 2009; Zhou y col., 2000]. Estos últimos ayudan en el estudio de las propiedades físicas y químicas de los polímeros, siendo los estudios dependientes del tiempo y técnicas de modelado multiescala los más deseados hasta el momento. Entender y racionalizar la estructura de un material debe permitir comprender el origen de sus propiedades físicas. De ahí que el estudio de la estructura molecular de los materiales poliméricos *escala microscópica* y su relación con las propiedades observables *escala macroscópica* se haya convertido en uno de los campos de investigación que más interés despierta. En este sentido resulta evidente la importancia de abordar estos estudios mediante técnicas computacionales basadas en la simulación molecular, ya que estas permitirán obtener detalles a nivel atómico que son difíciles cuando no imposibles de investigar desde un punto de vista experimental [Aleman y Muñoz-Guerra, 2003].

Los métodos de simulación molecular permiten obtener información microscópica del sistema de estudio, se pueden agrupar en dos grandes grupos 1) los métodos cuánticos y 2) los métodos clásicos. Los primeros representan el sistema molecular mediante un conjunto de núcleos y electrones, que siguen las leyes fundamentales de la Mecánica Cuántica. Los métodos clásicos describen el sistema como un conjunto de partículas elementales, cuyas interacciones se aproximan a una suma de términos energéticos representados por expresiones basadas en la Mecánica Clásica. El uso de potenciales clásicos implica una descripción menos rigurosa del sistema, pero abarata en gran medida los gastos computacionales. Estos modelos mecanicistas a escala macroscópica y los métodos espectroscópicos que se han utilizado ampliamente para obtener información sobre características del PET y las reacciones de polimerización, se han combinando con modelos de química cuántica computacional, esperando mejoras en sus descripciones para las reacciones de polimerización y despolimerización [Shigemoto y col.,

2011; Soroush y Grady, 2019; Teotia y col., 2017].

El estudio de la topología de la densidad electrónica es una herramienta que nos permite conocer diversos descriptores químicos relacionados con las características que aportan los átomos presentes en las moléculas estudiadas. Además, es posible obtener información cuantitativa de las diferentes interacciones intermoleculares e intramoleculares. Estos descriptores, separados o en conjunto, nos pueden proporcionar información sobre la estabilidad de las moléculas y su reactividad [Bader, 1994; Popelier, 1999, 2000].

# Objetivos

---

## 2.1 Objetivo General

El objetivo de este trabajo es conocer las estructuras más estables del PET, los posibles cambios en sus conformaciones y los principales índices de reactividad; información que nos permita discutir mejoras en el reciclado del material polimérico.

## 2.2 Objetivos Específicos

- Conocer la estructura más estable del Bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHT) y del Dibenzoato de Etilenglicol (DBEG).
- Comparar las conformaciones resultantes del análisis rotacional del DBEG.
- Diferenciar las conformaciones obtenidas mediante la Teoría Cuántica Átomos en Moléculas.



# Fundamentos Teóricos

---

## 3.1 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

La química se ha esforzado en transferir propiedades relacionadas con un átomo o grupo funcional, de una molécula a otra. Esto ha dado pie a la formulación de teorías y modelos que nos han servido para comprender muchos de los fenómenos naturales; una de estas teorías es la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) o solo Átomos en Moléculas (AIM) [Bader, 1994]. Esta teoría estudia la topología de la densidad electrónica de un átomo o una molécula, misma que puede obtenerse mediante cálculos cuánticos de dichas moléculas.

Para obtener la densidad electrónica mediante cálculos cuánticos, a *grosso modo* se necesita integrar la función de onda  $\psi$  sobre todo el espacio excepto para el conjunto de tres coordenadas que describen la posición de un electrón y sumando sobre todas las coordenadas de espín, así, es posible encontrar la *densidad de probabilidad* o *probabilidad por unidad de volumen*  $P(\mathbf{r})$ , misma que al ser normalizada a la unidad y multiplicada por el número total de electrones  $N$  del sistema se consigue la densidad electrónica  $\rho(r)$  [Popelier, 2000].

Son sobresalientes las fuerzas atractivas que ejercen los núcleos, dando como resultado máximos locales dentro de la topología de la densidad electrónica. Un Punto Crítico (CP) en la densidad electrónica es un punto en el espacio en el que las primeras derivadas de la densidad se anulan,

$$\nabla\rho(r) = \mathbf{i}\frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j}\frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k}\frac{d\rho}{dz} = 0 \quad (3.1)$$

donde el vector cero significa que cada derivada individual en el operador de gradiente,  $\nabla$ , es cero y no sólo su suma. El gradiente de una función escalar como  $\rho(r)$  (Ecuación 3.1) en un punto del espacio es un vector que apunta en la dirección en la que  $\rho(r)$  experimenta la mayor tasa de incremento y que tiene una magnitud igual a la tasa de incremento en esa dirección. El máximo en la posición de un núcleo constituye un tipo de CP, a saber, un punto crítico nuclear (NCP).

Se puede discriminar entre un mínimo local, un máximo local o un punto de silla considerando las segundas derivadas, los elementos del tensor  $\nabla\nabla\rho$ . Hay nueve segundas derivadas de  $\rho(r)$  que se pueden ordenar en la llamada Matriz Hessiana, que cuando se evalúa en un CP situado en  $r_c$  se escribe

$$\mathbf{A}(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

La matriz Hessiana se puede diagonalizar porque es real y simétrica. Para la diagonalización, el cambio de coordenadas se realiza mediante la matriz unitaria  $\mathbf{U}$  construida a partir de un conjunto de tres ecuaciones de valores propios  $\mathbf{A}\mathbf{u}_i = \lambda_i\mathbf{u}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), donde cada  $\mathbf{u}_i$  es un vector propio de  $\mathbf{U}$  y  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  son las tres curvaturas de la densidad con respecto a los ejes principales (coordenadas cambiadas). La traza del Hessiano de la densidad electrónica es conocida como el Laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho(r)$  Fig. 3-1, cuando las coordenadas diagonalizadas son las mismas que las iniciales entonces se tiene:

$$\nabla^2\rho(r) = \nabla \cdot \nabla\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (3.3)$$

Los puntos críticos son clasificados de acuerdo a su rango ( $\omega$ ) y su firma ( $\sigma$ ). El rango es el número de curvaturas diferentes de cero del  $\rho$  en el punto crítico, un punto crítico con  $\omega < 3$  es matemáticamente inestable e indica un cambio en la topología de la densidad. La firma por otro lado es la suma de los signos de las tres curvaturas. Dando por consiguiente la siguiente clasificación de puntos críticos:

- Punto crítico nuclear (NCP) (3,-3) en este punto el  $\rho$  es un máximo.
- Punto crítico de enlace (BCP) (3,-1) en este punto el  $\rho$  es un máximo en un plano, pero mínimo en un eje perpendicular al plano.
- Punto crítico de anillo (RCP) (3,+1) en este punto el  $\rho$  es un mínimo en un plano, pero máximo en el eje perpendicular al plano.
- Punto crítico de caja (CCP) (3,+3) en este punto el  $\rho$  es un mínimo.

Diversos autores como [Popelier, 2000] ponen especial énfasis en los puntos críticos (3,-3), ya que se han encontrado puntos críticos con un máximo de  $\rho$ , sin necesariamente estar situados

en un núcleo atómico dentro del arreglo molecular. Este fenómeno se puede observar con mayor frecuencia en los arreglos cristalinos, Estos puntos críticos pueden clasificarse también como:

- Punto crítico Atractor Nuclear (NACP)
- Punto Crítico Atractor No Nuclear (NNACP)

El número y el tipo de puntos críticos que pueden encontrarse en una molécula o un cristal siguen una relación, para las moléculas finitas y aisladas se le conoce como la relación Poincaré-Hopf. En el caso de estructuras cristalinas de redes periódicas infinitas la relación debe igualarse a cero y se conoce como la ecuación de Morse [Matta y Boyd, 2007].

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & \text{Relación Poincaré - Hopf} \\ 0 & \text{Ecuación de Morse} \end{cases} \quad (3.4)$$

La QTAIM define un átomo en una molécula como una región del espacio delimitada por una superficie  $S(r)$  que exhibe la propiedad de cero flujo, del gradiente de  $\rho$  lo que significa que la superficie  $S(r)$  no es cruzada por ningún vector del gradiente de la densidad electrónica  $\rho(r)$ . Esta condición se expresa donde  $\mathbf{n}(r)$  representa al vector unitario perpendicular a la superficie en el punto  $r$ .

$$\nabla\rho(r) \cdot \mathbf{n}(r) = 0 \quad (3.5)$$

La superficie  $S(r)$  se obtiene como solución de la ecuación diferencial. Como consecuencia, el espacio tridimensional se divide en regiones disjuntas que se identifican como los átomos de la química, separados por superficies interatómicas  $S(r)$ . Por lo que la teoría de átomos en moléculas define: 1) la contribución atómica a todas las propiedades moleculares y su aditividad y 2) la transferibilidad de átomos y grupos funcionales de una molécula a otra [Matta y Boyd, 2007].

La partición del espacio molecular en cuencas atómicas permite la partición de las propiedades electrónicas en contribuciones atómicas, para calcular las contribuciones de cada átomo a la molécula. Entre las propiedades que se discuten a menudo están las cargas atómicas y las polarizaciones eléctricas multipolares superiores, los volúmenes atómicos, las energías totales atómicas (y las diferentes contribuciones a las energías atómicas), y la localización de

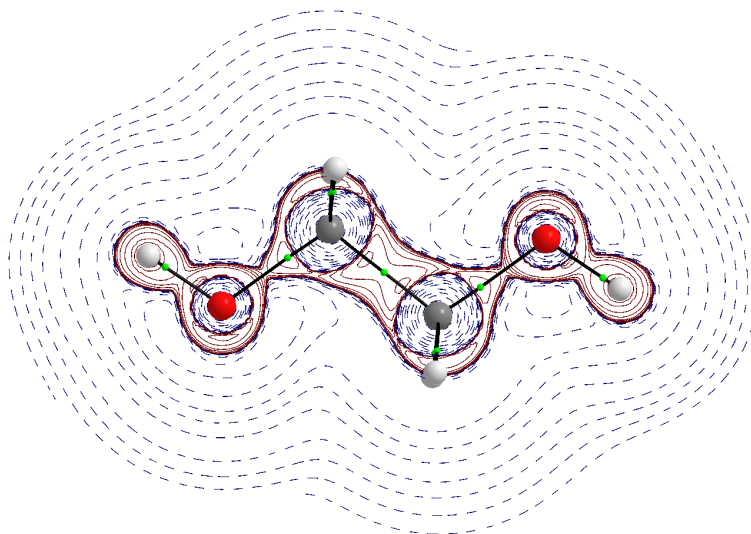


Figura 3-1: La traza del Hessiano de la densidad electrónica del etilenglicol.

electrones dentro de una cuenca o la deslocalización entre dos cuencas.

Debido a que la conformación molecular se refleja en la energía de la molécula, es posible, a través del estudio de la contribución atómica a la energía total, determinar el efecto que tiene cada átomo en el arreglo molecular estudiado y por lo tanto la función que éste desempeña. El objetivo de el estudio de la topología de la densidad electrónica es analizar la contribuciones de los átomos en la molécula a la preferencia conformacional.

Como ejemplo el etano es la molécula orgánica más sencilla que presenta barreras rotacionales, cuyo valor experimental aceptado es de 2.93 kcal/mol [Cortés Guzmán y col., 2003]. Esta barrera ha sido explicada de diversas formas: por la presencia de repulsiones estéricas entre átomos o entre enlaces en el conformero eclipsado, por la presencia de hiperconjugación en el conformero alternado o por balances entre las componentes de la energía potencial molecular. Cuando se sustituye un hidrógeno de cada carbono por otro grupo como metilo, cloro o flúor, se presentan dos barreras rotacionales, la primera donde los dos sustituyentes eclipsados se encuentran frente a frente y la segunda donde cada grupo esta eclipsado con un átomo de hidrógeno. En estos casos, la barreras se han explicado invocando repulsiones de Van der Waals.

En los casos en los que el grupo es metilo o cloro, el conformero más estable es el *anti* mientras que en caso del flúor, el conformero más estable es el *gauche*, este comportamiento se conoce como efecto *gauche* y se ha explicado por la presencia de dos interacciones hiperconjugativas  $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{H-F}$  en este conformero. En contraste los resultados obtenidos por Cortés Guzmán y col., 2003 dan una explicación alternativa a lo antes mencionado ya que la barrera rotacional en el etano se produce por un cambio en la energía del átomo de carbono. Esta energía es mayor en el conformero eclipsado que en el alternado, mientras que el hidrógeno presenta el comportamiento inverso, es más estable en el conformero eclipsado que en el alternado. Refutando la idea de que la barrera se deba a repulsiones de los átomos de hidrógeno..

También es conocido que la mayoría de los sustituyentes en el ciclohexano prefieren adoptar la posición ecuatorial y no la axial. Esta preferencia conformacional ha sido atribuida a que en el conformero axial existe repulsión entre los hidrógenos. El efecto anomérico es la preferencia que muestran los sustituyentes electronegativos por asumir la posición axial cuando sustituye en la posición a respecto a un heteroátomo que forma parte del anillo heterocíclico y no la ecuatorial como sucede en el ciclohexano. Hasta ahora, el origen de este efecto conformacional se considera esencialmente diferente al que opera en el ciclohexano.

Con sus resultados Cortés Guzmán y col., 2003 concluyen que se debe revisar la definición del efecto anomérico, pues el átomo de cloro muestra preferencia por la posición axial (sustituyente electronegativo) independientemente si el anillo es heterocíclico o carbocíclico. La estabilización del sustituyente se produce a costa de la estabilidad del anillo, que, si presenta un mecanismo de estabilización interna, no perderá demasiada estabilidad (efecto anomérico) y entonces se observará el conformero axial, mientras que cuando no existe este mecanismo, la desestabilización del anillo dominará a la estabilización del sustituyente y se observará la preferencia por la posición ecuatorial.

Otro ejemplo sobre el tipo de información obtenida de un estudio de topología de densidad electrónica es la elipticidad en un punto crítico de enlace, que ha demostrado ser un índice topológico robusto y sensible para caracterizar las electrociclaciones [López y col., 2005]. Este enfoque tiene tres ventajas principales sobre la evaluación de la aromaticidad y el análisis de la

población en el estado de transición. En primer lugar, dado que la densidad de electrones es un observable físico, el presente método evita cualquier proceso arbitrario de la función de onda (es decir, localización de orbitales o partición de la matriz de densidad). En segundo lugar, se sabe que la densidad de electrones y sus propiedades topológicas son bastante independientes del tamaño del conjunto base. En tercer lugar, este método evalúa los cambios electrónicos en el complejo molecular a lo largo de todo el camino de de reacción, y no sólo los puntos estacionarios [López y col., 2005].

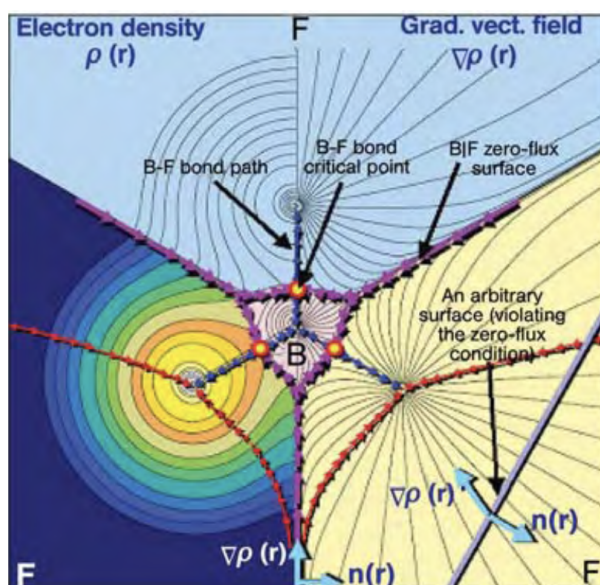


Figura 3-2: En la parte izquierda de la figura se observa la densidad electrónica del  $\text{BF}_3$ , por otra parte en la parte derecha observamos una representación del gradiente de la densidad electrónica del mismo compuesto. Tomada de [Matta y Boyd, 2007].

La fuerza de un enlace químico, se refleja en la densidad electrónica del BCP, En general,  $\rho_b$  es mayor de 0.20 a.u. en los enlaces compartidos (covalentes) y menor de 0.10 a.u. en una interacción de capa cerrada (por ejemplo, enlaces iónicos, de Van der Waals, de hidrógeno, etc.). Se ha demostrado que  $\rho_b$  está fuertemente relacionado con la energía de enlace para varios tipos de interacción de enlace y con la longitud de enlace de las interacciones de enlace S-S [Matta y Boyd, 2007].

La elipticidad mide el grado en que la densidad se acumula preferentemente en un plano dado que contiene la ruta de enlace. La elipticidad se define como:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (|\lambda_1| \geq |\lambda_2|) \quad (3.6)$$

Si  $\lambda_1 = \lambda_2$ , entonces  $\varepsilon = 0$ , y el enlace es cilíndricamente simétrico; ejemplos son el enlace simple C-C en el etano o el enlace triple en el acetileno. Así,  $\varepsilon$  es una medida del carácter  $\pi$  del enlace hasta el límite del doble enlace para el que la elipticidad alcanza un máximo. Al pasar de un enlace doble a uno triple, la tendencia se invierte y la elipticidad disminuye con el aumento del orden del enlace [Popelier, 2000].

Para obtener las propiedades atómicas sobre una cuenca atómica  $O(\Omega)$  se calcula con la Ecuación 3.6 donde  $\langle \hat{O} \rangle$  es un operador o la suma de operadores de un electrón.

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau' [\psi^* \hat{O} \psi + (\hat{O} \psi)^* \psi] \quad (3.7)$$

La población electrónica total de un átomo en una molécula es obtenida mediante la premisa  $\hat{O} = 1$ . Debido a la forma en que se definen las poblaciones atómicas, ecuaciones 3.7 y 3.8, las poblaciones y cargas QTAIM son verdaderos valores de expectativa cuántica. En otras palabras son observables en el sentido mecánico cuántico [Bader, 1994]. Los observables no son necesariamente medibles en la práctica, pero cualquier cantidad medible es un observable o puede expresarse en términos de uno o más observables. La evidencia experimental indirecta da un fuerte apoyo a la naturaleza física de las poblaciones y cargas atómicas de QTAIM [Matta y Bader, 2006].

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

El volumen atómico se define como el espacio delimitado por la intersección de la(s) superficie(s) de flujo cero que limita(n) el átomo desde el interior molecular y una envolvente de isodensidad exterior elegida. Aunque una molécula se extiende en principio hasta el infinito, se suele elegir una isodensidad exterior de  $\rho(\mathbf{r}) = 0.001$  a.u. como su superficie límite exterior por dos razones.

- Esta isosuperficie recupera los volúmenes experimentales de Van der Waals en la fase gaseosa.
- Suele encerrar más del 99% de la población de electrones de la molécula

La superficie de van der Waals en fases condensadas presenta una mayor aproximación a la isosuperficie de 0.002 a.u. [Matta y Boyd, 2007].

# Metodología

---

## 4.1 Optimización

Todos los cálculos se realizaron con la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) [Mardirossian y Head-Gordon, 2017] empleando el algoritmo Berny usando GEDIIS [Li y Frisch, 2006] para las optimizaciones, con el programa Gaussian09 [Frisch y col., 2009].

### 4.1.1 Orientación de Carbonilos

El estudio de la orientación de los carbonilos se realizó con el funcional híbrido global de intercambio y correlación GGA semi-empírico *B3LYP* [Becke, 1993; Lee y col., 1988; Stephens y col., 1994; Vosko y col., 1980] que presenta un 20% de intercambio exacto, con el conjunto base de tipo Pople 6-311++G\*\* [Clark y col., 1983; Frisch y col., 1984; Krishnan y col., 1980; McLean y Chandler, 1980] con el algoritmo *Quadratically Convergent* [Bacskay, 1981] para la convergencia del campo autoconsistente (SCF) y bajo la convergencia *very tight* (con parámetros de  $2 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$  y  $4 \times 10^{-6}$  en fuerza máxima, media cuadrática (RMS) de la fuerza, desplazamiento máximo y RMS del desplazamiento respectivamente) en la optimización de geometría para los compuestos Bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHT) mostrado en la Fig 4-1, con los carbonilos en orientación *cis* y *trans*.

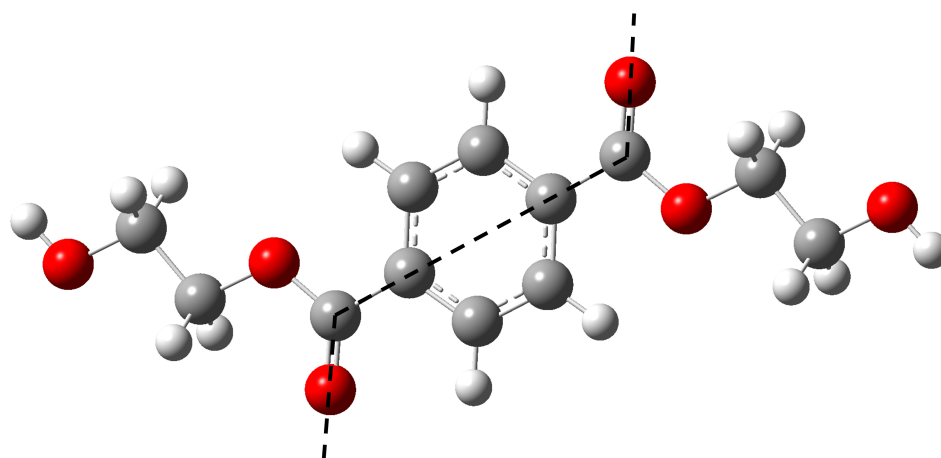


Figura 4-1: Bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHT) con orientación *trans* de carbonilos



### 4.1.2 Torsiones

Para el estudio de las torsiones se realizaron los cálculos del compuesto Dibenzoato de Etilenglicol (DBEG) mostrado en la Fig 4-2 por su simetría. Se realizó el análisis rotacional con un estudio de tipo *scan* permitiendo la rotación sobre el enlace del grupo etilo, enlace medio de la molécula, buscando la optimización a un mínimo local cada 10 grados de torsión. Empleando el funcional híbrido global no empírico GGA PBE0 [Adamo y Barone, 1999] con el 25 % de intercambio exacto, con el conjunto base 6-311G\*\*.

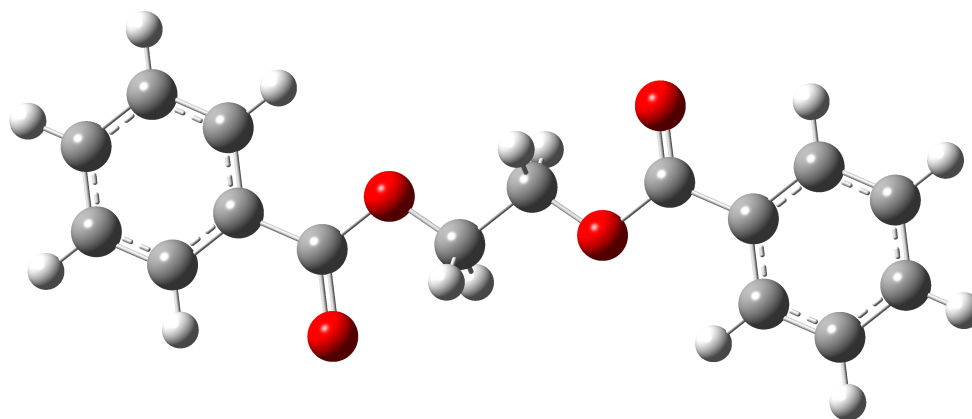


Figura 4-2: Dibenzoato de Etilenglicol (DBEG)

Además, se estudió la rotación de los tres ángulos diedros que presentaron estabilidad y mínimos locales en el estudio de *scan*, se separaron las tres distintas conformaciones posibles *trans*, *gauche+* y *gauche-* ( $t, g^+, g^-$ ) Fig. 4-3 para cada enlace con torsión, donde se involucra en mayor medida el grupo funcional etilo, de acuerdo con el trabajo de Sasanuma, 2009 intervienen los enlaces  $C - C$  y  $C - O$ , como se señala en la Fig 4-2, obteniendo 10 conformaciones y sus distintas multiplicidades Tabla 4-1. El nivel de teoría empleado en la optimización de las geometrías del *DBEG* fue B3LYP/6-311+G(2d,p), con el algoritmo de optimización *Rational Function Optimization* (RFO) y la suma a la energía electrónica de la corrección de energía libre a 25 °C. Obtenida la geometría, se calculó la energía SCF con el nivel MP2/6-311+G(2d,p).

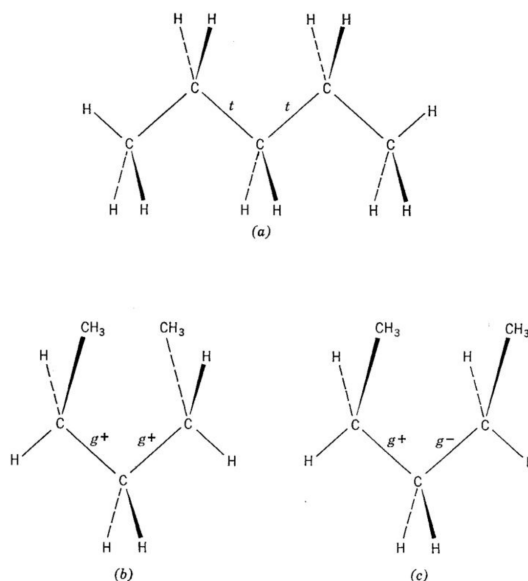


Figura 4-3: Conformaciones a)*trans - trans*, b)*gauche<sup>+</sup> - gauche<sup>+</sup>* y c)*gauche<sup>+</sup> - gauche<sup>-</sup>*. Tomada de [Flory, 1969].

## 4.2 Estudio de la Topología de la Densidad Electrónica

Para el estudio de la topología de la densidad electrónica, se utilizó el programa AIMAll [Todd A. Keith, 2019], se compararon los Puntos Críticos de Enlace (BCP) y las características obtenidas por la distribución electrónica para cada átomo, para las estructuras obtenidas por el *scan* y las 9 posibles conformaciones obtenidas como resultado de la combinación de las tres conformaciones ( $t, g^+, g^-$ ) más estables en los tres enlaces de torsión, excluyendo la conformación 10 por impedimento del efecto pentano Tabla 4-1.

Tabla 4-1: Conformaciones posibles del compuesto DBEG.

Conformación				Multiplicidad
1	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	1
2	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g<sup>+</sup></i>	4
3	<i>t</i>	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>t</i>	2
4	<i>t</i>	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>g<sup>+</sup></i>	4
5	<i>t</i>	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>g<sup>-</sup></i>	4
6	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>t</i>	<i>g<sup>+</sup></i>	2
7	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>t</i>	<i>g<sup>-</sup></i>	2
8	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>g<sup>+</sup></i>	2
9	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>g<sup>-</sup></i>	4
10	<i>g<sup>+</sup></i>	<i>g<sup>-</sup></i>	<i>g<sup>+</sup></i>	2

# Resultados y Discusión

---

## 5.1 Estructura Conformacional

La serie de propiedades conformacionales encontradas en todos los cálculos realizados, se relacionan con la naturaleza misma de la molécula. Los grupos ester dentro de la molécula tienen una estructura planar, por consiguiente, la unidad  $-\text{CO}-\text{O}-$  se localiza en el mismo plano que el anillo tereftálico. La conformación más estable con respecto a los grupos carbonilos en todos los caso fue la orientación *trans*. La diferencia de energía entre los compuestos BHT con orientación *cis* y *trans* en fase gas y con la suma a la energía electrónica de la energía libre térmica a 25 °C fue de  $0.7317 \text{ kJmol}^{-1}$ , una diferencia de energía insignificante, sin embargo, en mediciones por dispersión de Rayos-X con el polímero en el estado cristalino, favorecen siempre la conformación *trans* [Halary y col., 2011].

### 5.1.1 Análisis Rotacional

En el análisis rotacional de la molécula DBEG, se pretendía encontrar los ángulos de las torsiones más estables en la molécula, empezando con el ángulo diedro medio, correspondiente al enlace que une a los metilos, sin embargo, como se observa en la Figura 5-1, el análisis rotacional *scan* no se completó de manera simétrica.

Con dos mínimos, en la primer mitad del análisis las energías son mayores y con mayor uniformidad, a partir del ángulo de  $0^\circ$  el impedimento estérico fuerza a los diedros vecinos del enlace que une a los dos metilos, a perder la planaridad del enlace  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  con el tereftalato, esto disminuye la energía y favorecen estructuras más estables. El primer mínimo local que aparece a los 70 grados de la torsión es mas estable y con una diferencia de energía de  $3.563 \text{ kJmol}^{-1}$  con respecto a la conformación inicial plana de  $-180^\circ$ .

La diferencia de energía entre el mínimo global y el mínimo local, con torsiones de  $60^\circ$  y  $-70^\circ$  respectivamente, es de  $2.1240 \text{ kJmol}^{-1}$ . Los ángulos diedros de la conformación de mínimo global del análisis rotacional como se muestran en la Figura 5-2 son  $81^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $81^\circ$  enlaces 1, 2 y 3 respectivamente.

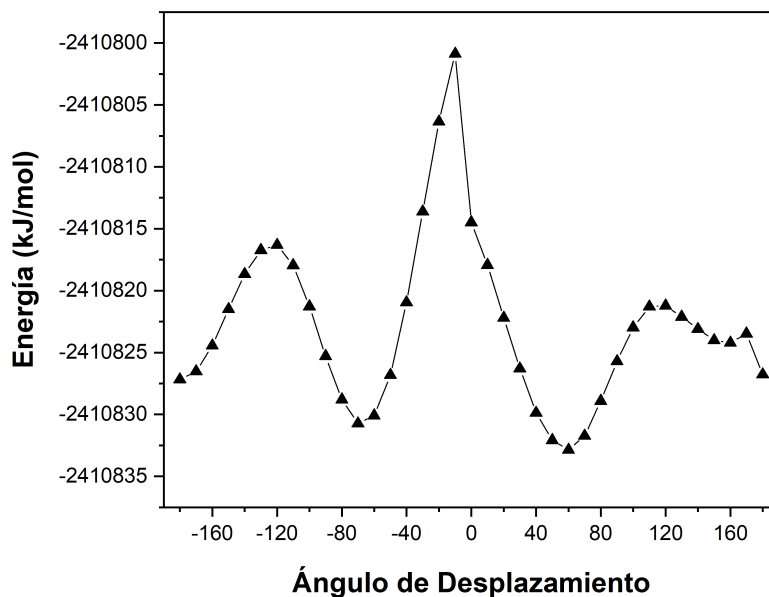


Figura 5-1: Energía obtenida de la optimización en la rotación del ángulo diedro medio, por cada 10° de torsión.

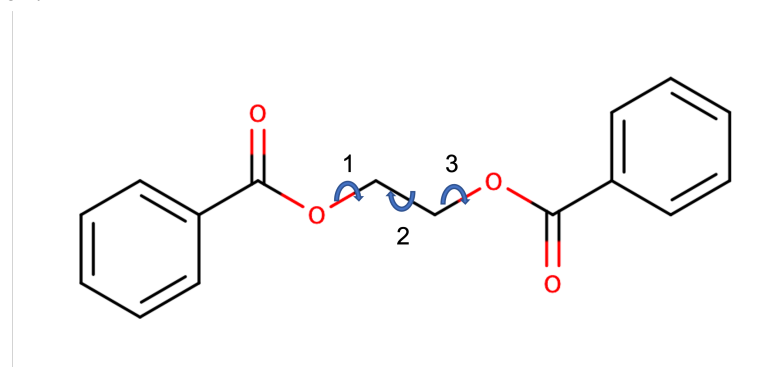


Figura 5-2: Enlaces con rotación del Dibenzoato de Etilenglicol.

### 5.1.2 Estudio de Conformaciones *trans*, *gauche* y *gauche*<sup>-</sup>

Las torsiones de diedros con mayor estabilidad se relacionan con las encontradas en hidrocarburos saturados, en la Figura 5-3 se observan dos de las torsiones más estables en hidrocarburos saturados, en los enlaces que se muestran en la Figura 5-2, la 2 y 1 respectivamente (los enlaces 1 y 3 de la Figura 5-2 son equivalentes). En la configuración *gauche*<sup>+</sup> o *g*, el signo positivo denota el giro en el sentido de las manecillas del reloj en una proyección de tipo Newman del enlace, para el caso contrario es usado el símbolo *g*<sup>-</sup>. Para la optimización de las diez moléculas con las configuraciones descritas en la Tabla 4-1, se pudieron obtener las primeras nueve, teniendo errores de convergencia en la décima conformación. Esto debido al conocido *Efecto Pentano* [Halary y col., 2011] donde la repulsión

por el efecto estérico no permite tres torsiones consecutivas *gauche*<sup>+</sup> con enlaces adyacentes *gauche*<sup>-</sup>.

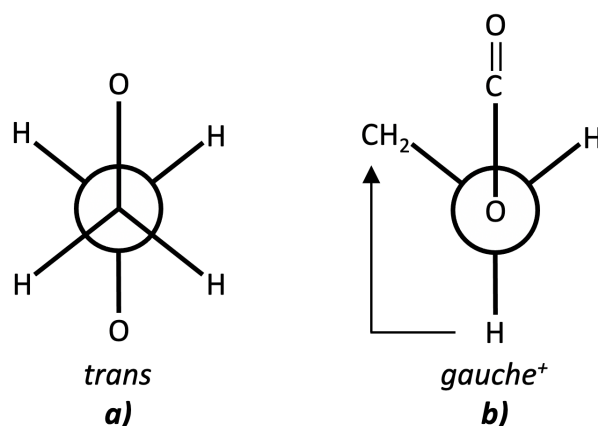


Figura 5-3: a) Configuración *trans* del enlace CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> y b) configuración *gauche*<sup>+</sup> del enlace O-CH<sub>2</sub>.

Por consenso en diversos trabajos, la energía de las conformaciones son comparadas con la estructura [*t t t*], en nuestro caso, cada estructura se enumeró de acuerdo a la Tabla 4-1. En la literatura es común encontrar la diferencia de energía de cada estructura con la conformación plana *trans* (conformación 1) en este caso particular [*t t t*], como se observa en la Figura 5-4, la diferencia de energía resultante en comparación con el trabajo de Sasanuma, 2009 es muy similar en todas las conformaciones, la mayor diferencia se encontró en la configuración 5, donde la diferencia de energía de esta conformación con la estructura plana fue de -3.13 kJmol<sup>-1</sup> y en el trabajo de Sasanuma, 2009 se obtuvo una diferencia de energía de -2.72 kJmol<sup>-1</sup>.

Para los enlaces 1 y 3 de la Figura 5-2 (C-O), se obtuvo un ángulo promedio de 178.73 ± 1.27 grados, en la configuración *trans*, para el mismo enlace pero con la configuración *gauche* se observa un ángulo de 86.19 ± 3.36, sin contar las rotaciones *gauche*<sup>-</sup> de las conformaciones 5 y 9, cabe resaltar que la conformación *g*<sup>-</sup> es equivalente a *g* con excepción de estas últimas mencionadas, ya que presentan ángulos más pronunciados debido al efecto estérico ocasionado por la torsión *g* que le antecede. Para el enlace 2 (C-C), el ángulo promedio obtenido en *gauche* fue de 66.62 ± 4.76 grados, en el caso de *trans* en el mismo enlace se obtuvo un ángulo promedio de 173.16 ± 6.84 grados, el valor con más sesgo de todos, por el efecto que provocan los enlaces subsecuentes con un giro de torsión en la misma dirección en la

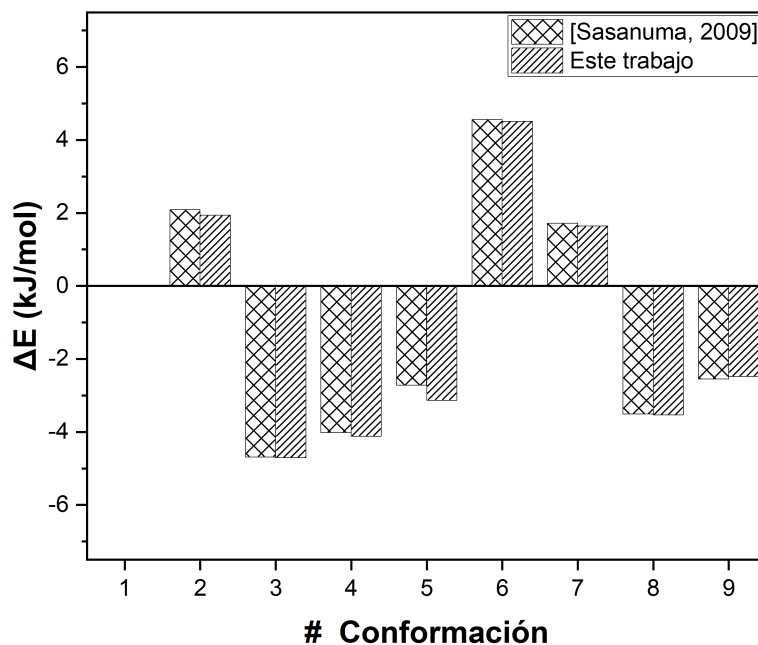


Figura 5-4: Diferencia de energía entre cada una de las conformaciones y la estructura *ttt*.

configuración 6 (Tabla 5-1).

Tabla 5-1: Ángulos de conformaciones estables del compuesto DBEG.

Conformación		Ángulos diedros (°)		
1	<i>ttt</i>	180	180	180
2	<i>ttg</i>	177.78	-174.66	-89.06
3	<i>tgt</i>	-177.75	-68.47	-177.95
4	<i>tgg</i>	-179.13	-66.51	-86.22
5	<i>tgg</i> <sup>-</sup>	178.48	-69.56	113.29
6	<i>gtg</i>	-86.87	-157.99	-86.87
7	<i>gtg</i> <sup>-</sup>	-86.72	-180	86.72
8	<i>ggg</i>	-82.83	-61.86	-82.83
9	<i>ggg</i> <sup>-</sup>	-84.22	-66.69	107.49

## 5.2 Índices de Reactividad

### 5.2.1 Propiedades de Enlaces y Átomos en Análisis Rotacional *scan*

#### 5.2.1.1 Propiedades de BCP

En el estudio de la topología del compuesto *DBEG* se obtuvieron 35 puntos críticos de enlace, los cuales se muestran en la Figura 5-5, 34 puntos críticos nucleares NCP y 2 puntos críticos de anillo RCP. De acuerdo con la ecuación (3.4), nuestro estudio de la topología del *DBEG* satisface la relación de Poncaré-Hopf. En la Figura 5-6 se observa el cambio que sufrió cada punto crítico de enlace durante el experimento *scan*. Cabe resaltar el comportamiento de algunos puntos críticos específicos, el punto crítico de enlace 6 sobresale por presentar la mayor variación en su densidad electrónica durante el experimento *scan*, este punto crítico corresponde al enlace medio que une a los dos metilos.

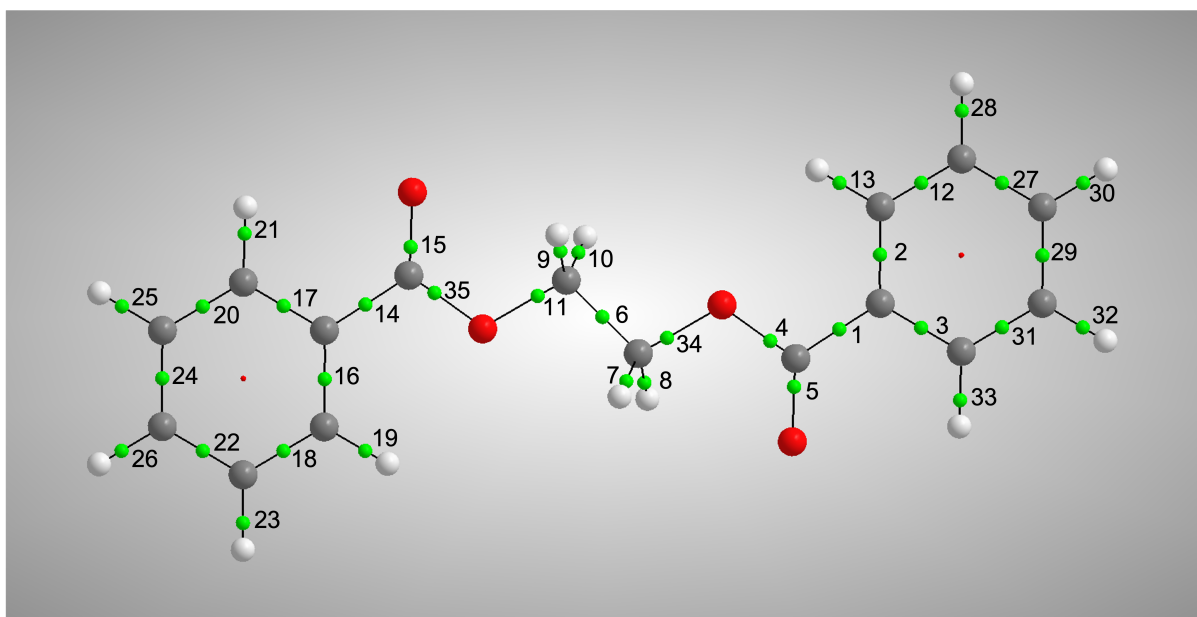


Figura 5-5: Puntos Críticos de Enlace en el Dibenzoato de Etilenglicol.

De acuerdo con la literatura [Popelier, 1999] la densidad electrónica en el punto crítico de enlace es una buena representación de la fuerza del enlace, con lo cual podemos ver los enlaces más débiles dentro de la molécula y con ello los sitios de ruptura dada por una degradación o despolimerización.

Los puntos críticos 5 y 15, ambos con una densidad electrónica sobre las 0.4 unidades atómicas corresponden a los dobles enlaces de ambos carbonilos en la molécula, también se pueden diferenciar los BCP correspondientes a los enlaces C-C de los dos anillos aromáticos, presentando valores 0.3 a 0.325, el segundo tipo de enlace mas fuerte presente en nuestra molécula gracias a la deslocalización electrónica. Los BCP 4 y 36 con valores muy similares a los 12 BCP antes mencionados. Debido a la interacción del oxígeno con carbono de carbonilo aumentando la densidad electrónica en ese punto por la contribución de ambos oxígenos.

Para los BCP con valores entre 0.275 a.u. y 0.300, son de enlaces simples C-H, resaltando los puntos 7, 8, 9 y 10 por presentar mayor variabilidad durante el *scan*, son los cuatro enlaces C-H del grupo etilo, responsable del análisis de rotación. Los BCP 1 y 14 son los responsables de unir los dos anillos aromáticos con los grupos carbonilos presentan una densidad electrónica menor aun a los enlaces C-H y por ultimo los puntos críticos 11 y 34 con la menor densidad electrónica, por lo tanto los enlaces mas débiles, en donde sería mas probable encontrar una ruptura y que pertenecen a los enlaces metilo oxígeno  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ .

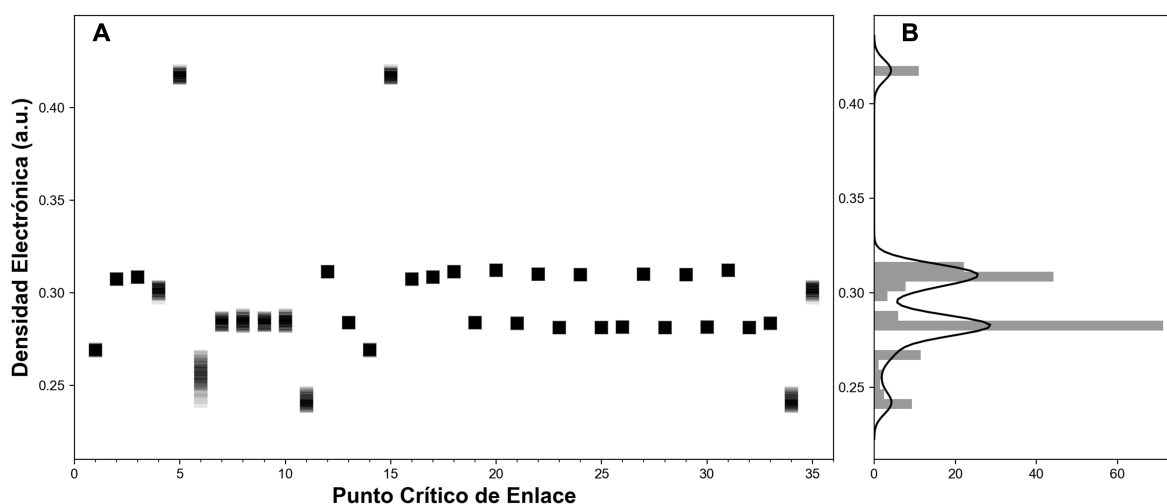


Figura 5-6: A) Densidad electrónica de cada punto crítico de enlace durante el experimento *scan*, B) distribución de la Densidad electrónica.

En la Figura 5-7 inciso A se observa el comportamiento del PCE 6 conforme avanza la rotación del enlace, se observa una acumulación de densidad electrónica sobre el diedro de  $-70^\circ$  una caída en la fuerza de enlace en la posición de mayor impedimento estérico ( $0^\circ$ ). La



densidad electrónica en el PCE 6 disminuye conseguir las torsiones en los enlaces contiguos observable en los puntos siguientes del ángulos diedro de 0°. De manera similar, en el inciso B los enlaces CH<sub>2</sub>-O vecinos al enlace de torsión, presentan mínimos en la densidad electrónica sobre los mismos ángulos de torsión y también estos enlaces pierden densidad electrónica posterior a la torsión de estos. Sin embargo, el máximo presente en estos enlaces se encuentra en la conformación con mayor impedimento estérico.

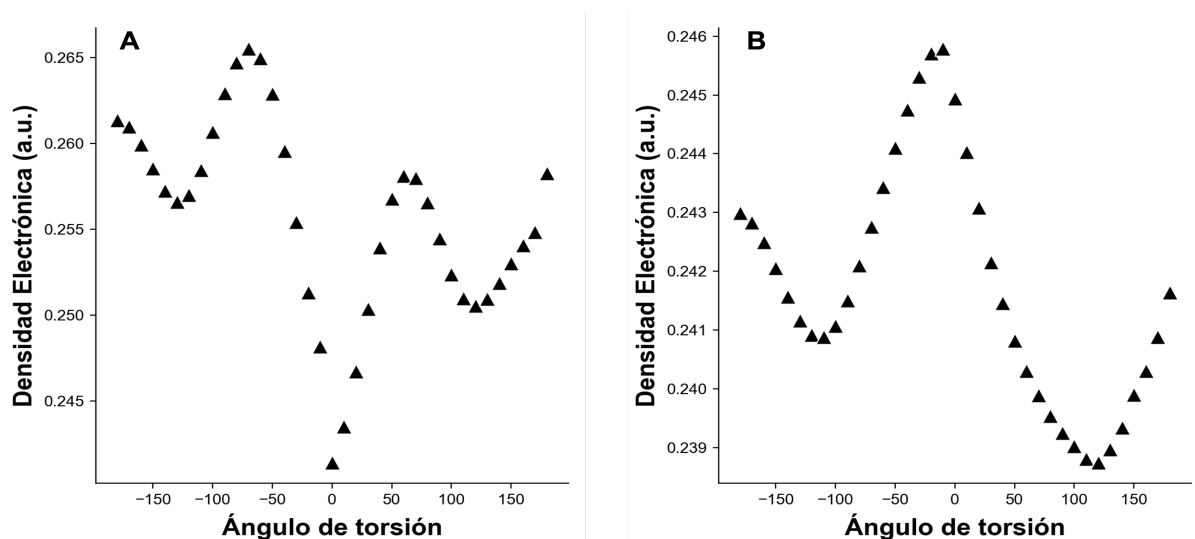


Figura 5-7: A) Densidad electrónica del BCP 6 durante el experimento *scan*, B) Densidad electrónica del BCP 11 durante el experimento *scan*.

Los 12 enlaces con mayor elipticidad son aquellos relacionados con los dos anillos aromáticos, los cuatro enlaces con valores de elipticidad cercanos a la unidad (de 0.75 a 1.25) son 1, 14, 5 y 15 (C-C y C-O respectivamente) esto se debe a la deslocalización electrónica sobre estos enlaces. Como se observa en la Figura 5-8 los puntos críticos que sufrieron mayores cambios durante el *scan* son los tres que tuvieron torsiones durante el experimento (6, 11 y 34).

Los puntos con una elipticidad cercana a cero (enlaces con mayor simetría cilíndrica) son los responsables de los enlaces simples con átomos de hidrógeno en los anillos aromáticos, sobre ellos muy cerca se encuentran los BCP de enlace sencillo C-O (4 y 35), que a pesar de poder encontrarse en el plano con el grupo benzoilo, no comparte valores de elipticidad elevados como los enlaces dobles.

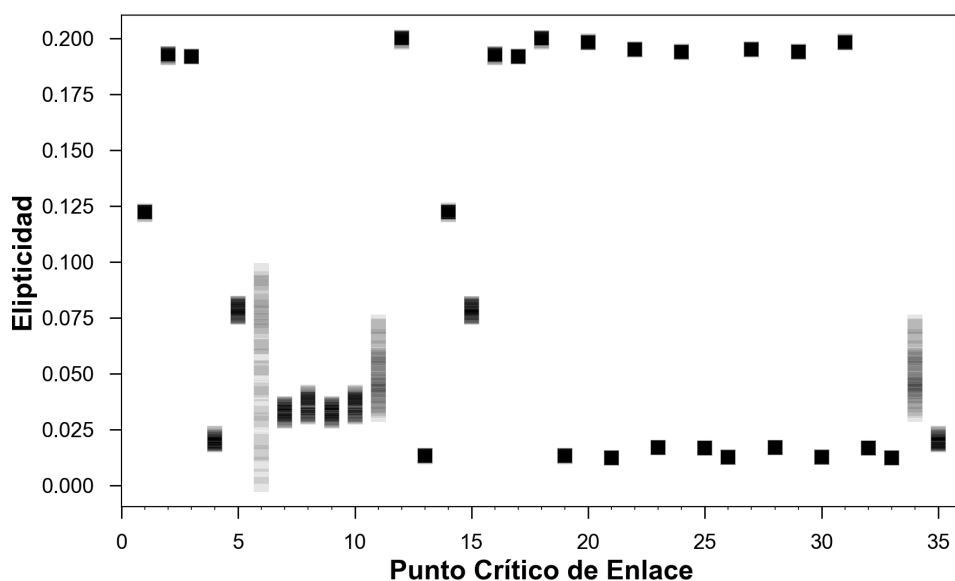


Figura 5-8: Elipticidad en los puntos críticos de enlace durante el *scan*.

### 5.2.1.2 Propiedades Atómicas

Una ventaja importante de los átomos finitos es que no se solapan. Cada átomo tiene un límite nítido y bien definido dentro de la molécula. En otras palabras, no hay huecos entre los átomos tallados en una molécula determinada: encajan perfectamente y componen la molécula original como las piezas de un rompecabezas. En este sentido, los átomos se suman literalmente hasta formar la molécula de la que forman parte, de ahí el atributo de aditividad. El poder de este atributo es que no sólo la forma y el volumen son aditivos, sino también cualquier propiedad física que pertenezca al átomo [Popelier, 2000].

En la Figura 5-9 se muestran los átomos identificados con un número para el siguiente análisis. En la distribución de carga neta para cada átomo, relacionando las cargas de cada núcleo y la carga electrónica obtenida al integrar sobre la cuenca atómica, observamos en la Figura 5-10 muy focalizada en los mismos valores durante todo el experimento *scan*. Obteniendo en la mayoría de los casos una carga nula o muy cercana a cero, salvo algunas excepciones como son cuatro cargas negativas por debajo de  $-1.0$  a.u. que son de los átomos de oxígeno presentes en la molécula (cabe resaltar que los dos átomos 13 y 32, con la carga más negativa, son los oxígenos de los carbonilos).

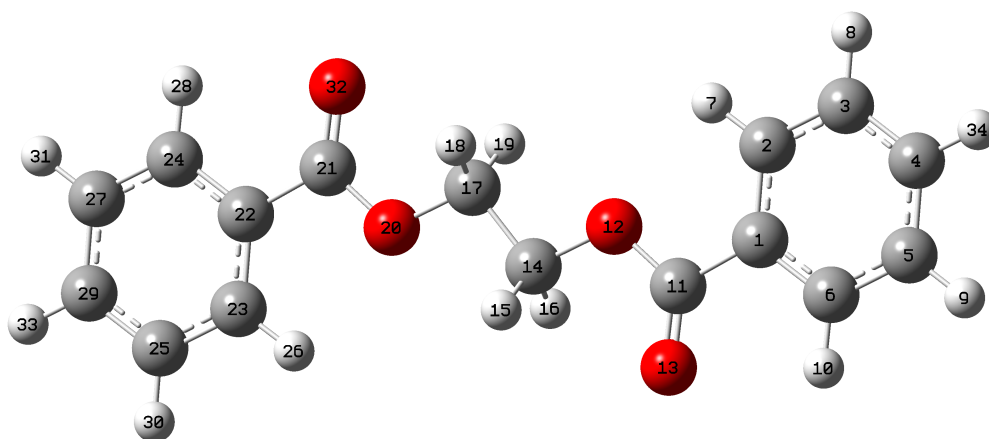


Figura 5-9: Numeración de los átomos en análisis topológico de densidad electrónica.

Los átomos con una carga neta superior a los 1.5 a.u. son cargas pertenecientes a los carbonos del grupo carbonilo y por último, los dos átomos con una carga neta de 0.5 a.u. son los carbonos de los dos metilos. Los átomos donde se aprecia un ligero cambio en la carga durante el *scan* son del 14 al 19, carbonos e hidrógenos de los metilos involucrados en la rotación de los tres enlaces.

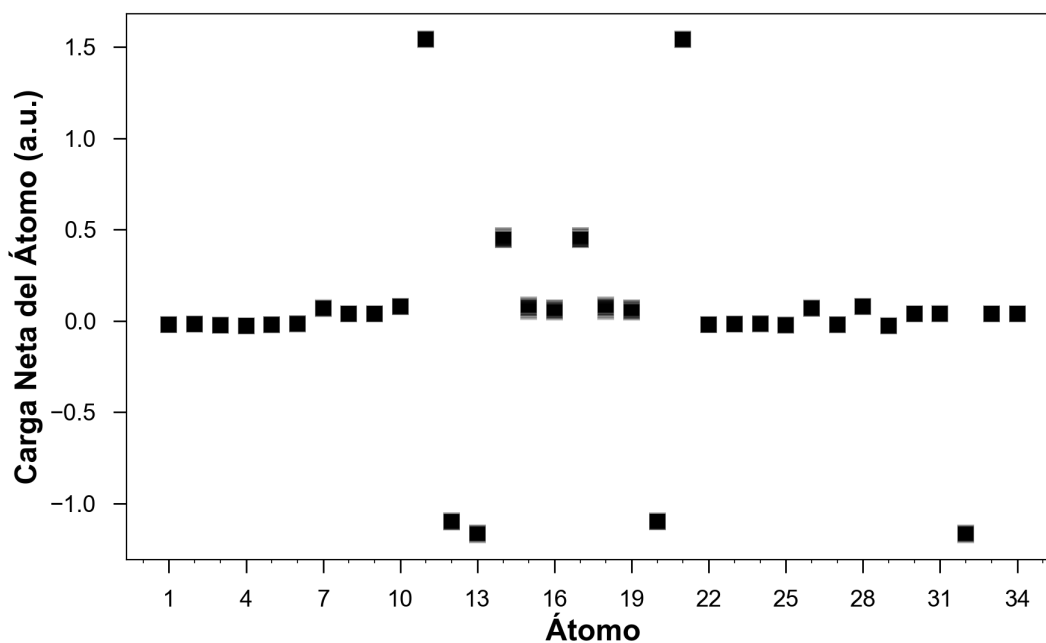


Figura 5-10: Carga neta para cada átomo dentro del DBEG.

El cambio de volumen para cada cuenca de átomo se muestra en la Figura 5-11, los conjuntos de cuencas con volumen similar generalmente se relacionan con el tipo de átomo. Los átomos con mayor volumen son oxígenos, átomos 13 y 32 son los oxígenos de los dos grupos carbonilos, los oxígenos 12 y 20 presentan menor volumen en comparación con los anteriores por estar confinados dentro de la molécula entre dos superficies interatómicas (IAS), para estos dos átomos se presenta la mayor fluctuación de volumen durante el análisis rotacional por el movimiento de las rotaciones de los enlaces de rotación 1 y 3 (Fig. 5-2).

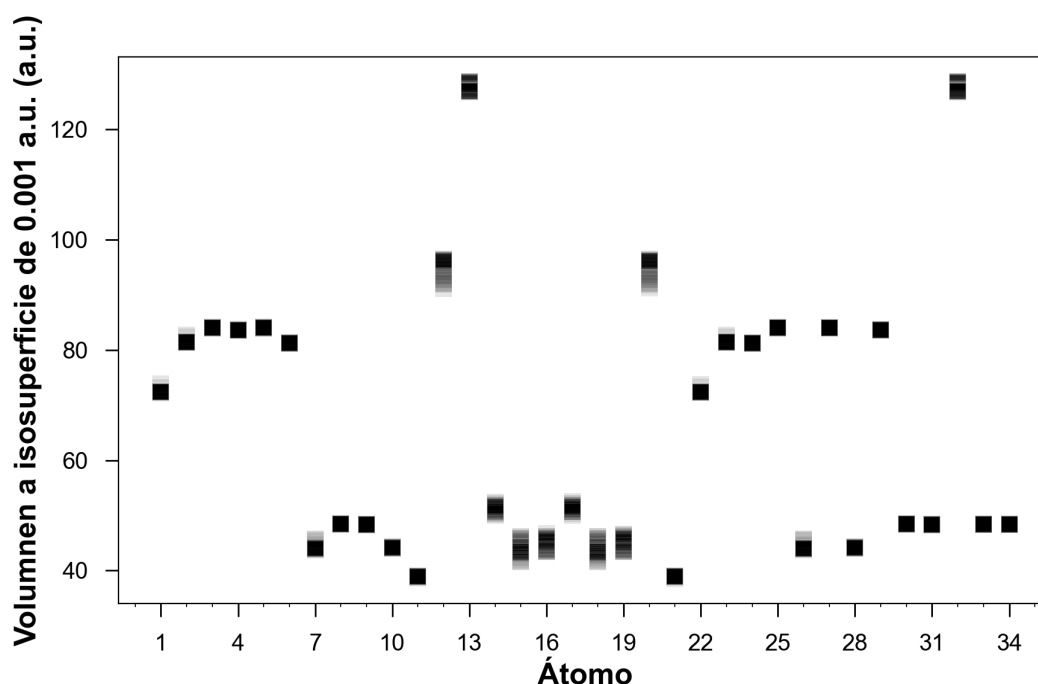


Figura 5-11: Volumen cercado por superficies interatómicas (superficies de flujo cero) y por una isosuperficie de la distribución de densidad electrónica a 0.001 a.u.

Los átomos de carbono presentes en los anillos de aromáticos, tienen un volumen cercano al 80 a.u. (solo dos átomos de los anillos el 1 y 22 se encuentran por debajo de este valor, dado que son los que se enlazan con el carbono de los carbonilos). Siguiendo de forma descendiente nos encontramos con los carbonos 14 y 17 que son carbonos del etilo y se ven reducidos en su volumen al ser enlazados con oxígenos 12 y 20. Continuando con los átomos de hidrógeno son de los átomos con menor volumen, sin embargo los dos átomos con menos volumen de todos y que su volumen no sobrepasa las 40 a.u. son los carbonos 11 y 21 pertenecientes a los dos grupos carboxilos, perdiendo volumen frente a los dos átomos de oxígeno con los que se

enlaza da carbono.

De la misma forma en que no todos los átomos de carbono son equivalentes, los átomos de hidrógeno tampoco son equivalentes. Se pueden diferenciar el hidrógeno 7 y 26 al presentar variaciones en su volumen durante el *scan* y esto es principalmente porque son los átomos que mas se acercan entre si durante el *scan* al tener una mayor aproximación en la torsión de  $-10^\circ$  (Fig. 5-1). Los hidrógenos 10 y 28 también presentan menor volumen aunque sin las variaciones de los hidrógenos 7 y 26, debido a la cercanía con los oxígenos de los carbonilos 13 y 32.

### 5.2.2 Análisis de Propiedades BCP y Atómicas en Conformaciones *trans*, *gauche*<sup>+</sup> y *gauche*<sup>-</sup>

En este punto se ha demostrado que algunos BCP y átomos puntuales, presentan diferentes valores dentro del conjunto de 37 conformaciones pertenecientes al experimento *scan*, la búsqueda de estas fluctuaciones en los valores en los índices de reactividad estudiados, nos permiten diferenciar las conformaciones mas estables y obtener una explicación a la estabilidad de estas conformaciones. Para esto se redujo el grupo de estudio de 37 conformaciones a las 9 estables de Sasanuma, 2009.

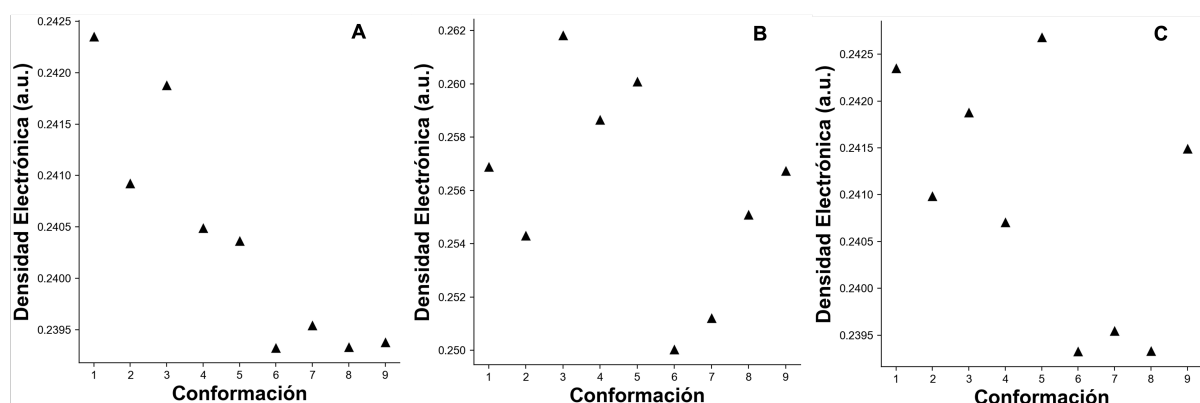


Figura 5-12:  $\rho$  del A) BCP 11, B) BCP 6 y C) BCP 34 para las 9 conformaciones más estables.

Como se observa en el inciso B de la Figura 5-12, las conformaciones de menor energía (3, 4 y 5) con configuración *gauche*<sup>+</sup>, obtuvieron valores de  $\rho$  mayores a 0.258 a.u., en contraste con las conformaciones 2, 6 y 7 donde la  $\rho$  no supera los 0.255 a.u. y con una configuración *trans*, la conformación *g* genera enlaces mas fuertes y estabiliza a la

molécula. En el inciso A y C de la misma figura, la configuración *trans* estabiliza la molécula permitiendo energías de conformero menores y enlaces mas fuertes a comparación de la configuración *gauche* (excepto para en estructura 8 que estabiliza la molécula con un enlace débil en *gauche*).

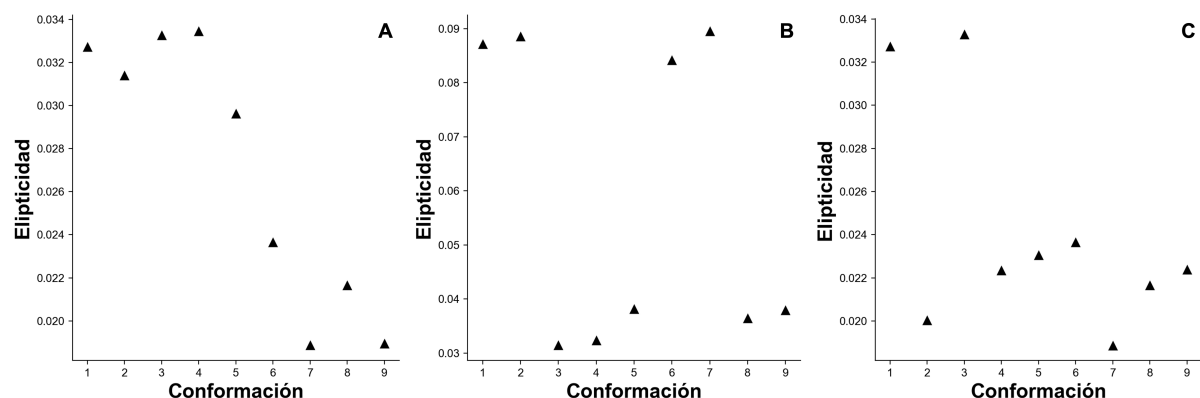


Figura 5-13: Elipticidad del A) BCP 11, B) BCP 6 y C) BCP 34 para las 9 conformaciones más estables.

Para el caso de la elipticidad en los BCP 6, 11 y 34, mostrados en la Figura 5-13, esta completamente relacionada la configuración *trans* con elipticidad elevada y la *gauche* con valores bajos.

En el inciso A de la Figura 5-14 se tiene una reducción en el volumen de la cavidad atómica para estructuras con conformación [*t t*], el volumen aumenta al tener una o dos configuraciones *gauche*, teniendo el volumen máximo en el carbono 17 para configuraciones [*g*<sup>+</sup> *g*<sup>-</sup>] donde el átomo queda mas expuesto a la isosuperficie que a las superficies interatómicas.

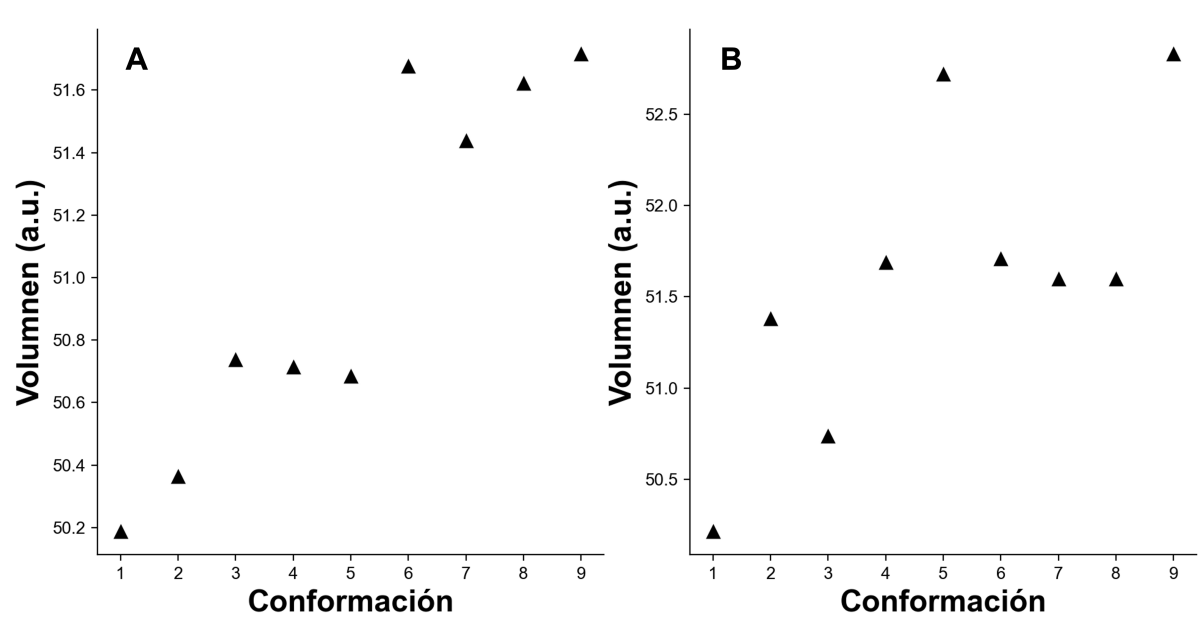


Figura 5-14: A) Volumen del átomo 17 y B) átomo 20 para las 9 conformaciones más estables.

# Conclusiones

---

## 6.1 Conclusiones Generales

El estudio de la topología de la densidad electrónica por medio de la teoría cuántica de Átomos en Moléculas, proporcionó propiedades de los enlaces y átomos que nos permiten explicar la naturaleza de las moléculas y su comportamiento a nivel macroscópico. El grupo tereftálico presente en el PET, permaneció con una estructura plana, estable y con sus propiedades sin alteraciones a pesar de los cambios conformacionales que se estudiaron.

Los principales cambios se obtuvieron del grupo etilo tal y como se esperaba, los tres enlaces relacionados a este grupo no tuvieron elevado impedimento energético para rotaciones y cambios en su conformación. La diferencia energética entre la estructura plana con los diedros en configuración *trans* y la configuración con menor energía (*t,g,t*) es de tan solo  $4.71 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la configuración con mayor energía (*g,t,g*) se presentó a  $4.51 \text{ kJ mol}^{-1}$  por encima de la estructura plana, por lo tanto, las barreras rotacionales son pequeñas si se estudian individualmente. El grupo etilo presentó cambios estructurales durante el análisis de rotaciones semejantes a estructuras de cadenas de hidrocarburos saturados, en los cuales se esperaban ángulos diedros de  $60^\circ$  para configuraciones *gauche* y  $180^\circ$  en estructuras *trans*. Debido a la presencia de tomos de oxígeno en lugar de metilos, los ángulos diedros en *gauche* fueron más pronunciados encontrando ángulos cercanos a los  $90^\circ$ .

Uno de los resultados más sobresalientes fue el encontrar mayor densidad electrónica en el punto crítico de enlace para el enlace C-C del etilo, en una configuración *gauche* de  $60^\circ$ , ocasionando una disminución en la energía de la molécula. Por el contrario los enlaces C-O que unen el grupo etilo y el tereftálico, presentan un comportamiento contrario, estabilizando la molécula en la configuración *trans* aumentando así mismo la fuerza del enlace. Dando como resultado la molécula de mínima energía con la conformación *trans - gauche - trans*, encontrando una explicación para su estabilidad.



La molécula al perder su planaridad, queda mas expuesta observando mayores volúmenes en las cavidades atómicas, permitiendo así, ataques quimiólisis con menor impedimento estérico. La debilidad de los enlaces O-C(etilo) favorece su ruptura para la generación de grupos terminales ácidos carboxílicos. Aunque, los ataques químicos mas frecuentes para un reciclado por métodos químicos, son ataques nucleofílicos sobre el carbono del grupo carbonilo, un carbono con carga parcial positiva debido a la influencia de los oxígenos sobre este átomo, como se también se confirmó con nuestros resultados.

## 6.2 Perspectiva

En este trabajo nos enfocamos en conseguir propiedades atómicas, así como, barreras rotacionales y la energética de configuraciones que son útiles para modelos teóricos y aproximaciones computacionales. Uno de estos modelos es el modelo de estado isomérico rotacional (RIS) es único en su combinación de detalle estructural con eficiencia computacional. Incorporando la mayor cantidad de detalles estructurales (longitudes de enlace  $l$ , ángulos de enlace  $\theta$ , ángulos de torsión  $\phi$ , diferencias de energía para conformaciones producidas por la rotación alrededor de un enlace o par de enlaces).

## Referencias

- Adamo, C. & Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13), 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
- Alemán, C. & Muñoz-Guerra, S. (2003). Aplicaciones de los Métodos Computacionales al Estudio de la Estructura y Propiedades de Polímeros. *Polímeros*, 13, 250-264.
- Al-Sabagh, A., Yehia, F., Eshaq, G., Rabie, A. & ElMetwally, A. (2016). Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 53-64. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>
- Awaja, F. & Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41(7), 1453-1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>
- Bacskay, G. B. (1981). A quadratically convergent Hartree—Fock (QC-SCF) method. Application to closed shell systems. *Chemical Physics*, 61(3), 385-404. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85156-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85156-7)
- Bader, R. F. W. (1994). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- Centro de Normalización y Certificación de Productos [CNCPP]. (2017). NMX-E-263-CNCPP-2016. INDUSTRIA DEL PLÁSTICO-POLIETILENO TEREFALATO RECICLADO UTILIZADO PARA ENVASES DE ALIMENTOS Y BEBIDAS-ESPECIFICACIONES Y MÉTODOS DE PRUEBA. [Esta Norma Mexicana establece las especificaciones para evaluar los procesos de descontaminación para el reciclado del polietileno tereftalato (PET) post-consumo provenientes incluso de usos diferentes al de grado alimenticio, que permitan obtener un material inocuo para envases que serán utilizados para el contenido de alimentos y bebidas. Esta Norma Mexicana es aplicable a todo el Territorio Nacional.]. [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5473070&fecha=27/02/2017](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5473070&fecha=27/02/2017)
- Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W. & Schleyer, P. V. R. (1983). Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F. *Journal of Computational Chemistry*, 4(3), 294-301. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>
- Cortés Guzmán, F., Hernández-Trujillo, J. & Cuevas, G. (2003). El análisis conformacional a la luz de la teoría topológica de átomos en moléculas: Contribución de la energía atómica a la energía molecular. *Revista de la Sociedad Química de México*, 47(2), 190-201.
- Flory, P. (1969). *Statistical mechanics of chain molecules*. Interscience Publishers.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., ... Fox, D. J. (2009). Gaussian 09 Revision A.2.
- Frisch, M. J., Pople, J. A. & Binkley, J. S. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of chemical physics*, 80(7), 3265-3269.

- Geyer, B., Lorenz, G. & Kandelbauer, A. (2016). Recycling of poly(ethylene terephthalate) – A review focusing on chemical methods. *Express Polym. Lett.*, 10(7), 559-586. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.53>
- Gomes, T. S., Visconte, L. L. Y. & Pacheco, E. B. A. V. (2019). Life Cycle Assessment of Polyethylene Terephthalate Packaging: An Overview. *J Polym Environ*, 27(3), 533-548. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01375-5>
- Gopalakrishna, K. & Reddy, N. (2019). Regulations on Recycling PET Bottles. *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles* (pp. 23-35). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00002-X>
- Halary, J. L., Laupretre, F. & Monnerie, L. (2011). *Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations* [Google-Books-ID: bqwgIXEzDeEC]. John Wiley & Sons.
- Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1), 650-654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
- Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- Li, X. & Frisch, M. J. (2006). Energy-represented direct inversion in the iterative subspace within a hybrid geometry optimization method. *Journal of chemical theory and computation*, 2(3), 835-839.
- Liu, J. & Geil, P. H. (1997). Crystal structure and morphology of poly(ethylene terephthalate) single crystals prepared by melt polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 36(1), 61-85. <https://doi.org/10.1080/00222349708220415>
- López, C. S., Faza, O. N., Cossio, F. P., York, D. M. & De Lera, A. R. (2005). Ellipticity: a convenient tool to characterize electrocyclic reactions. *Chemistry—A European Journal*, 11(6), 1734-1738.
- Mandal, S. & Dey, A. (2019). PET Chemistry. *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles* (pp. 1-22). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00001-8>
- Mardirossian, N. & Head-Gordon, M. (2017). Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, 115(19), 2315-2372. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>
- Matta, C. F. & Bader, R. F. (2006). An experimentalist's reply to "What is an atom in a molecule?". *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(19), 6365-6371.
- Matta, C. F. & Boyd, R. J. (Eds.). (2007). *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design* [OCLC: 180942953]. WILEY-VCH.
- McLean, A. D. & Chandler, G. S. (1980). Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18. *The Journal of Chemical Physics*, 72(10), 5639-5648. <https://doi.org/10.1063/1.438980>
- Mishra, S. & Goje, A. S. (2003). Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Alkaline Depolymerization of Waste Poly (Ethylene Terephthalate) (PET). *Polymer Reaction Engineering*, 11(4), 963-987. <https://doi.org/10.1081/PRE-120026382>
- Nicholson, T., Davies, G. & Ward, I. (1994). Conformations in poly(ethylene terephthalate): a molecular modelling study. *Polymer*, 35(20), 4259-4262. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90081-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90081-7)
- Popelier, P. (1999). Quantum Molecular Similarity. 1. BCP Space. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(15), 2883-2890. <https://doi.org/10.1021/jp984735q>
- Popelier, P. (2000). *Atoms in molecules: an introduction* [OCLC: 247709434]. Prentice Hall.

- Sasanuma, Y. (2009). Conformational Characteristics, Configurational Properties, and Thermodynamic Characteristics of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene-2,6-naphthalate). *Macromolecules*, 42(7), 2854-2862. <https://doi.org/10.1021/ma802804n>
- Shigemoto, I., Kawakami, T., Taiko, H. & Okumura, M. (2011). A quantum chemical study on the polycondensation reaction of polyesters: The mechanism of catalysis in the polycondensation reaction. *Polymer*, 52(15), 3443-3450. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.05.055>
- Shojaei, B., Abtahi, M. & Najafi, M. (2020). Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(12), 2912-2938.
- Soroush, M. & Grady, M. C. (2019). Chapter 1 - Polymers, Polymerization Reactions, and Computational Quantum Chemistry. En M. Soroush (Ed.), *Computational Quantum Chemistry* (pp. 1-16). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815983-5.00001-5>
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, 98(45), 11623-11627.
- Teotia, M., Tarannum, N. & Soni, R. K. (2017). Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: Their characterization and DFT study: ARTICLE. *J. Appl. Polym. Sci.*, 134(31), 45153. <https://doi.org/10.1002/app.45153>
- Todd A. Keith. (2019). *AIMAll* (Ver. 19.10.12). TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA. [aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com)
- Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211.
- Zhou, J., Nicholson, T., Davies, G. & Ward, I. (2000). Towards first-principles modelling of the mechanical properties of oriented poly(ethylene terephthalate). *Computational and Theoretical Polymer Science*, 10(1-2), 43-51. [https://doi.org/10.1016/S1089-3156\(99\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S1089-3156(99)00032-X)

# Apéndice

---

## A.1 Propiedades de Puntos Críticos de Enlace

Descriptores de reactividad y su abreviatura.

- RHO-  $\rho$  densidad electrónica
- DSR- Laplaciano de RHO  $\nabla^2\rho$
- ELI- Elipticidad
- K- Forma Hamiltoniana de la densidad de energía cinética
- BGI- Diferencia entre longitud de bond path y distancia entre atractores nucleares
- NGR- Magnitud del gradiente de la densidad electrónica
- V- Densidad de energía potencial
- QAB- Contribución del enlace a la carga entre los átomos A y B
- ESP- Potencial electrostático total
- IAS- Área interatómica con densidad electrónica mayor a 0.0004 a.u.
- DI- Índice de deslocalización electrónica
- L- Densidad Lagrangiana  $(-1/4)\nabla^2\rho R$
- DSR.IAS -  $\nabla^2\rho$  sobre la IAS entre los átomos A y B

## A.2 Correlación de Pearson en Descriptores

Correlación Pearson entre distintos descriptores de reactividad en los enlaces con sus puntos críticos de enlace del DBEG.

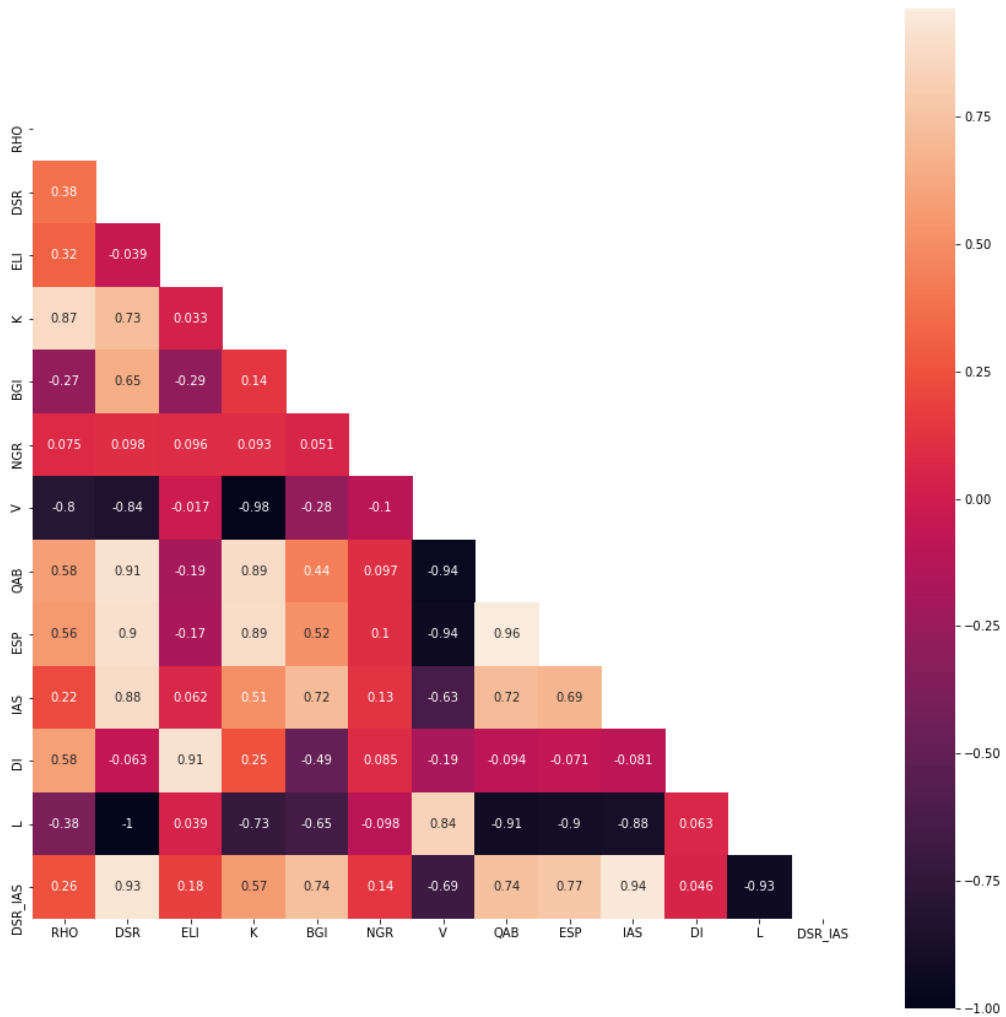


Figura A-1: Correlación entre descriptores de reactividad.

### A.3 Propiedades Atómicas

Propiedades atómicas y sus abreviaturas.

- QA- Carga neta del átomo A
- LA- Lagrangiano del átomo A
- KA- Energía cinética electrónica del átomo A
- KSA-  $[K(A)E(\text{mol})/K(\text{mol})]$  aproximación para la energía total del átomo A
- NMI- Magnitud del momento dipolo interatómico del átomo A
- TA- Energía cinética del átomo A forma Hamiltoniana
- EA- Contribución del átomo A a la energía total de la molécula
- EEA- Contribución del átomo A a la energía electrónica de la molécula
- NA- Numero promedio de electrones en átomo A
- VOL- Volumen cercado por superficies interatómicas del átomo A y por una isosuperficie de la distribución de densidad electrónica a 0.001 u.a.
- ESPN- Potencial electrostático nuclear del átomo A
- LLA- Índice de localización electrónica del átomo A
- DIN- Contribución no enlazante del índice de deslocalización promedio de electrones en el átomo A que son compartidos con átomos de los cuales el átomo A no esta enlazado
- $Q^*$ - Suma de carga del enlace entre A y B sobre todo B