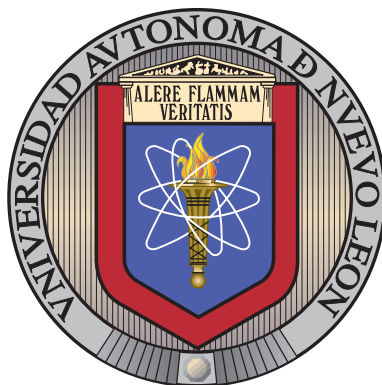


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



PREDICCIÓN *IN SILICO* DE LOS MECANISMOS DE LA GLICÓLISIS DE POLIETILENTEREFTALATO CON SALES DE ZINC  
COMO CATALIZADORES: UN ESTUDIO EN DFT  $\omega$ B97X-D4/DEF2-TZVP

Por:  
PABLO ERNESTO ALANÍS GONZÁLEZ

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

Junio, 2021

Predicción *in silico* de los mecanismos de la glicólisis de polietilentereftalato con sales de zinc como catalizadores: un estudio en DFT  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVP

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno Pablo Ernesto Alanís González, con matrícula 1666959, como opción al grado de Licenciatura en Química Industrial.



Presidente  
Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera



Secretario  
Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano



Vocal  
Dra. Perla Elizondo Martínez



Suplente  
Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán



Subdirectora Académica de Química Industrial  
Dra. Perla Elizondo Martínez

Predicción *in silico* de los mecanismos de la glicólisis de polietilentereftalato con sales de zinc como catalizadores: un estudio en DFT  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVP



Directora

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera



Codirector

Dr. Víctor Manuel Rosas García

*Para mis padres.*

*Gracias por comprarme juegos de química y dejarme usar  
computadoras desde chiquito, ustedes propiciaron esto.*

# Agradecimientos

DE NO HABER SIDO por mis amigos, tal vez este proyecto nunca se hubiera hecho, de no ser por el apoyo que todos me brindaron de diferentes formas, tal vez hubiera desertado o hubiere escogido un proyecto más cercano a los temas que vemos en la carrera. Especialmente agradezco a *Merkel* por alentarme a ir a buscar a la profesora Sáenz (a quién agradeceré como se debe más adelante), me has acompañado por años en las buenas y en las malas, y gracias a ti me he ahorrado mucho dinero en terapia al hablar contigo por horas y otorgarme tus consejos, que —aunque no los siga casi nunca— siempre son bienvenidos. Podría tratar de enumerar todas las veces que me has ayudado con algún problema, pero me consumiría i. Mucho espacio y ii. Mucha capacidad mental; pero en serio, eres una parte fundamental de mi vida y te considero mi *bestie*<sup>TM</sup>.

Agradezco bas-tan-te a la profesora Sáenz por revisar las innumerables versiones de este escrito —hasta daría pena contar cuantas versiones le mandé— y por todo el conocimiento que me ha aportado sobre este tema tan esotérico que es la química teórica, así como por siempre confiar en mí en cada propuesta extraña que le planteaba. Le tengo un inmenso aprecio y en mis ojos es un ejemplo a seguir.

Agradezco muchísimo al profesor Rosas por tanto conocimiento que nos impartió al grupo y a mí en clases de fisicoquímica, que en verdad hasta la fecha no comprendo como puede recordar conceptos de forma tan clara y tiene una habilidad innata de enlazar conceptos de una forma tan natural y que parece sin esfuerzo. Aún recuerdo en clases cuando usted vio potencial en mí y de verdad que se le agradezco enormemente; tal vez de no haber sido por usted ni me hubiera adentrado en estos temas que me hacen doler la cabeza.

El apoyo que he recibido de mi grupo de amigos conformado por Alma, David, Esme, Yadira, Brighton y Alicia es mayúsculo, siempre se quedaban viendo mis presentaciones del protocolo y me decían algo así como «*no te entendí, pero se ve chido*». Al igual que con *Merkel* ellos son mis terapeutas gratuitos y los quiero demasiado. Son ese tipo de amistades que envejecerán como el vino, mejorando conforme pasan los años —si se guardan apropiadamente (?)—.

Obviamente el mayor agradecimiento es para mis padres, de no ser porque ellos financiaron mi educación y me dieron tantas herramientas, nada de esto hubiera sido posible.

Agradezco a Donald Knuth por crear L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X —aunque técnicamente este documento fue hecho en X<sub>Y</sub>L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X— de no ser por el este documento se hubiera visto muy feo, soy tu fan desde la preparatoria. No está de más agradecer al equipo de desarrollo de ORCA, al de PyMol, JMol, OpenBabel, etc. El trabajar días, semanas o meses en un proyecto que será OpenSource, no cualquiera lo hace, y obviamente este proyecto hubiera sido imposible sin el software que tanto sudor y lágrimas —tal vez más sudor que lágrimas, no lo sé— les costó hacer.

Agradecer a todas las personas que me ayudaron en mi formación como persona me sería imposible así que para que no hayan fallas, refieranse a la ecuación de abajo (*vide infra*).

Todos mis amigos  $\in \{\text{Agradecidos}\}$

*«We live in a world where there is more and more information, and  
less and less meaning.»*

—Jean Baudrillard (1994). «Simulacra and simulation».

# Resumen

Pablo Ernesto Alanís González  
Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ciencias Químicas  
Título del Estudio:

Fecha de Graduación: Diciembre de 2021

Número de páginas: 90

Área de Estudio:

**Predicción *in silico* de los mecanismos de la glicólisis de polietilentereftalato con sales de zinc como catalizadores: un estudio en DFT  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVP**  
Candidato para el grado de Licenciado en Química Industrial

Modelación de procesos ambientales y de degradación catalítica

**Propósito y Método del Estudio:**

*Elucidar* por cálculos teóricos el mecanismo de glicólisis de PET con sales de zinc como catalizadores.

**Contribuciones y Conclusiones:**

Se evaluó la validez del funcional híbrido  $\omega$ B97X-D4 con el propósito de optimizar las geometrías moleculares de BHET y diversos compuestos basados en zinc con el objetivo de investigar las interacciones no covalentes.

El análisis efectuado en este trabajo corrobora la hipótesis planteada, ya que según los resultados de los estudios topológicos sobre el sistema DBHET-ABEN en comparación con  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  indican una interacción intermolecular más fuerte.

Aunque el mecanismo completo de la glicólisis de PET catalizada por ABEN no puede ser descrito, los cálculos descartan la interacción directa del zinc con el oxígeno carbonílico, como se esperaba.

  
Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera, Directora

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
ABEN	$N^1, N^2$ -bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano Zn(II)
AO	Atomic Orbital
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
BCP	Bond Critical Point
BD	2-Center bonding orbital
BD*	2-Center anti-bonding orbital
BHET	bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET)
BS	Basis set
CLPO	Chemist's Localized property-optimized orbitals
CP	Critical Point
CR	Core Orbital
CT	Charge Transfer
DFT	Density Functional Theory
ELF	Electron localization function
KS	Kohn-Sham
LP	Valence Lone Pair
LPO	Localized property-optimized orbitals
LV	Lone Vacancy
MSE	Mean signed error
MUE	Mean unsigned error
NAO	Natural Atomic Orbital
NBO	Natural Bond Orbitals
NCI	Non-covalent Interactions
NCP	Nuclear Critical Point
NEB	Nudged Elastic Band
NL	Non-Lewis (error)
NLMO	Natural Localized Molecular Orbital
NPA	Natural Population Analysis
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RDG	Reduced Density Gradient
RY	Unoccupied Rydberg orbital
TD-DFT	Time-dependent DFT



# Índice general

Índice de cuadros	ix
Índice de figuras	x
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
Antecedentes . . . . .	3
Análisis crítico de los antecedentes . . . . .	5
Aporte científico . . . . .	5
Hipótesis . . . . .	5
Objetivos . . . . .	5
Objetivo general . . . . .	5
Objetivos específicos . . . . .	5
<b>2 Marco teórico</b>	<b>7</b>
Métodos de reciclaje de PET . . . . .	7
Reciclaje primario . . . . .	7
Reciclaje secundario . . . . .	7
Reciclaje terciario . . . . .	8
Reciclaje cuaternario . . . . .	8

Degradación de PET	8
Depolimerización glicolítica	10
Glicólisis catalizada	10
Depolimerización de poliésteres catalizada por zinc	12
Degradación de PET utilizando ABEN	13
Fundamentos básicos de química cuántica	14
Ecuación de Schrödinger	14
Principio variacional	16
Aproximación Hartree-Fock	17
Teoría del funcional de la densidad (DFT)	19
Teoremas de Hohenberg-Kohn	19
Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)	21
Análisis de interacciones no covalentes (NCI)	25
Orbitales de enlace natural (NBO)	26
Métodos de NBO	26
<i>Localized property-optimized orbitals</i> (LPO) y « <i>Chemist's LPOs</i> » (CLPO)	28
<b>3 Materiales y métodos</b>	<b>29</b>
Metodología	29
Optimización geométrica	29
Obtención de los CLPO	31
Validación del método seleccionado	31
Estudio de interacciones no covalentes y de QTAIM	32
Generación de las figuras	32

CLPO . . . . .	32
<b>4 Resultados y discusión</b>	<b>33</b>
Optimización geométrica . . . . .	33
Validación del método . . . . .	33
QTAIM y NCI . . . . .	35
DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O . . . . .	35
Estudio de interacciones no covalentes . . . . .	35
DBHET-ABEN . . . . .	38
Estudio de interacciones no covalentes . . . . .	38
<b>5 Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>A Datos de la validación del método</b>	<b>44</b>
<b>B Datos del análisis de QTAIM</b>	<b>47</b>
Intermediario Zn(OAc) <sub>2</sub> -DBHET (conformero más estable) . . . . .	47
BCP 136 . . . . .	47
BCP 137 . . . . .	48
Intermediario DBHET-ABEN (conformero más estable) . . . . .	49
BCP 152 . . . . .	49
BCP 173 . . . . .	50
BCP 193 . . . . .	51
Optimizaciones geométricas . . . . .	52
<b>C Representaciones gráficas de QTAIM y NCI</b>	<b>53</b>
Estudio de las interacciones no covalentes en el sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O . . . . .	53

BCP del confórmero más estable de DBHET-ABEN . . . . .	54
<b>D Representaciones gráficas de CLPO</b>	<b>60</b>
CLPO del confórmero más estable de DBHET-ABEN . . . . .	60
Transferencia de cargas . . . . .	61

# Índice de cuadros

1	Estudios sobre la degradación de PET . . . . .	4
2	Estudios sobre la glicólisis catalizada de PET . . . . .	11
3	Unidades atómicas . . . . .	15
4	Asignaturas en NBO . . . . .	28
5	Resultados obtenidos de la validación . . . . .	35
6	Resumen de las principales interacciones no covalentes en el sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> . . . . .	36
7	Comparación entre RDG y CLPO en el sistema DBHET-ABEN . . . . .	38
8	Coordenadas internas de la estructura de PET extendida a dos unidades . . . . .	44
9	Coordenadas internas de la estructura de PET obtenida por DFT extendida a dos unidades . . . . .	45
10	Diferencias en distancias interatómicas. El átomo de referencia es O1. . . . .	46
11	Energía final de los diferentes conformeros del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O . . . . .	52

# Índice de figuras

1	Demanda global de resina de PET . . . . .	2
2	Distribución de densidad de carga, $\rho$ para una molécula homonuclear diatómica $X_2$ . . . . .	22
3	Lineas de contorno para $\rho$ , en una molécula homonuclear diatómica $X_2$ . . . . .	24
4	Lineas de contorno para $\rho$ , en una molécula heteronuclear diatómica $X_2$ . . . . .	25
5	Ejemplo de las transformaciones sucesivas «naturales» sobre una función de onda . . . . .	27
6	Gráfico de diferencias en distancias interatómicas . . . . .	34
7	Superposición de la estructura obtenida por XRD contra la optimizada en $\omega$ B97X-D4/def2-TZVP . . . . .	34
8	BCP #136 y #137 . . . . .	36
9	Isosuperficie del gradiente de densidad reducida en el sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> . . . . .	37
10	BCP 152, 155, 163, 180 y 193 en el sistema DBHET-ABEN . . . . .	39
11	Isosuperficie del gradiente de densidad reducida en el sistema DBHET-ABEN . . . . .	40
12	Puente de hidrógeno en el sistema DBHET-ABEN . . . . .	41
13	Transferencia de carga O1(LP)–Zn97(RY) . . . . .	42
14	Enlace Zn-O22 en el sistema DBHET-ABEN . . . . .	42
15	Gráfico de NCI del conformero 1 del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	53
16	Gráfico de NCI del conformero 2 del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	54
23	BCP #152 . . . . .	54

17	Gráfico de NCI del conformero 3 del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	55
24	BCP #155 . . . . .	55
18	Gráfico de NCI del conformero 4 del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	56
25	BCP #163 . . . . .	56
19	Gráfico de NCI del conformero 1 del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	57
26	BCP #173 . . . . .	57
20	Gráfico de NCI del conformero 6 del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	58
27	BCP #180 . . . . .	58
21	Gráfico de NCI del conformero 7 del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	59
22	Gráfico de NCI del conformero 10 del sistema DBHET-Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	59
28	CLPO 10: O1-C2(BD) . . . . .	60
29	CT: C2-H34(BD)–C3-O4(NB) . . . . .	61
30	CT: O1(LP)–C2-H34(NB) . . . . .	62
31	CT: C3-H37(BD)–O1-C2(NB) . . . . .	62
32	CT: N57(LP)–Zn97(RY) . . . . .	63
33	CT: N58(LP)–Zn97(RY) . . . . .	63
34	CT: N67(LP)–Zn97(RY) . . . . .	64
35	CT: N74(LP)–Zn97(RY) . . . . .	64

# Índice de esquemas

1	Principales rutas de degradación del PET a nivel industrial . . . . .	9
2	Reacciones involucradas en la glicólisis de PET . . . . .	9
3	Reacción de la glicólisis de PET sin catalizador . . . . .	12
4	Depolimerización de PET catalizada por acetato de zinc(II) . . . . .	12
5	Depolimerización de PET vía glicólisis catalizada por acetato de zinc(II) . . . . .	12
6	Depolimerización de PET vía aminólisis catalizada por acetato de zinc(II) . . . . .	13
7	Síntesis del compuesto LABEN . . . . .	13
8	Síntesis del compuesto ABEN . . . . .	13



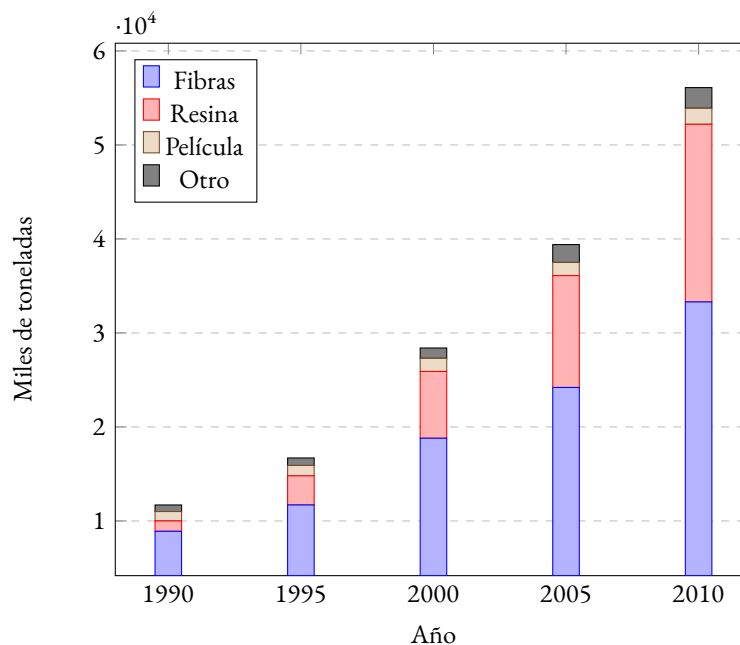
# Capítulo 1

## Introducción

La creciente demanda de polímeros para la industria alimentaria, automotriz, de empaquetado, entre otras, han hecho de termoplásticos como el polietilentereftalato (PET) un polímero sumamente empleado en la actualidad. [1] El PET se clasifica como un polímero semicristalino con propiedades deseables en industrias como las empresas de refrescos, ya que este material es de bajo costo, [2] tiene una excelente fuerza tensil, resistencia química, claridad, procesabilidad, y una estabilidad térmica razonable. [3] Aún y cuando el PET es un polímero ampliamente utilizado en la industria, las enormes cantidades de desecho producido por productos fabricados con este material, se ha vuelto de enorme importancia ambiental. Pese a que el PET no tiene efectos adversos en el cuerpo, y no genera un daño directo al ambiente, debido a su substancial presencia en cuerpos acuáticos y su alta resistencia a agentes biológicos y atmosféricos, se considera como un material nocivo. [4] El consumo anual global del PET ha excedido 50 millones de toneladas y sigue creciendo continuamente esta cifra debido al amplio uso de este polímero en botellas, empaques y fibras. [5] En la Figura 1 se muestra la demanda global anual de PET, siendo la industria de textiles el consumidor principal de este material, con un 60% del consumo total de PET producido anualmente. Además de la industria textil, el PET tiene una enorme cantidad de aplicaciones, como en la fabricación de cintas de video y audio, películas de rayos X y productos termoformados. [6] En la industria alimentaria, el PET es el polímero por excelencia para el almacenamiento de refrescos, condimentos y similares, debido a la transparencia del material así como las propiedades de retención de gases, lo que lo hace un empaque excelente para refrescos carbonatados.

El reciclaje químico del PET se ha convertido en un tema de interés científico actual debido a que es la forma de reciclaje más amigable con el ambiente y es la que produce *de novo* los materiales de partida de la síntesis de PET. Existen distintas rutas para la degradación química del PET, como la hidrólisis, metanólisis y glicólisis, entre otras. [7-9] La glicólisis es preferible si se desea obtener el monómero de partida en la síntesis de PET tradicional, bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET).

La glicólisis de PET, sin embargo, es un proceso no muy efectivo si no se utilizan catalizadores. numerosos estudios sobre catalizadores en la reacción de depolimerización de PET han sido publicados. Las sales de metales de transición han sido



**Figura 1:** Demanda global de resina de PET.

previamente estudiadas en la glicólisis de PET; algunas sales de zinc permiten una buena degradación de PET sin tener una toxicidad muy alta.

Existen complejos organometálicos de zinc que mejoran los rendimientos en la degradación del PET. El complejo  $N^1, N^2$ -bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano Zn(II) (ABEN) ha presentado una excelente degradación del PET, obteniéndose un rendimiento de hasta 78% de BHET. [10]

Existe una gran cantidad de estudios realizados en materia de la depolimerización de PET (ver Cuadros 1 y 2) empleando metales de transición. Se conoce empíricamente que diversos compuestos basados en zinc son buenos para propiciar la escisión de enlaces C-C  $\sigma$  y  $\pi$ , [11-13] por lo que su aplicación en la modelación de catalizadores en reacciones de depolimerización es de esperarse. Actualmente existen diversos estudios que analizan la depolimerización del PET empleando líquidos iónicos (IL), fluidos supercríticos y enzimas, que presentan porcentajes de degradación igual de buenos o incluso mejores, sin embargo la preparación de este tipo de compuestos o macromoléculas puede ser complicada y/o costosa, como por ejemplo en el estudio conducido por Furukawa y col. (2019) [14] en la que se logra una excelente degradación de PET pero la síntesis de la enzima modificada es complicada en comparación con la preparación del ABEN. Como se mencionaba *vide-supra*, el complejo ABEN presenta rendimientos de degradación muy buenos; haciendo un análisis mediante *teoría del funcional de densidad* (DFT, por sus siglas en inglés) se podrían determinar factores estructurales que puedan ayudar al desarrollo de catalizadores aún más eficaces basados en zinc.

Una de las ramas de la química con un enorme interés es la *química computacional* [15] debido a la cuantiosa cantidad de información que puede ser obtenida sobre un sistema molecular de interés. En la actualidad, diversos métodos de química

computacional son más accesibles para los investigadores tras la aparición de software gratuito y/o de código abierto como ORCA, CP2K, PSI, Quantum ESPRESSO, entre otros; lo que permite a investigadores unir resultados experimentales con cálculos teóricos. La química computacional ha dejado de ser un tema de *expertise* y se ha tornado en un requerimiento para la investigación científica, ya que es una herramienta invaluable para la evaluación de propiedades químicas, espectroscópicas y fisicoquímicas.

En esta investigación se evaluarán las interacciones que se presentan entre el DBHET y el ABEN y se comparará con las interacciones exhibidas por moléculas menos complejas, como el  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , que han sido estudiadas previamente en trabajos experimentales en el tema de la degradación de PET catalizada, para de esta manera por medio de estudios en *teoría cuántica de átomos en moléculas* (QTAIM, por sus siglas en inglés), *orbitales de propiedades localizados de los químicos* (CLPO, por sus siglas en inglés) y *estudio de interacciones no covalentes* (NCL,<sup>\*</sup> por sus siglas en inglés) evaluar y comparar las interacciones covalentes y/o no covalentes que se muestran.

## Antecedentes

Según el estudio de Ghaemy y Mossaddegh [19], como sucesión a la investigación presentada por Baliga y Wong (1989) [20], se determinó que de la serie de metales de transición estudiada, el Zn fue el que presentó la actividad catalítica superior, por lo que, basándose en este postulado han surgido distintas investigaciones de compuestos de zinc como catalizadores en la reacción de glicólisis de PET (ver Esquema 1), como el presentado por Ovalle-Sánchez y col. (2017) [10], donde se descubrió que el complejo ABEN tenía una actividad catalítica excelente en la reacción antes mencionada, con las condiciones óptimas de degradación de 1 h a 190 °C en ausencia de solvente orgánico, obteniendo oligómeros PET-TEG a una relación molar 1:1.3.

Se han efectuado múltiples estudios computacionales empleando el funcional híbrido tradicional B3LYP. [22, 23] Sin embargo en trabajos más recientes, se aconseja utilizar B3LYP-D3, como en el estudio presentado por Ju y col. (2018) [17], donde se investigó la degradación de PET empleando líquidos iónicos (IL) como catalizadores, se determinó que los enlaces de hidrógeno juegan un rol crucial en la degradación de PET, y se concluyó que la interacción del dímero de PET es menor con cationes que con aniones, asimismo se descubrió que al cambiar la cadena alquílica de los cationes por un hidrocarburo saturado, la interacción se vuelve más fuerte. También se investigó la interacción del dímero de PET con pares iónicos y se concluyó que los aniones son cruciales para la formación de puentes de hidrógeno, mientras que los cationes principalmente atacan al oxígeno del carbonilo y tienen una interacción de apilamiento  $\pi$  con el dímero.

---

<sup>\*</sup>Otro nombre común de esta técnica se le conoce como RDG o gradiente de densidad reducida.

**Cuadro 1:** Estudios sobre la degradación de PET. En el panel superior se detallan estudios computacionales y en el inferior, estudios experimentales.

Autor	Contribución
Liu y col. (2020) [16]	Degradación de PET con líquidos iónicos basados en cloro sin metales Mecanismo de la glicólisis de PET en B3LYP/6-31++G** y 6-311+G(d,p)
Ju y col. (2018) [17]	Degradación de PET con líquidos iónicos Comparación de un funcional híbrido tradicional (B3LYP) con un funcional híbrido con corrección de dispersión (B3LYP-D3) Análisis de NBO para el dímero y cationes/aniones Análisis de AIM para el dímero y cationes/aniones Análisis de RDG (NCI) para el dímero y cationes/aniones Modelación del mecanismo de glicólisis de PET en B3LYP-D3 Uso del dímero para simplificar el sistema Uso de un ECP para simplificar el sistema Uso de Zn(OAc) <sub>2</sub> como catalizador
Ovalle-Sánchez y col. (2017) [10]	Se encontró que el (ABEN) acelera la reacción de degradación de PET en ausencia de solventes orgánicos
Elizondo-Martínez y col. (2013) [18]	Síntesis del complejo ABEN
Ghaemy y Mossaddegh (2005) [19]	Validaron los resultados de Baliga y Wong (1989), determinando el orden de actividad de los catalizadores (Zn <sup>2+</sup> >Mn <sup>2+</sup> >Co <sup>2+</sup> >Pb <sup>2+</sup> ).
Baliga y Wong (1989) [20]	Investigación de la degradación de PET con distintos acetatos metálicos (zinc, manganeso, cobalto y plomo) como catalizadores Reportaron que el que mejores resultados dio fue el Zn(OAc) <sub>2</sub> .
Vaidya y Nadkarni (1988) [21]	Primera vez que se utiliza Zn(OAc) <sub>2</sub> como catalizador en la síntesis de poliésteres polioles a partir de PET reciclado

## Análisis crítico de los antecedentes

Se han hecho estudios computacionales sobre la degradación de PET empleando el funcional híbrido B3LYP, [22, 23] sin embargo, según múltiples estudios, las optimizaciones geométricas de complejos con metales de transición empleando funcionales de densidad híbridos tradicionales generan estructuras incorrectas, [24-30] lo que da lugar a predicciones de propiedades equivocadas. En un artículo reciente por Ju y col. (2018) [17] sobre el estudio *in silico* de la glicólisis de PET, se comprobó que emplear correcciones por dispersión generan un menor error de superposición de bases (BSSE) y aconsejan no utilizar B3LYP tradicional.<sup>†</sup> Por otra parte, las ventajas de usar ABEN como catalizador en la glicólisis del PET son evidentes. En comparación con otros compuestos con metales de transición que han sido utilizados como catalizadores en la glicólisis de PET, como el Pb [31, 32] que llegó a degradar más el PET, sin embargo tiene una toxicidad muy elevada, lo que imposibilita su uso en aplicaciones alimentarias sin un tratamiento riguroso de los productos producidos.

## Aporte científico

Elucidar computacionalmente el mecanismo en la reacción de la glicólisis de PET catalizada por ABEN empleando el funcional híbrido  $\omega$ -B97X-D4 con un conjunto de funciones base alto (def2-TZVP).

## Hipótesis

Los cálculos teóricos con DFT muestran que existe mayor interacción del PET con ABEN que con cloruro o acetato de zinc.

## Objetivos

### Objetivo general

*Elucidar* por cálculos teóricos el mecanismo de glicólisis de PET con sales de zinc como catalizadores.

### Objetivos específicos

- i. *Optimizar* la geometría en  $\omega$ -B97X-D4/def2-TZVP;

---

<sup>†</sup>En el estudio aconsejan utilizar B3LYP-D3/6-311+G\*\* en lugar de B3LYP/6-31++G\*\*.

- ii. *modelar* la reacción de glicólisis de PET mediada por distintos catalizadores basados en zinc;
- iii. *determinar* mediante CLPO y NCI los factores estructurales que influyan en una mayor interacción catalizador-PET;
- iv. *determinar* factores estructurales en los catalizadores de zinc que propicien la glicólisis del PET;
- v. *proponer* las etapas del proceso de glicólisis de PET y evaluar los cambios energéticos asociados.

## Capítulo 2

# Marco teórico

### Métodos de reciclaje de PET

El PET es un polímero considerado como uno de los materiales más fáciles de reciclar. El reciclaje de PET puede clasificarse en cuatro categorías: reciclaje primario, secundario, terciario y cuaternario. También existe el término «reciclaje de orden cero» que involucra el uso directo de productos de PET. [33]

#### Reciclaje primario

También se le conoce como «re-extrusión». Es el método de reciclaje de PET más antiguo. Consta en el reciclaje «en planta» de materiales con propiedades similares. Este proceso es sencillo y de bajo costo, pero requiere de desecho sin contaminar y del mismo tipo de polímero, haciendo esta metodología una opción no muy utilizada en escala industrial. [6, pág. 68]

#### Reciclaje secundario

También se le conoce como «reciclaje mecánico», se desarrolló en 1970. Este método involucra la separación de los polímeros de la matriz contaminada y su reprocesamiento como gránulos por vía mecánica. El reciclaje mecánico involucra la clasificación y separación de los desechos; remoción de contaminantes; reducción de tamaño, ya sea por prensado o por molienda; extrusión por calor y reformación. [34]

## Reciclaje terciario

El reciclaje terciario también es conocido como «reciclaje químico». Involucra la transformación de la cadena polimérica de PET, usualmente por medio de la escisión de una cadena solvolítica. Este proceso puede producir una depolimerización total, regenerando los monómeros; o parcialmente, generando oligómeros y/u otros productos. Ya que el PET es un poliéster con grupos funcionales éster, pueden hacerse escisiones con reactivos como agua, alcoholes, aminas, glicoles y ácidos. [33] Asimismo, como el PET se elabora mediante una policondensación reversible, se puede regenerar el monómero o unidades oligoméricas precursoras al *revertir* el sentido de la reacción mediante la adición del producto de condensación. Estos reactivos de baja masa molecular pueden ser purificados y utilizados para la elaboración de productos químicos diferentes. [35]

Dentro de los métodos de reciclaje de plásticos, el reciclaje químico es el más establecido, además es el más aceptable en acorde con los principios de *desarrollo sostenible*, definido como «desarrollo que cumple con las necesidades de una generación presente sin comprometer las necesidades de una generación futura» [36], ya que la glicólisis de PET genera los reactivos precursores para la elaboración de este polímero. De esta manera no hay necesidad de obtener los precursores de fuentes naturales.

El mecanismo de depolimerización de PET consta de tres reacciones reversibles: i. El oxígeno del carbonilo en la cadena polimérica se protona rápidamente, el oxígeno del carbonilo se convierte en un grupo hidroxilo; ii. el oxígeno hidroxílico ataca lentamente al carbono carboxílico; iii. el oxígeno carboxílico (que fue convertido a un grupo hidroxílico en el primer paso) y un protón se remueven rápidamente para formar agua o un alcohol simple y el protón catalítico. [37]

## Reciclaje cuaternario

El reciclaje cuaternario consta de obtener energía a partir de desechos plásticos por medio de incineración. Cuando los desechos son muy difíciles de separar, o se manejan residuos peligrosos, la opción de reciclaje más recomendada es el reciclaje cuaternario, aunque evidentemente no es una solución sustentable.

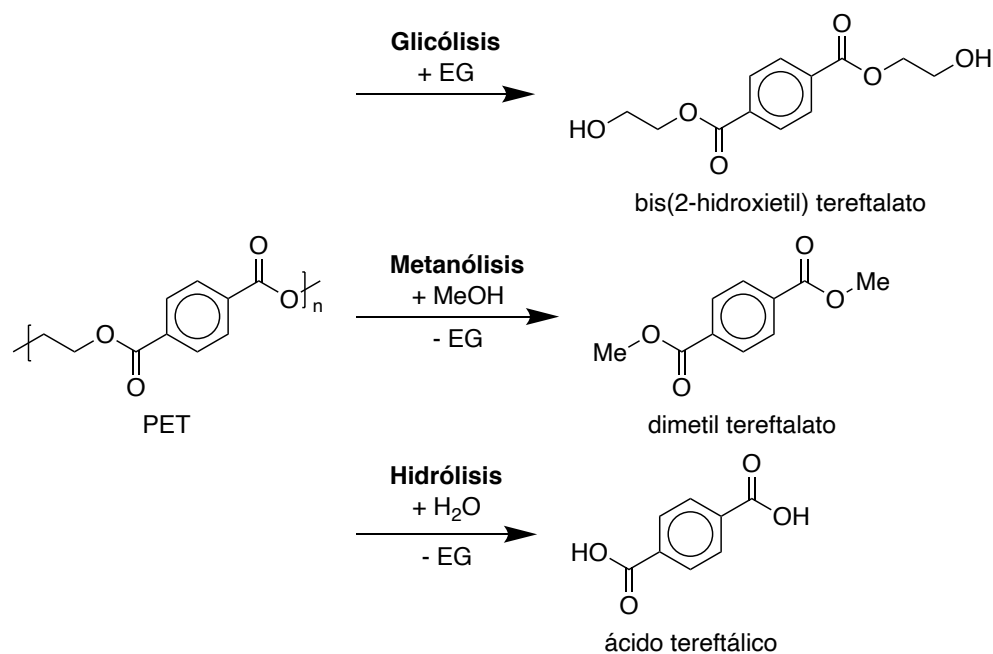
## Degradación de PET

Existen tres principales rutas para la degradación del PET (ver Esquema 1). La ventaja de degradar PET por medio de la glicólisis es que el producto generado es el monómero con el que se sintetiza este polímero (BHET).

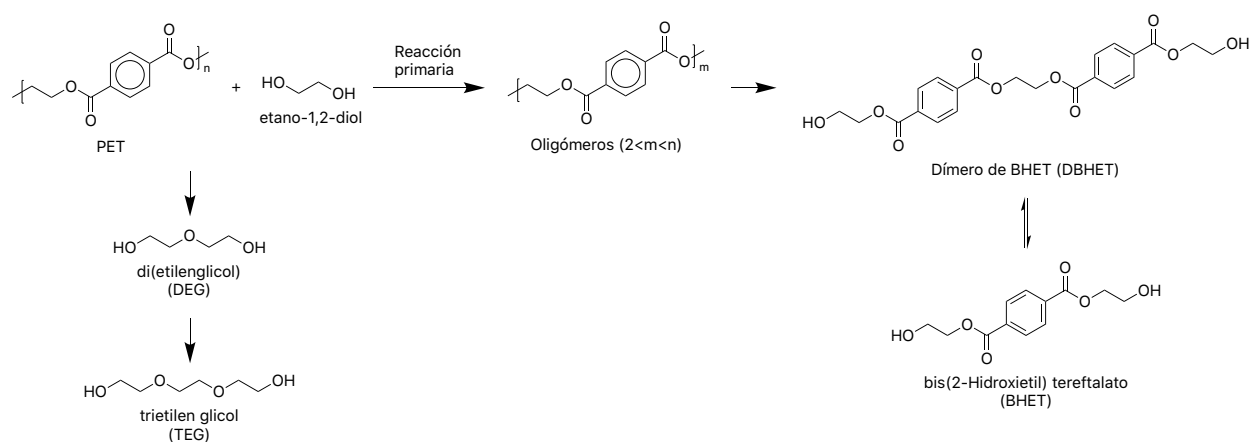
También es posible utilizar diol, [1] trietilenglicol, [38] propilenglicol [39] o dipropilenglicol como solventes para la reacción de glicólisis de PET.

La glicólisis es el proceso más flexible, sencillo, antiguo y barato para el procesamiento de PET. Estas ventajas han estimulado las crecientes publicaciones enfocadas en maximizar el rendimiento de esta reacción.





**Esquema 1:** Principales rutas de degradación del PET a nivel industrial. [33]



**Esquema 2:** Reacciones involucradas en la glicólisis de PET. [6]

## Depolimerización glicólica

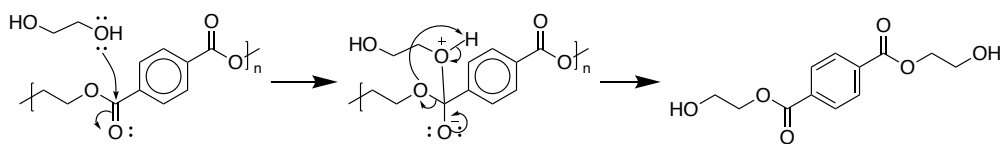
Distintos estudios cinéticos han demostrado que la glicólisis de PET sin catalizador es muy lenta y que la depolimerización completa del PET en BHET es imposible. [7-9] Por lo que múltiples estudios se han desarrollado con el propósito de mejorar el rendimiento de esta reacción modificando condiciones de reacción, *i.e.* diversos catalizadores inorgánicos, proporciones PET/EG y PET/catalizador, rangos de temperatura y presión, etc. Un resumen de los resultados de estos estudios se encuentra en el Cuadro 2

## Glicólisis catalizada

La glicólisis de PET es considerada una reacción de *transesterificación*. Por lo que se han empleado previamente catalizadores útiles para este tipo de reacciones, siendo los catalizadores con metales los más utilizados.

**Cuadro 2:** Estudios de la glicólisis catalizada de PET.

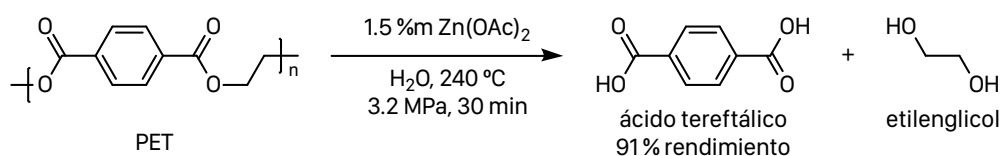
Catalizador	Rendimiento de BHET [%]	Temp. [°C]	Tiempo [min]	Proporción EG/PET	Proporción PET/Cat [g/g]	Referencia
acetato de zinc	85.6	196	180	5 (m/m)	0.01	[40]
acetato de zinc	62.8	200	150	2.77 (mol/mol)	0.003	[41]
fosfato de titanio	97.5					
acetato de zinc	62.51	190	480	6 (mol/mol)	0.005	[42]
acetato de plomo	61.65					
carbonato de sodio	61.5					
bicarbonato de sodio	61.94					
ácido acético	62.42	190	480	6 (mol/mol)	0.005	[43]
hidróxido de litio	63.5					
sulfato de sodio	65.72					
sulfato de potasio	64.42					
$\beta$ -zeolita	66	196	480	6 (mol/mol)	0.01	[44]
$\gamma$ -zeolita	65					
cloruro de zinc	73.24	197	480	10 (mol/mol)	0.005	[45]
cloruro de litio	59.46					
cloruro de didimio	71.01					
cloruro de magnesio	55.67					
cloruro férrico	56.28					
óxido de zinc en NP de sílice	85	300	80	11 (mol/mol)	0.01	[46]
óxido de magnesio en NP de sílice	>90					
Diferentes IL	100	190	120	10 (m/m)	0.05	[47]
[BMIM]OH	71.2	190	120	10	0.05	[48]



**Esquema 3:** Reacción de la glicólisis de PET sin catalizador. [6]

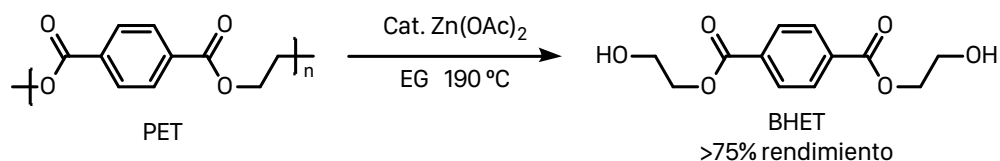
## Depolimerización de poliésteres catalizada por zinc

Los polímeros con grupos funcionales éster son materiales cuyo reciclaje es tema de gran interés. Entre los polímeros de esta categoría se encuentra el polietilentereftalato (PET), ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), entre otros. Se han conducido múltiples investigaciones sobre la depolimerización del PET en medio acuoso vía de-esterificación para producir ácido tereftálico y etilenglicol, [49-51] sin embargo, en estos estudios, se requieren temperatura de hasta 420 °C, lo que imposibilita su uso práctico en la degradación de plásticos de post-consumo. Se ha demostrado que al utilizar catalizadores basados en zinc para este tipo de depolimerización, se requiere de temperaturas considerablemente menores, por ejemplo, la investigación conducida por Liu, Wang y Pan (2012) [52], en la que se logró, mediante el uso de agua comprimida a 240 °C en presencia de acetato de zinc(II), obtener un rendimiento del 91% de ácido tereftálico. *viz.*



**Esquema 4:** Depolimerización de PET catalizada por acetato de zinc(II). [49]

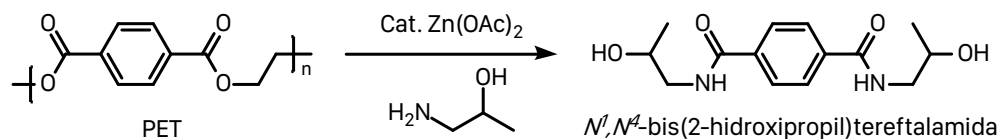
Un acercamiento diferente a este es convertir el PET en sus respectivos monómeros, [21, 53, 54] por ejemplo, la metodología reportada por Baliga y Wong (1989) [20] en la que se estudió la depolimerización de PET de post-consumo en forma de botellas de bebidas usando un exceso de etilenglicol y acetato de zinc(II) en cantidades catalíticas (ver Esquema 5). A 190 °C, se observan dos productos —BHET y DBHET— después de 8 h con un rendimiento mayor a 75%. Además se demostró que se puede conducir la glicólisis de PET empleando nanopartículas de óxido de zinc. [55] En lugar de EG, también se han investigado las reacciones de glicólisis usando MeOH, 1,4-butanodiol, propilenglicol, trietilenglicol, PEG 400; generando rendimientos similares. [19, 31, 40, 42, 45, 56-89]



**Esquema 5:** Depolimerización de PET vía glicólisis catalizada por acetato de zinc(II). [20]

Recientemente el grupo de Beneš y col. (2013) [90] logró la depolimerización de botellas de PET usando aceite de ricino como reactivo asistido por acetato de zinc(II) anhidro asistido por calentamiento en microondas. [91]

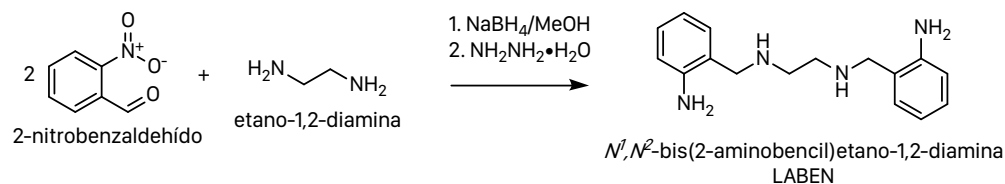
A demás de agua o alcohol como reactivos en la depolimerización, se pueden emplear aminas (ver Esquema 6). Por ejemplo [92-94]



**Esquema 6:** Depolimerización de PET vía aminólisis catalizada por acetato de zinc(II). [93]

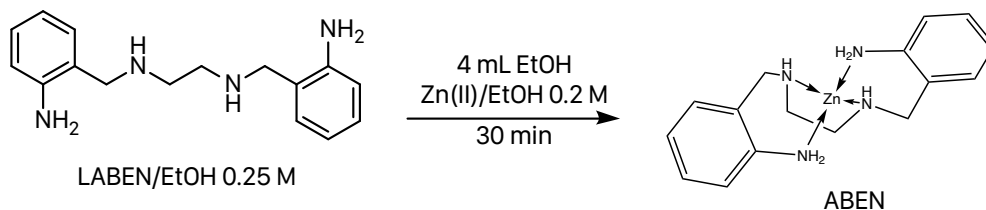
## Degradación de PET utilizando ABEN

El grupo de investigación de Ovalle-Sánchez y col. (2017) [10] demostró la potencial aplicación del compuesto ABEN en la degradación de PET vía glicolítica empleando trietilenglicol (TEG) como agente nucleofílico en medio acuoso. Se determinó que la temperatura óptima para la degradación de PET fue 190 °C con un tiempo de reacción de 2 h, obteniendo una relación en masa de 1:1.3 PET-TEG. La síntesis del complejo ABEN se detalla en la investigación conducida por Elizondo-Martínez y col. (2013) [18]. En un primer paso se sintetiza el compuesto LABEN (*ver.* Esquema 7)



**Esquema 7:** Síntesis del compuesto LABEN. Se hace una condensación entre 2-nitrobenzaldehído y etano-1,2-diamina, seguido por una reducción selectiva de los grupos imino y nitrato empleando  $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$  y  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  respectivamente. [18]

Posterior a la síntesis del compuesto LABEN, se puede sintetizar el complejo ABEN empleando la metodología descrita en el Esquema 8.



**Esquema 8:** Síntesis del compuesto ABEN. Se hace reaccionar una solución de LABEN (375 mg, 1 mmol) en EtOH (4 mL) con una solución de Zn(II) (1 mmol en 5 mL EtOH) y se agita la mezcla por 30 min. [18]

# Fundamentos básicos de química cuántica

## Ecuación de Schrödinger

La meta más grande de la mayor parte de los enfoques de la química cuántica es la solución —aproximada— de la ecuación independiente de tiempo, no-relativista de Schrödinger.

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.1)$$

Donde  $\hat{\mathcal{H}}$  es el operador Hamiltoniano para un sistema molecular de  $M$  núcleos y  $N$  electrones en ausencia de un campo magnético o eléctrico. [15]

$\hat{\mathcal{H}}$  es el operador diferencial que representa la energía total:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Aquí, A y B pasan por los núcleos  $M$  mientras que  $i$  y  $j$  denotan los  $N$  electrones en el sistema. Los primeros dos términos describen la energía cinética de los electrones y de los núcleos respectivamente, donde el operador Laplaciano,  $\nabla_q^2$  se define como la suma de los operadores diferenciales\*

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (2.3)$$

y  $M_A$  es la masa del núcleo A en múltiplos de la masa de un electrón.<sup>†</sup> Los remanentes tres términos definen la parte potencial del Hamiltoniano y representan las interacciones electrostáticas atractivas entre los núcleos y los electrones y el potencial repulsivo debido a interacciones electrón-electrón o núcleo-núcleo, respectivamente.  $R_{pq}$  representa la distancia entre las partículas  $p$  y  $q$ . *i.e.*  $r_{pq} = |\vec{r}_p - \vec{r}_q|$ .  $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$  es la función de onda para el *i-ésimo* estado del sistema que depende de  $3N$  coordenadas espaciales  $\{\vec{r}_i\}$

La razón por la que las ecuaciones previamente descritas están de una forma tan compacta, es porque se usan unidades del sistema atómico, que son unidades sin ninguna constante física fundamental asociada.

Cabe destacar que la unidad de energía, 1 hartree, corresponde a dos veces la energía de ionización de un átomo de hidrógeno, ergo,  $1 E_h$  corresponde a 27.211 eV o 627.51 kcal/mol

---

\* En coordenadas cartesianas.

† Unidades atómicas.

**Cuadro 3:** Unidades atómicas

Cantidad	Unidad atómica	Valor en unidades SI	Símbolo (nombre)
masa	masa de electrón en reposo	$9.1094 \times 10^{-31}$ kg	$m_e$
carga	carga elemental	$1.6022 \times 10^{-19}$ C	$e$
acción	constante de Plank/ $\hbar^2/2\pi$	$1.0546 \times 10^{-34}$ J s	$\hbar$
distancia	$4\pi\epsilon_0\hbar/m_e e^2$	$5.2918 \times 10^{-11}$ m	$a_0$ (bohr)
energía	$\hbar^2/m_e a_0^2$	$4.3597 \times 10^{-18}$ J	$E_h$ (hartree)

La ecuación de Schrödinger puede reducirse aún más si tomamos como ventaja las diferencias significativas en masa de los núcleos y de los electrones. Incluso el núcleo más ligero, el protón, pesa aproximadamente 1800 veces más que un electrón y para un núcleo común, como carbono, la proporción de masas es mayor a 20 000. Por ende, los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones. La consecuencia práctica es que podemos considerar que los electrones se mueven en el sistema donde los núcleos se encuentran fijos. Esta es la famosa *aproximación Born-Oppenheimer* o bien, aproximación de núcleos fijos. Como los núcleos se encuentran fijos, su energía cinética será cero y la energía potencial de repulsión *núcleo-núcleo* será constante, entonces el operador hamiltoniano de la Ecuación (2.2) se reduce a:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.4)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger con  $\hat{\mathcal{H}}_{elec}$  es la función de onda  $\hat{\Psi}_{elec}$  y la energía electrónica  $E_{elec}$ .  $\hat{\Psi}_{elec}$  depende de las coordenadas de los electrones, mientras que las coordenadas nucleares entran solo paramétricamente, más no explícitamente en  $\hat{\Psi}_{elec}$ . El término de energía total  $E_{tot}$  es entonces la suma de  $E_{elec}$  y la constante de repulsión nuclear, dada por el término

$$E_{nuc} = \sum_{i=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Entonces:

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.5)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (2.6)$$

El potencial atractivo ejercido sobre los electrones debido a los núcleos  $\hat{V}_{Ne}$  es también conocido como *potencial externo*. En DFT el potencial externo no está limitado solamente al campo nuclear, si no que también puede tener un campo magnético o eléctrico, etc...

La función de onda  $\Psi$  por sí misma no es observable. Una interpretación física es asociada con el cuadrado de ésta:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.7)$$

La Ecuación (2.7) representa la probabilidad de que se hallen electrones 1, 2, ...,  $N$  simultáneamente en los elementos de volumen  $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ .

Ya que los electrones son indistinguibles unos de otros, esta probabilidad no debe de cambiar si se cambian las coordenadas de dos electrones, por ejemplo  $i$  con  $j$ :

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (2.8)$$

Entonces, ambas funciones de onda pueden diferir como máximo por un número complejo unimodular,  $e^{i\phi}$ . Puede verse que hay dos posibilidades que ocurren en la naturaleza, o dos funciones de onda son idénticas (funciones de onda simétricas, aplica a partículas llamadas *bosones* que tienen espines enteros, incluyendo el cero) o que por el intercambio, haya un cambio en el espín (funciones de onda antisimétricas, esto aplica a *fermiones*, cuyos espines son medios.) Los electrones son fermiones con espín de  $\frac{1}{2}$ , entonces  $\Psi$  debe de ser antisimétrico con respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de cualesquiera dos electrones:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.9)$$

Esto genera enormes consecuencias que dan lugar a la generalización mecano-cuántica del *principio de exclusión de Pauli*<sup>‡</sup>. Una consecuencia lógica es que la integral sobre todo el rango de variables de la Ecuación (2.7) da como resultado uno. En otras palabras, la probabilidad de encontrar  $N$  electrones en cualquier parte del espacio debe de ser exactamente la unidad.

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (2.10)$$

La ecuación que satisface la Ecuación (2.10) se denomina *normalizada*.

## Principio variacional

Lo que se debe hacer para resolver la ecuación de Schrödinger (Ecuación (2.1)) para una molécula arbitraria en principio es establecer el operador Hamiltoniano específico al sistema a analizar (Ecuación (2.4)) que depende del número de electrones del sistema,  $N$ , y el potencial externo. En un siguiente paso, se deben de hallar las eigenfunciones de  $E_i$  y de  $\hat{\mathcal{H}}$ . Una vez que

---

<sup>‡</sup>No pueden dos electrones ocupar el mismo estado.



se haya determinado  $\Psi_i$ , todas las propiedades que se desean pueden obtenerse haciendo el operador correspondiente a la función de onda. Sin embargo, este procedimiento aparentemente sencillo resulta imposible, puesto que la resolución exacta de la función de onda no es posible a excepción de varios ejemplos triviales. Sin embargo esta situación no quiere decir que no pueda aproximarse. Hay una forma de determinar  $\Psi_0$ , la función de onda de estado basal. *i.e.* el estado que da la menor energía  $E_0$ . Este es el *principio variacional*, que tiene un lugar en todas las aplicaciones de química cuántica. De la mecánica cuántica estándar, el valor esperado, representado por el operador  $\hat{O}$ , usando cualesquiera, probablemente complejas, funciones de ondas  $\Psi_{\text{Iter}}$ , que se normaliza empleando la Ecuación (2.10).

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi_{\text{Iter}}^* \hat{O} \Psi_{\text{Iter}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \equiv \langle \Psi_{\text{Iter}} | \hat{O} | \Psi_{\text{Iter}} \rangle \quad (2.11)$$

En el caso de la Ecuación (2.11) se emplean corchetes de Dirac. La estrella en  $\Psi_{\text{Iter}}^*$  indica un conjugado complejo de  $\Psi_{\text{Iter}}$

$$\langle \Psi_{\text{Iter}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\text{Iter}} \rangle = E_{\text{Iter}} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle \quad (2.12)$$

En el caso de la Ecuación (2.12), la igualdad se mantiene siempre y cuando  $\Psi_{\text{Iter}} = \Psi_0$ . Las ecuaciones Ecuaciones (2.11) y (2.12) son los primeros conceptos matemáticos detrás de la teoría de DFT.

La función  $\Psi_0$  que otorgue el valor más bajo de energía será entonces el estado energético basal  $E_0$ . A su vez,  $\Psi$  debe de ser una ecuación continua e integrable cuadráticamente. Si no se cumplieran estas especificaciones, no podría hacerse la normalización mediante la Ecuación (2.10).

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

## Aproximación Hartree-Fock

Sería imposible encontrar una solución a la Ecuación (2.13) buscando todas las funciones de onda de N-electrones aceptables. Es imperativo encontrar un subconjunto adecuado que ofrezca una aproximación física razonable a la función de onda exacta sin ser inmanejable prácticamente.<sup>§</sup> El esquema de aproximación de Hartree-Fock es el más simple y aun así es el que produce resultados más plausibles físicamente. Consiste en una aproximación usando una función de onda de N-electrones mediante un producto antisimetrizado<sup>¶</sup> de N funciones de onda de un electrón  $\chi_i(\vec{x}_i)$ . Este producto es usualmente conocido

<sup>§</sup> Esto puede ser por limitaciones en almacenamiento.

<sup>¶</sup> Un producto simple  $\mathcal{E} = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_i(\vec{x}_i)\chi_j(\vec{x}_j) \dots \chi_1(\vec{x}_N)$  no es aplicable a un modelo de función de onda para fermiones porque se asigna particularmente a una función de un electrón (por ejemplo  $\chi_1$  a  $x_1$ ) y por ende viola el principio de que los electrones son indistinguibles. Adicionalmente  $\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_i(\vec{x}_i)\chi_j(\vec{x}_j) \dots \chi_1(\vec{x}_N) \neq -\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_i(\vec{x}_i)\chi_j(\vec{x}_j) \dots \chi_1(\vec{x}_N)$ , *i.e.* este producto no es antisimétrico con respecto al intercambio de partículas.

como *Determinante de Slater*,  $\Phi_{\text{SD}}$  :

$$\Psi_0 \approx \Phi_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

O usando la notación conveniente donde solo se dan los elementos diagonales:

$$\Phi_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) \cdots \chi_N(\vec{x}_N)\} \quad (2.15)$$

Las funciones de un electrón  $\chi_1(\vec{x}_1)$  se llaman *orbitales espín*, y se componen de un orbital espacial  $\Phi(\vec{r})$  y uno de las dos funciones de espín  $\alpha(s)$  o  $\beta(s)$ . Las funciones de espín tienen la importante característica de ser ortogonales, *i.e.*  $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$  y  $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$ . Por conveniencia de cálculo, los orbitales de espín también se escogen para ser ortogonales normalmente también:

$$\int \chi_i^*(\vec{x}) \chi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

Donde  $\delta_{ij}$  es el símbolo delta de Kronecker que equivale a 1 para  $i=j$  y 0 si no es así.

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{si } i = j \\ 0, & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (2.17)$$

Los orbitales de espín conllevan la interpretación física que dice que  $|\chi(\vec{x})|^2 d\vec{x}$  representa la probabilidad de encontrar un electrón en un espín dado por  $\sigma$  dentro del elemento de volumen  $d\vec{r}$ . El prefactor  $(N!)^{-1/2}$  se asegura de que  $\Phi_{\text{SD}}$  cumpla con la condición de normalización dada por la Ecuación (2.10). La determinante de Slater dada por la Ecuación (2.14) es antisimétrica, ya que una determinante cambia el signo tras intercambiar dos filas o dos columnas. Sin embargo, es importante destacar que reemplazar una función de onda de N-electrones  $\Psi_{\text{exacta}}$  por una sola determinante de Slater  $\Phi_{\text{SD}}$  es una aproximación muy burda.

## Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de densidad (DFT) es un método de química computacional ampliamente utilizado en la comunidad científica. DFT se basa principalmente en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn (ver Teoremas 2.0.1 y 2.0.2); éstos teoremas establecen i. Que la energía del estado basal está determinada únicamente por la densidad electrónica y que la energía puede obtenerse variacionalmente; y ii. Que si se conoce exactamente la expresión de densidad electrónica, entonces puede obtenerse la energía en un estado energético mayor o igual. [95, pág. 10]

### Teoremas de Hohenberg-Kohn

**Teorema 2.0.1** (Teorema I de Hohenberg-Kohn). *Sea  $n_g(\vec{r})$  la densidad en el estado basal para un sistema de  $N$ -electrones, posiblemente degenerado. Entonces  $n_g(\vec{r})$  determina no solo el número de electrones,*

$$N = \int d^3\vec{r} n_g(\vec{r}), \quad (2.18)$$

*pero también el potencial externo  $v(\vec{r})$  y por ende, el Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  y entonces todo lo que esté relacionado con este sistema (e.g., las funciones de onda del estado basal y excitado).*

*Prueba.* Sea  $\Psi_{n_g}$  una función de onda antisimétrica normalizada cualesquiera que produzca una densidad del estado basal  $n_g(\vec{r})$ . Entonces, por el principio variacional,

$$\langle \Psi_{n_g} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{n_g} \rangle = \langle \Psi_{n_g} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_g} \rangle + \int d^3\vec{r} n_g(\vec{r}) v(\vec{r}) \geq E_g, \quad (2.19)$$

donde  $E_g$  es el eigenvalor más bajo para  $\hat{\mathcal{H}}$ , esto es, la energía en el estado basal. Siguiendo la búsqueda restringida de Levy, sea  $\Psi_{n_g}^{\min}$  una función de onda antisimétrica normalizada, que genere una densidad de estado basal  $n_g(\vec{r})$  y minimice  $\langle \Psi_{n_g} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_g} \rangle$ . Entonces,  $\Psi_{n_g}^{\min}$  es la, posiblemente degenerada, función de onda en estado basal  $\Psi_g$  y el resultado de la búsqueda restringida de Levy sobre todas las funciones de onda que generan la dada densidad de estado basal  $n_g(\vec{r})$ . Entonces  $n_g(\vec{r})$  determina  $\Psi_{n_g}^{\min}$  y en principio  $\Psi_g$ .  $\square$

**Teorema 2.0.2** (Teorema II de Hohenberg-Kohn: Principio variacional de densidad). *Existe un funcional de densidad universal,  $F[n]$ , por lo que para cualquier densidad  $N$ -representable (i.e., cualquier densidad que venga de una función de onda para un sistema de  $N$ -electrones)  $n(\vec{r})$  es la densidad en el estado basal, posiblemente degenerado para el potencial externo  $v(\vec{r})$ .*

*Prueba.* Define el funcional universal

$$F[n] = \langle \Psi_n^{\min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{\min} \rangle \quad (2.20)$$

el valor mínimo esperado de la función de onda, generando la densidad  $n(\vec{r})$ , que no necesariamente es la densidad en el estado basal. Entonces,

$$E_\nu[n] = \langle \Psi_n^{\min} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_n^{\min} \rangle = F[n] + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \nu(\vec{r}) \geq E_g \quad (2.21)$$

por el principio variacional de Rayleigh-Ritz [96, págs. 197-198]. La igualdad,  $\Psi_n^{\min} = \Psi_g$  y  $\langle \Psi_g | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_g \rangle = E_g$ , se mantiene solo si la densidad  $n(\vec{r})$  es la densidad en el estado basal  $n_g(\vec{r})$ .  $\square$

El primer teorema de Hohenberg-Kohn describe que hay una relación directa entre la función de onda en el estado basal y su densidad electrónica en el estado basal. Otra forma de ver la aplicación de este teorema es que la densidad electrónica en el estado basal dicta todas las propiedades de un sistema, incluyendo la energía y la función de onda en el estado basal. Esto es importante, ya que se puede encontrar la energía en el estado basal por medio de encontrar una función de tres variables espaciales, la densidad electrónica; en lugar de una función de  $3N$  variables como sería el caso de una función de onda. Si consideráramos, por ejemplo, un sistema de 100 átomos de plomo, el sistema se reduce de un problema de más de 23 000 dimensiones a uno de tres.

La anteriormente mencionada *búsqueda restringida de Levy* puede, en principio encontrar densidades de estados basales; sin embargo, es incluso más difícil de implementar en la práctica que el principio variacional de la función de onda original. Para encontrar la densidad en el estado basal  $n(\mathbf{r})$  y la energía  $E_g[n]$  de un sistema de  $N$ -electrones en un potencial externo  $\nu(\vec{r})$ , hay dos problemas a resolver:

- i. Encontrar una forma práctica de construir un funcional de densidad universal aproximado  $F[n]$ , que sea independiente de  $\nu(\vec{r})$ ;
- ii. dado  $F[n]$ , que se define por ser diferenciable para todas las densidades  $N$ -representables  $n(\vec{r})$ , esto es, densidades resultantes de una función de onda antisimétrica de  $N$ -electrones, encontrar la minimización de  $E_\nu[n] = F[n] + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \nu(\vec{r})$ .

El problema ii. Llega a la ecuación de Euler para la densidad y las ecuaciones Kohn-Sham (KS). Antes de derivar las ecuaciones KS, hay que introducir el funcional derivado  $\delta G / \delta n(\vec{r})$  que nos dice cómo el funcional  $G[n]$  cambia por variaciones pequeñas  $\delta n(\vec{r})$

$$\delta G = \int d^3\vec{r} \left( \frac{\delta G}{\delta n(\vec{r})} \right) \delta n(\vec{r}) \quad (2.22)$$

Por ejemplo, la energía de intercambio de la aproximación local de densidad (LDA) puede escribirse como,

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = A_x \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \quad (2.23)$$

Donde  $A_x$  es constante. Entonces,

$$\delta E_x^{\text{LDA}} = A_x \int d^3\vec{r} \left\{ [n(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} - n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \right\} \quad (2.24)$$

$$= A_x \int d^3\vec{r} \frac{4}{3} n(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \delta n(\vec{r}) \quad (2.25)$$

que da lugar al funcional derivado de  $E_x^{\text{LDA}}$ ,

$$\frac{\delta E_x^{\text{LDA}}}{\delta n(\vec{r})} = A_x \frac{4}{3} n(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.26)$$

En DFT, es común encontrar funcionales como  $F[n] = \int d^3\vec{r} f(\vec{r}, n, \nabla n, \nabla^2 n, \dots, \nabla^l n)$ . Los derivados funcionales pueden escribirse como:

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n} = \frac{\partial f}{\partial n} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla n} + \nabla^2 \frac{\partial f}{\partial \nabla^2 n} + \dots + (-1)^l \nabla^l \frac{\partial f}{\partial \nabla^l n} \quad (2.27)$$

## Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)

Ya que QTAIM es una teoría basada en principios puramente matemáticos, no existe una discriminación formal entre interacciones covalentes y no covalentes. [97]

Una de las principales aserciones de QTAIM es que los átomos en las moléculas en esencia mantienen su identidad en lugar de «disolverse en una nube de núcleos y electrones.» [98, pág. 353] QTAIM se basa en el análisis de la variación de punto a punto en la función de densidad<sup>†</sup>,  $\rho$ . Esta es una función  $\rho(x, y, z)$  que da lugar a la variación electrónica total de un punto a punto en una molécula:  $\rho(x, y, z) dx dy dz = \rho(x, y, z) dv$  que es la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen infinitesimal  $dv$  centrado en un punto  $(x, y, z)$ . Esta probabilidad es la misma que la carga en  $dv$  si tomamos la carga de un electrón como unidad de carga, de ahí el nombre de *densidad de carga para la función de densidad electrónica*  $\rho$ . Ya que  $\rho dv$  tiene «unidades» de probabilidad, un número puro, la función  $\rho$  tiene unidades de volumen<sup>-1</sup>. Sin embargo esta probabilidad es la misma que el número de electrones en  $dv$ , que es la carga en unidades  $dv$  de electrones, así que físicamente pueden tomarse las unidades de  $\rho$  como electrones volumen<sup>-1</sup> o carga volumen<sup>-1</sup>. En unidades atómicas esto es electrones bohr<sup>-3</sup>.

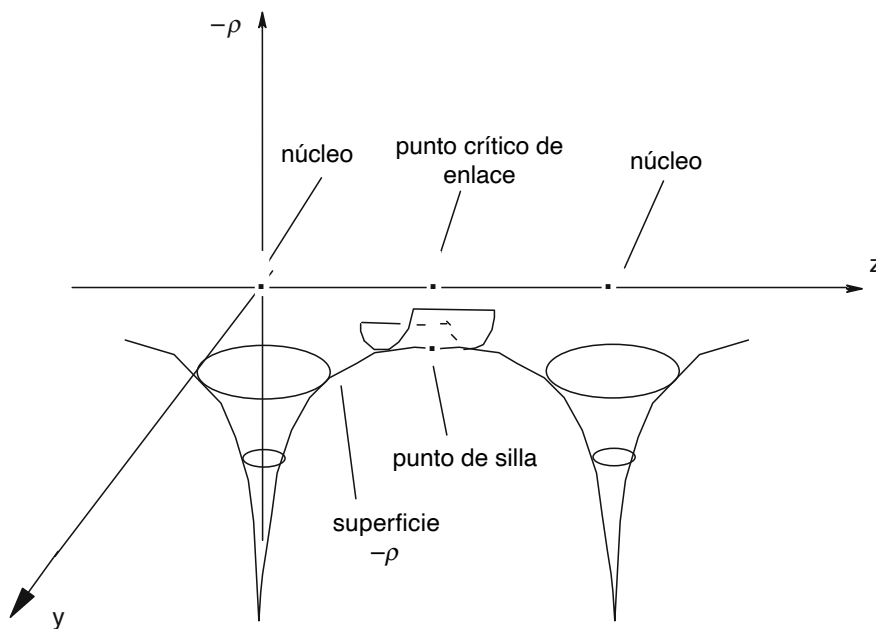
---

<sup>†</sup> función de probabilidad electrónica, función de densidad de carga, densidad de carga, etc.

La densidad electrónica puede ser calculada a partir de la función de onda, sin embargo no es  $|\Psi|^2$ , donde  $\Psi$  es la función de onda espacial multielectrónica de coordenadas de espín. Esta última es la probabilidad de encontrar un electrón en una región  $(x, y, z)$  con un espín específico. La función  $\rho$  es el número de electrones en una molécula multiplicado por la suma sobre todos los espines de la integral del cuadrado de la función de onda molecular integrada por las coordenadas de todos menos un electrón, *viz.*

$$\rho(x, y, z) = n \sum \int_2^n \Psi^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (2.28)$$

Considerando la función de densidad  $\rho$  alrededor de un átomo, conforme nos aproximamos al núcleo ésta aumenta a un máximo. Usualmente se analiza la distribución electrónica en términos de  $-\rho$  porque nos permite discernir analogías entre la variación de  $\rho$  en una molécula y una superficie de energía potencial (PES). Si examináramos *e.g.* la molécula  $X_2$  (ver Figura 2) se presenta un máximo de densidad electrónica donde se encuentra el núcleo y si se hiciera una trayectoria entre el núcleo 1 y el 2, se encontraría un *vértice* en donde  $\partial\rho/\partial q$  es discontinuo y no cero (a diferencia de un punto estacionario en el PES  $\partial E/\partial q$ ;  $q$  siendo un parámetro geométrico), sin embargo siempre existe una función homeomórfica a  $\rho(x, y, z)$  en los que las posiciones nucleares son puntos estacionarios.



**Figura 2:** La distribución de densidad electrónica (densidad de carga)  $\rho$  para una molécula homonuclear diatómica  $X_2$ . La superficie  $-\rho = f(x, y)$  es análoga a la superficie de energía potencial  $E = f(\text{coordenadas nucleares})$ , tiene un mínimo en el núcleo (valor máximo de  $\rho$ ) y un punto de silla, correspondiente al BCP sobre el eje  $z$  (punto medio entre ambos núcleos, ya que la molécula es homonuclear).

Se pueden escribir las derivadas aplicadas a la función homeomórfica tal que:

$$\frac{\partial(-\rho)}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial(-\rho)}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial(-\rho)}{\partial x} = 0 \quad (2.29)$$

y

$$\frac{\partial^2(-\rho)}{\partial z^2} > 0, \quad \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial y^2} > 0, \quad \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial x^2} > 0 \quad (2.30)$$

Moviéndose por la línea internuclear se encuentra una región con forma de punto de silla, análogo a un estado de transición, donde la superficie tiene una tangente de cero (todas sus primeras derivadas son cero), y está negativamente curvada sobre el eje  $z$  pero positivamente sobre las demás direcciones (ver Figura 2), *viz.*

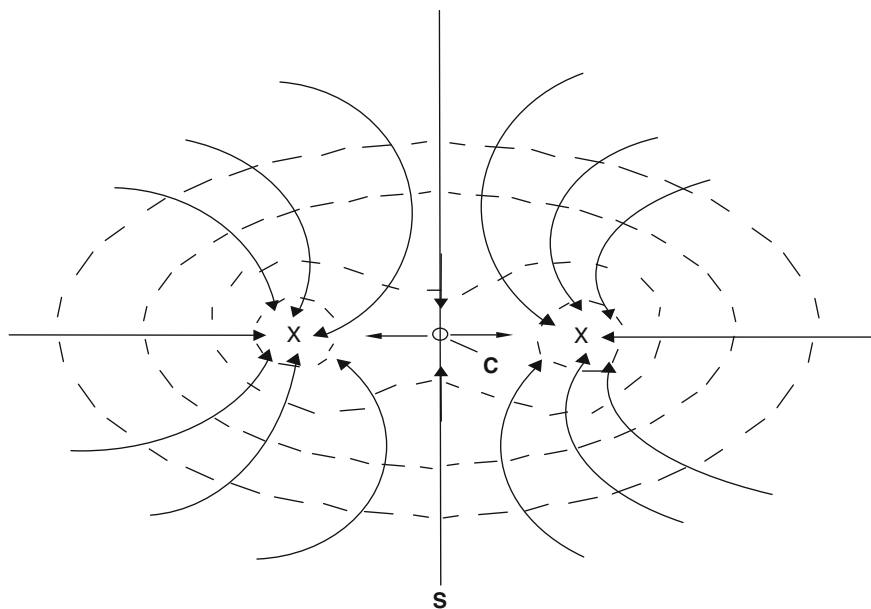
$$\frac{\partial^2(-\rho)}{\partial z^2} < 0, \quad \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial y^2} > 0, \quad \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial x^2} > 0 \quad (2.31)$$

Este punto que parece estado de transición es conocido como BCP. Todos los puntos en los que las primeras derivadas sean cero se conocen como puntos críticos, por esto los núcleos son puntos críticos. Análogo al Hessiano energía/geometría del PES, un punto crítico en la función de densidad electrónica puede caracterizarse en términos de derivadas de primer o segundo orden al diagonalizar el Hessiano  $\rho/q$  ( $q = x, y, o z$ ) para obtener el número de eigenvalores positivos y negativos:

$$\mathfrak{H}_{\rho/q} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial y^2} & \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2(-\rho)}{\partial z^2} \end{vmatrix} \quad (2.32)$$

Para la superficie  $-\rho/q$  de la Figura 2 el número de eigenvalores positivos y negativos para un punto crítico nuclear (NCP) son 3 y 0 respectivamente y para un BCP son 2 y 1. El comportamiento de la segunda derivada de  $\rho$ , o bien su laplaciano,  $\nabla^2 \rho = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)\rho$ , es un concepto crucial en QTAIM.

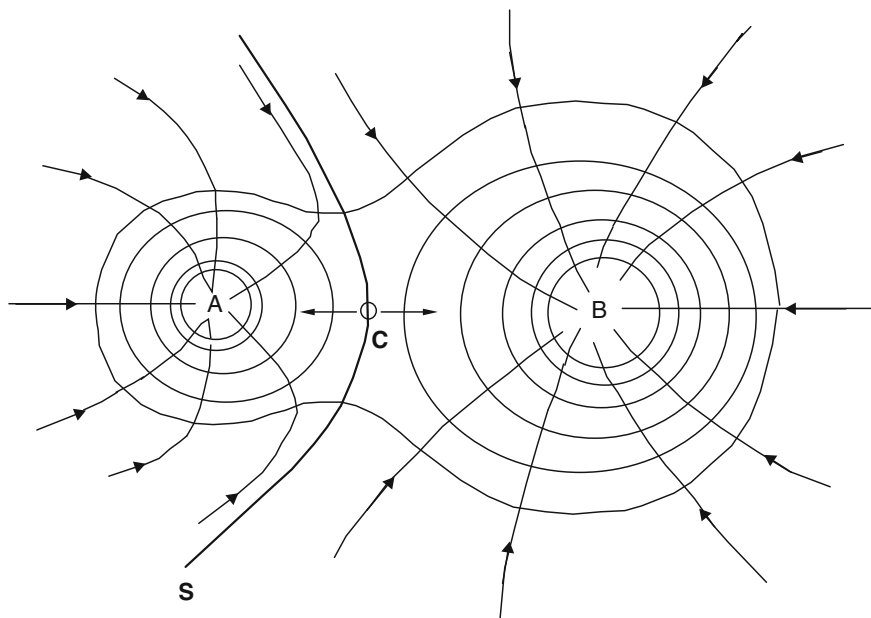
El trayecto que se traza de  $\min(\rho)$  (máximo de  $\rho$ ) desde un núcleo X hasta otro se le conoce como trayectoria de enlace (BP), o bien el enlace. Es análogo a la trayectoria mínima en energía que une un producto con un reactivo, *i.e.* las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC). Este enlace no necesariamente tiene que ser una línea recta, puede curvarse. El enlace pasa a través del BCP.



**Figura 3:** Líneas de contorno para  $\rho$ , en una molécula homonuclear diatómica  $X_2$ . Las líneas que se originan desde el infinito y que terminan en el núcleo, específicamente en el NCP y en el BCP en el punto **C** son las trayectorias del campo vectorial gradiente. Se originan desde **C** dos trayectorias hacia ambos núcleos, esto representa el BP. La línea **S** pasa por el BCP y no se cruza por ninguna trayectoria trazada.

Considerando la Figura 3 en donde se muestran las líneas de contorno de la densidad electrónica, que aumenta conforme nos acercamos al núcleo. Si es verdad que la molécula puede ser dividida en átomos, entonces la superficie **S** debe estar en medio de ambos núcleos, siendo esta línea internuclear normal a **S** y pasado por el BCP. Se define a la densidad electrónica como un *campo vectorial gradiente*, la totalidad de sus trayectorias que se originan en el infinito y se mueven hacia el trayecto de menor incremento en  $\rho$ . Como se observa en la Figura 3 solo dos trayectorias que se originan en el infinito no terminan en el núcleo, terminan en el BCP. Estas dos trayectorias definen la intersección **S**. Ninguna de estas trayectorias cruzan **S**, por lo que a esta superficie se le denomina *superficie de flujo nulo*. Esto es debido a que  $X_2$  es homonuclear. Si se tratara de una molécula heteronuclear, entonces la superficie de flujo nulo se vería curvada, generando una zona cóncava en una dirección y convexa en la otra. Se le conoce como *cuenco atómico* a la superficie de flujo nulo que conecta dos núcleos.





**Figura 4:** Se puede segmentar una molécula heteronuclear en átomos. **S** representa el corte a través de la superficie de flujo nulo definida por los átomos A y B de la molécula AB. Las líneas con flechas indican las trayectorias del campo vectorial de gradiente. **S** pasa por el punto **C** que es el BCP y éste no es interceptado por ninguna trayectoria.

En QTAIM, la carga de un átomo se calcula integrando la función de densidad electrónica  $\rho(x, y, z)$  por todo el volumen del cuenco atómico. La carga es la suma algebraica de las cargas electrónica y su carga nuclear (el número atómico del núcleo menos el número de electrones en el cuenco atómico). Se puede establecer un orden de enlace  $\rho_b$  en términos de la densidad electrónica sigue que el orden de enlace para dos átomos en particular es obtenido de una ecuación obtenida empíricamente al interpolar  $\rho_B$  con algunos órdenes de enlace A–B aceptados [99, pág. 97]

## Análisis de interacciones no covalentes (NCI)

El índice de interacciones no covalentes o NCI toma ideas de DFT y QTAIM. El índice NCI es la gradiente reducida  $s$  de la densidad (Ecuación (2.33)),

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{\nabla \rho}{\rho^{4/3}} \quad (2.33)$$

que dentro de la teoría de DFT, describe en qué grado el sistema difiere de un gas electrónico homogéneo. Una isosuperficie de  $s$  puede determinar el área espacial de esta interacción, mientras que el signo del segundo eigenvalor del Hessiano de la densidad,  $\text{sign}(\lambda_2)$ , determina si la interacción es atractiva o repulsiva. [97] NCI es capaz de revelar interacciones débiles, incluyendo dispersión de London, aún y cuando la densidad es derivada de un método que describe pobremente las fuerzas

de van der Waals. \* NCI asimismo es capaz de identificar interacciones covalentes, sin embargo para obtener una visión clara de las interacciones débiles y fuertes de un sistema, es recomendado usar una combinación de NCI con la *función de localización electrónica* (ELF).

## Orbitales de enlace natural (NBO)

Comúnmente, al tener una función de onda, ésta se expresa en aproximación a orbitales moleculares (MO) que esencialmente son representaciones altamente deslocalizadas adaptadas a la simetría de orbitales moleculares canónicos (CMO). [100] El objetivo de la teoría NBO es conectar el contenido numérico de una función de onda con conceptos fáciles de entender y familiares para los químicos. Como punto de partida se requiere de una función de onda de alta calidad o cuando menos una función de onda que sea suficiente buena como para capturar las propiedades físicas importantes de una molécula. Los algoritmos de NBO sirven para describir una función de onda tan precisamente como sea posible en una forma localizada, similar al concepto de enlaces de Lewis, empleando patrones de enlace híbridos numéricamente optimizados y obteniendo el error asociado, denominado *non-Lewis (NL) error*.

## Métodos de NBO

El análisis de NBO no hace suposiciones sobre la forma que tiene una función de onda de N electrones, inicia a partir de una forma *reducida* de la función de onda dada por el operador de densidad de un electrón  $\mathbf{I}$  [101, 102] *viz.*

$$\mathbf{I} = N \int |\Psi(1, 2, \dots, N)|^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N \quad (2.34)$$

Este operador puede ser utilizado en funciones de onda obtenidas variacionalmente, de forma perturbativa o por DFT. Los conceptos de enlace en NBO son *derivados de no impuestos sobre* la función de onda.

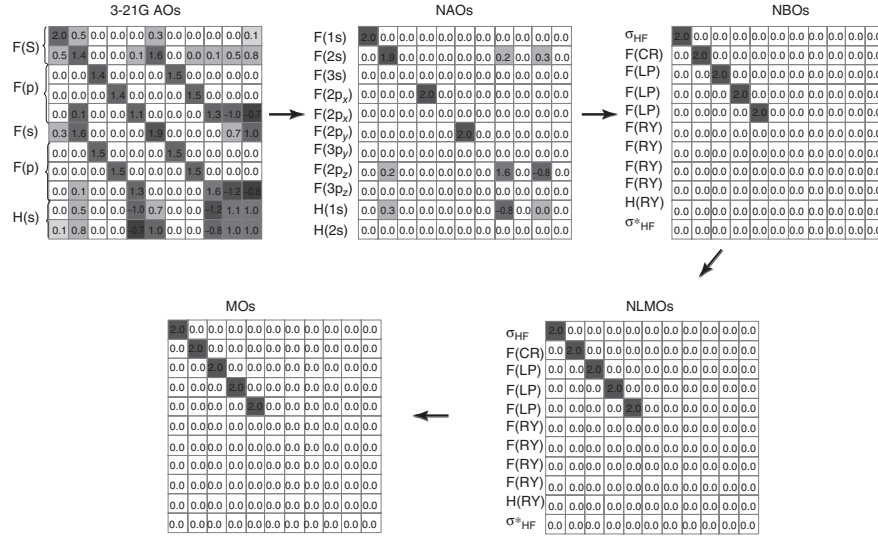
Como se observa en la Figura 5 un ejemplo de las sucesivas transformaciones «naturales» sobre la representación matricial de  $\mathbf{I}$ , empezando por funciones base de orbitales atómicos (AO) a orbitales atómicos naturales localizados (NAO), NBO, orbitales moleculares naturales localizados (NLMO), y CMO.

Se puede considerar la matriz de densidad molecular como una derivación de las contribuciones de bloques atómicos de los átomos individuales A, B. *viz.*

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_A + \mathbf{I}_B + \dots + (\text{Interacciones no-diagonales}) \quad (2.35)$$

---

\*Este enunciado, en DFT es aplicable solo para funcionales híbridos que no toman en cuenta la dispersión.



**Figura 5:** Las matrices de densidad de un electrón para la molécula HF resultantes de un análisis HF/3-21G. Los elementos están sombreados según su valor absoluto, el más oscuro siendo para la densidad de 2.0 y el más claro para una densidad de 0.0.

Donde el flúor  $\mathbf{I}_F$  tendría un bloque de  $9 \times 9$  y el hidrógeno uno de  $2 \times 2$  en 3-21G para AO (ver panel 1 Figura 5). Los orbitales que diagonalicen los bloques atómicos de cada simetría angular son NAO ( $\theta_k^{(A)}$ ,  $\theta_k^{(B)}$ , ...), satisfaciendo la ecuación de eigenvalor local

$$\mathbf{I}_A \theta_k^{(A)} = n_k^{(A)} \theta_k^{(A)} \quad (2.36)$$

Donde  $n_k^{(A)}$  es la ocupación (población) electrónica del orbital  $\theta_k^{(A)}$ . La matriz de densidad en base NAO (panel 2) tiene elementos  $n_k^{(A)}$  sobre la diagonal que inequívocamente describe las *configuraciones electrónicas naturales* (NEC) de cada átomo,

$$\text{NEC}^{(A)} = [\theta_1^{(A)}(n_1^{(A)})] [\theta_2^{(A)}(n_2^{(A)})] \dots \quad (2.37)$$

Las etiquetas en el lado derecho identifican los diferentes NAO en un lenguaje familiar, según la teoría de Bohr; dando la siguiente configuración atómica efectiva:

$$\text{NEC}^{(F)} = [1s^{2.00}] [2s^{1.92}] [2p_x^{2.00}] [2p_y^{2.00}] [2p_z^{1.58}] \quad (2.38)$$

$$\text{NEC}^{(H)} = [1s^{0.50}] \quad (2.39)$$

A excepción del «medio electrón» que falta en el H que parece haber sido «transferido» hacia la capa de valencia del F, el

NEC obtenido es bastante similar a lo esperado según la teoría de Bohr. En contraste, la distribución poblacional de funciones base comunes en AO no tienen relación alguna con conceptos básicos de valencia y de teoría de enlace.

En cierta forma, mediante la transformación de AO a NAO, se obtuvieron las ocupaciones correspondientes a un *análisis natural de población* (NPA) de las propiedades atómicas, incluyendo la carga natural y las energías de los orbitales unieletrónicos de cada átomo. Desde un punto de vista matemático, la gran ventaja de la transformación de AO a NAO es su estricta necesidad de conservar la ortogonalidad entre NAO, lo que asegura que estos orbitales pueden satisfacer ecuaciones de eigenvalores hermíticos como la Ecuación (2.36).

Al buscar los eigenorbitales de mayor ocupación correspondientes a cada bloque diatómico de la matriz de densidad, se obtienen los NBO óptimos, como se observa en el panel 3 en la Figura 5. Las etiquetas corresponden a la naturaleza de cada NBO:

**Cuadro 4:** Asignaturas de los NBO.

Siglas	Nombre en inglés	Nombre en español
CR	<i>Core orbital</i>	Orbital núcleo
LP	<i>Valence lone pair</i>	Par libre de valencia (No enlazante)
LV	<i>Lone vacancy</i>	Vacancia libre (orbital de valencia desocupado similar al borano)
RY	<i>Unoccupied Rydberg orbital</i>	Orbital de Rydberg desocupado
BD	<i>2-center bonding orbital</i>	Orbital de enlace ( $\sigma$ , $\pi$ , etc.)
BD*	<i>2-center antibonding orbital</i>	Orbital de antienlace ( $\sigma^*$ , $\pi^*$ , etc.)

### ***Localized property-optimized orbitals (LPO) y «Chemist's LPOs» (CLPO)***

Debido a que los algoritmos por los cuales se obtienen los NBO [103, págs. 1792-1811] pertenecen un software propietario, [104] se optó por utilizar el paquete de código abierto JANPA [105] para obtener orbitales localizados análogos a NBO, estos se denominan CLPO y su generación se describe en el artículo publicado por el equipo que creó JANPA (Nikolaienko y Bulavin (2018) [106]).

## Capítulo 3

# Materiales y métodos

### Metodología

#### Optimización geométrica

Se comenzó por plantear las coordenadas atómicas de las moléculas que se modelaron, después se optimizó la misma empleando un método semi-empírico como AM1 para reducir el tiempo de cómputo en niveles de teoría elevados. Ya que haya convergido la optimización de la(s) molécula(s), se procede a guardar las coordenadas cartesianas en un archivo XYZ (\*.xyz) o si se prefiere, como Z-Matrix (\*.zmat). La diferencia entre estos dos formatos es que las coordenadas en XYZ son cartesianas, mientras que en Z-Matrix son coordenadas redundantes internas con respecto a un átomo.

Para la búsqueda de conformeros se importa el archivo con las coordenadas cartesianas a un programa que nos permita buscar conformeros estructurales, *i.e.* Gabedit. Y se procede a buscar un número apropiado de conformeros empleando el algoritmo que se crea conveniente. En ocasiones es preferible mantener las distancias atómicas fijas debido a que pueden generarse acomodos estructurales muy incorrectos y esto daría como resultado un tiempo de computo elevado o incluso que no se encuentre una estructura optimizada tras exceder los ciclos de optimización establecidos.

Ya que haya terminado la búsqueda de conformeros, generar los archivos de entrada. En este caso, ya que se utilizó el programa ORCA. [107] Los argumentos utilizados para realizar las optimizaciones geométricas fueron:

---

Inicio del código

---

```
1      ! Opt NumFreq wB97X D4 PAL8
2      ! PrintBasis 3-21G
3      %output
```

```

4      print[p_mos] 1
5      end #output
6
7      * xyz 0 1
8      -- COORDENADAS CARTESIANAS --
9      *

```

---

Fin del código

---

El código anterior se escribe en ASCII y se guarda con el formato \*.inp. El argumento Opt indica al programa que la tarea es una optimización geométrica, NumFreq le indica a ORCA que compute el espectro IR e imprima los modos vibracionales, esto nos permitirá en un siguiente paso hacer el análisis vibracional. wB97X es el funcional con el que se hará la optimización, D4 «enciende» la corrección por dispersión empleando el algoritmo propuesto por Caldeweyher y col. (2020) [108], PAL8 indica que se trata de una tarea que se efectuará en paralelo (en ocho nodos distintos), este argumento requiere de un programa que permita dividir la tarea, como OpenMPI. ! PrintBasis 3-21G sirve para imprimir el conjunto de funciones base que en este caso es 3-21G. Y la línea 4 sirve para imprimir información sobre los orbitales moleculares. En la línea 7 se puede indicar xyz si se tienen las coordenadas atómicas en sistema cartesiano o int en caso de tener coordenadas internas. 0 Indica la carga del sistema y 1 la multiplicidad.

Una vez construidos los archivos de entrada de los conformeros a evaluar, se envía a ORCA para ser computados. Esto puede hacerse desde la terminal mediante el comando: \$ orca molecula1.inp >& molecula1.out & si es que el alias de ORCA está referenciado en .bashrc (en caso de usar BASH). Si el proceso incluye el argumento PALN entonces debe de llamarse a ORCA desde el directorio en que está instalado, no se puede usar el alias.

Una vez que haya finalizado la optimización se generó un archivo \*.out donde se encontrará toda la información solicitada. En caso de que la optimización geométrica se haya concluido exitosamente, aparecerá un mensaje que dice «HURRAY», si no, entonces puede haber un problema y al final del documento aparecerán las posibles razones.

Posteriormente se procede a verificar los modos vibracionales de los archivos de salida. En caso de que alguno(s) presenten modos negativos o imaginarios, se descartaran estas geometrías. Con las geometrías que no se descartaron, construir ahora una optimización con un conjunto de funciones base más amplio, por ejemplo:

---

Inicio del código

---

```

1      ! Opt NumFreq wB97X D4 PAL8
2      ! PrintBasis 6-31G
3      %output
4      print[p_mos] 1
5      end #output

```

```

6
7      * xyz 0 1
8      . . .
9      *

```

---

Fin del código

## Obtención de los CLPO

Se convirtieron las funciones de onda al formato MOLDEN obtenidas empleando el comando `orca_2mkl`. Posteriormente, se generaron los CLPO. Para producir los CLPO empleando JANPA, se requiere convertir el archivo `*.gbw` a `*.molden`. Esto es posible con el programa que incluye ORCA, `orca_2mkl` y posteriormente con `molden2molden` generar el archivo `*.emolden` necesario para obtener los CLPO. En JANPA se usa el siguiente comando: `$ janpa -i archivo.molden -CLPO_Molden-File CLPO.molden -NBO_Molden-File NBO.molden > archivo.log`

Cabe mencionar que al usar `molden2molden` es necesario especificar los parámetros `-fromorca3bf -orca3signs`.

Es importante usar la expresión `> archivo.log` puesto que esto guardará la salida de JANPA para poder evaluarlo posteriormente.

## Validación del método seleccionado

En la salida estándar de ORCA [107] se imprime la sección «INTERNAL COORDINATES (ANGSTROM)» después de cada ciclo de optimización. Esta representación de coordenadas atómicas se le conoce como coordenadas redundantes, internas o bien como matriz *Z*. Esta representación define la distancia que existe entre dos átomos, su ángulo de enlace y el ángulo de torsión con respecto a otro átomo, por lo que brindan mucha más información que las coordenadas cartesianas. Las coordenadas internas son entonces cotejables si el orden de los átomos es el mismo, por lo que se pueden comparar fácilmente si se canoniza el orden de las coordenadas internas y se exportan modificadas; esto es posible con la ayuda del software de código abierto OpenBabel. [109] Posteriormente, ya que se tengan las coordenadas internas de los datos cristalográficos y de la optimización *in silico*, se pueden obtener las diferencias en distancias interatómicas, ángulos de enlace y ángulos dihedrales, o bien, cualesquier parámetros estadísticos que se requieran. En el caso de esta investigación, se consideraron como factores decisivos el error absoluto ponderado (MUE) y el error relativo ponderado (MSE), [24] (ver Ecuaciones (3.1) y (3.2)).

$$\text{MUE(DFT)} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N |R_{ij}(\text{DFT}) - R_{ij}(\text{XRD})| \quad (3.1)$$

$$\text{MSE(DFT)} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (R_{ij}(\text{DFT}) - R_{ij}(\text{XRD})) \quad (3.2)$$

Habiendo obtenido el MUE y MSE se puede definir la validez si estos valores son bajos, el método es apropiado. Es común ver incertidumbres de entre  $-0.02$ – $0.12$  Å para MSE y  $0.10$ – $0.20$  Å para MUE. [24]

## **Estudio de interacciones no covalentes y de QTAIM**

Se empleó el software Multiwfn [110] para hacer el análisis QTAIM y NCI. De forma similar a la obtención de los CLPO, se requiere de un archivo molden, esto se logra usando el paquete `orca_2mkl`, el archivo obtenido se abre en multiwfn y se procede a hacer el análisis de interacciones no covalentes y de QTAIM. Para la visualización de los resultados se emplea VMD [111].

## **Generación de las figuras**

### **CLPO**

Se abre el archivo que define los CLPO generado anteriormente en Jmol y en la consola se puede especificar el orbital que se desea visualizar con el comando `MO #`. Posteriormente se puede renderizar usando POVRay.



## Capítulo 4

# Resultados y discusión

### Optimización geométrica

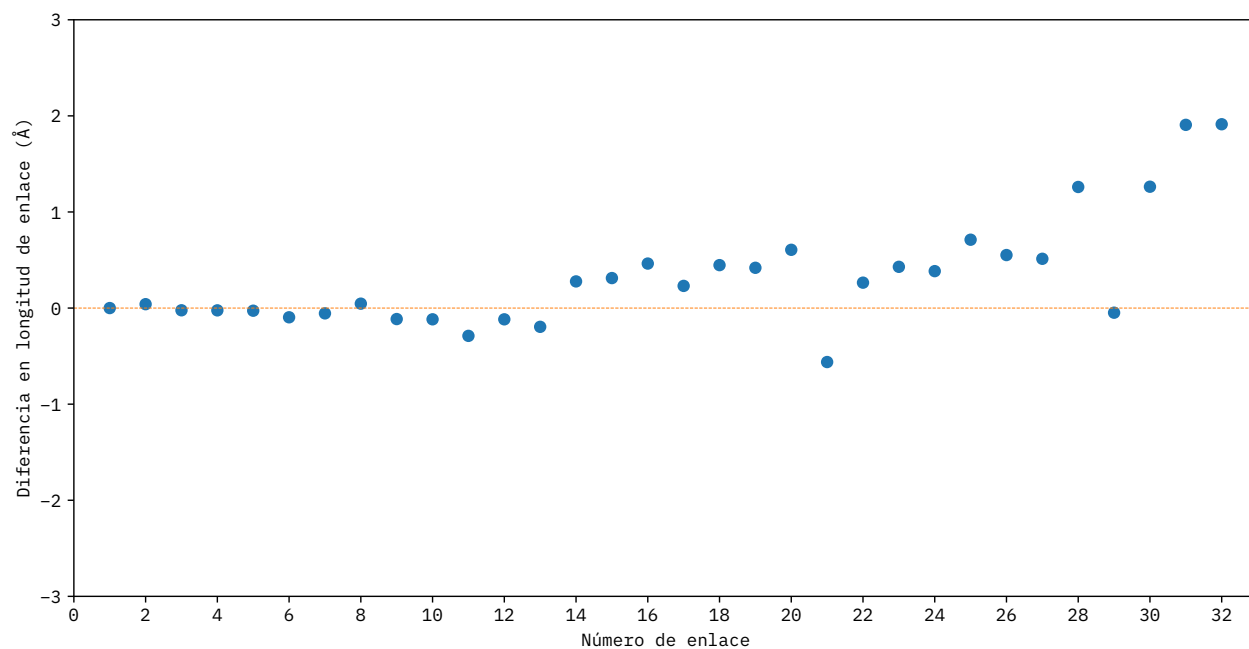
Se optimizó la estructura molecular del dímero de PET (BHET) en DFT/ $\omega$ -B97X-D4 partiendo de datos cristalográficos. La primera optimización geométrica se realizó usando un conjunto de funciones base (BS) pequeño, def2-SV(P), utilizado el BS auxiliar, def2/J y encendiendo la aproximación RIJCOSX. Se hizo un análisis vibracional y en caso de obtener modos vibracionales negativos o imaginarios, se re-optimizaron esas coordenadas atómicas empleando una convergencia más estricta. Ya que se obtuvo la estructura óptima en un BS bajo, se volvió a optimizar empleando un BS más amplio, def2-TZVP. Se repitió este proceso para las demás moléculas estudiadas. Todas deben de estar en el mismo nivel de teoría y empleando el mismo BS.

En la Cuadro 11 se muestran las diferentes energías de punto sencillo de los diversos conformeros estudiados. Se escogió el conformero con menor energía como el más estable.

### Validación del método

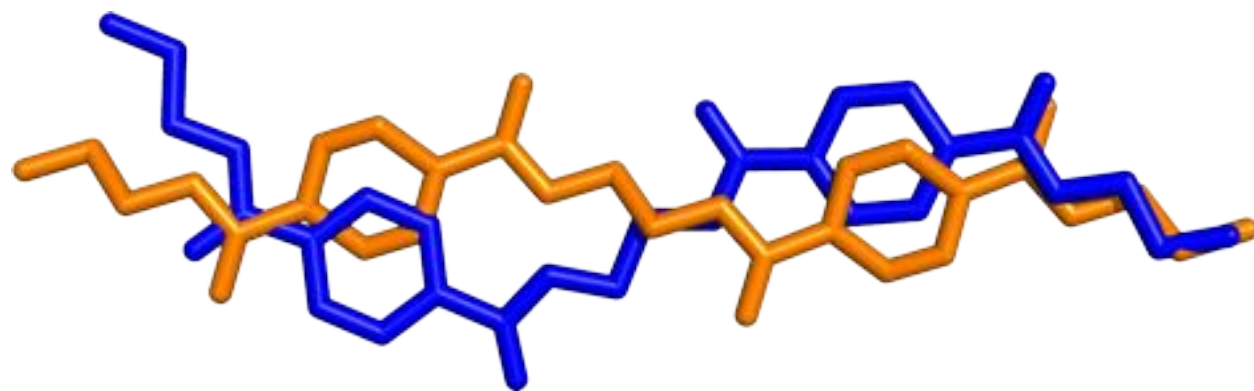
Se llevó a cabo la validación del método empleando la geometría óptima calculada para el DBHET, del cual se contaba con información cristalográfica. [112] Se tomó como referencia para la validación del método el conformero más estable. En la Figura 6 se describen las diferencias en longitud de enlace entre las moléculas optimizada en DFT- $\omega$ B97X-D4/def2-TZVP y las longitudes de enlace obtenidas por difracción de rayos X.

Como es apreciable en la Figura 6, las diferencias en longitudes de enlace no fluctúan demasiado. La diferencia en ángulos de torsión, especialmente la que ocurre en la zona media de la molécula es explicable con base en que ahí se ubica un enlace  $\sigma$ (C-C), el cual es rotatable. Con base en las Ecuaciones (3.1) y (3.2) con los datos de los Cuadros 8 y 9 se obtuvieron los siguientes



**Figura 6:** Gráfico de diferencias en distancias interatómicas, partiendo del O1, entre la estructura optimizada por DFT y datos cristalográficos usando polietilentereftalato extendido a dos celdas como referencia.<sup>112</sup>

resultados:



**Figura 7:** Superposición de la estructura obtenida por XRD contra la optimizada en  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVP. La estructura de color naranja es la obtenida por XRD y la azul es la obtenida en DFT. Las moléculas fueron reorientadas y centradas usando el algoritmo de Kabsch. [113, 114]

**Cuadro 5:** Resultados obtenidos de la validación.

Dato	Resultado
$\Delta \tilde{R}_{ij}$	0.324 034
RMSD	0.652 754
$MSE(R_{ij})$	0.426 088
$MAE(R_{ij})$	0.428 328
MUE	0.027 634
MSE	0.017 049

Se optó por usar como descriptores el MUE y MSE (Ecuaciones (3.1) y (3.2)) debido a que permiten observar las desviaciones sistemáticas entre las geometrías experimentales y teóricas *e.g.* sobre/infra-estimación de las longitudes interatómicas, que no son fácilmente obtenibles si se emplean coordenadas cartesianas. Cuando se estudian sistemas largos, las contribuciones que las distancias interatómicas lejanas del punto de referencia aportan al error (Ecuaciones (3.1) y (3.2)) son mayores, debido a esto, el error tiende a acrecentarse entre más alejado se encuentra el átomo observado al punto de referencia.

El MUE y MSE son considerablemente pequeños en comparación a otros trabajos realizados [24]. Con un error de 2.763%, se considera que el método empleado es adecuado para predecir las geometrías atómicas del DBHET en concordancia con datos cristalográficos.

## QTAIM y NCI

### DBHET·Zn(OAc)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O

#### Estudio de interacciones no covalentes

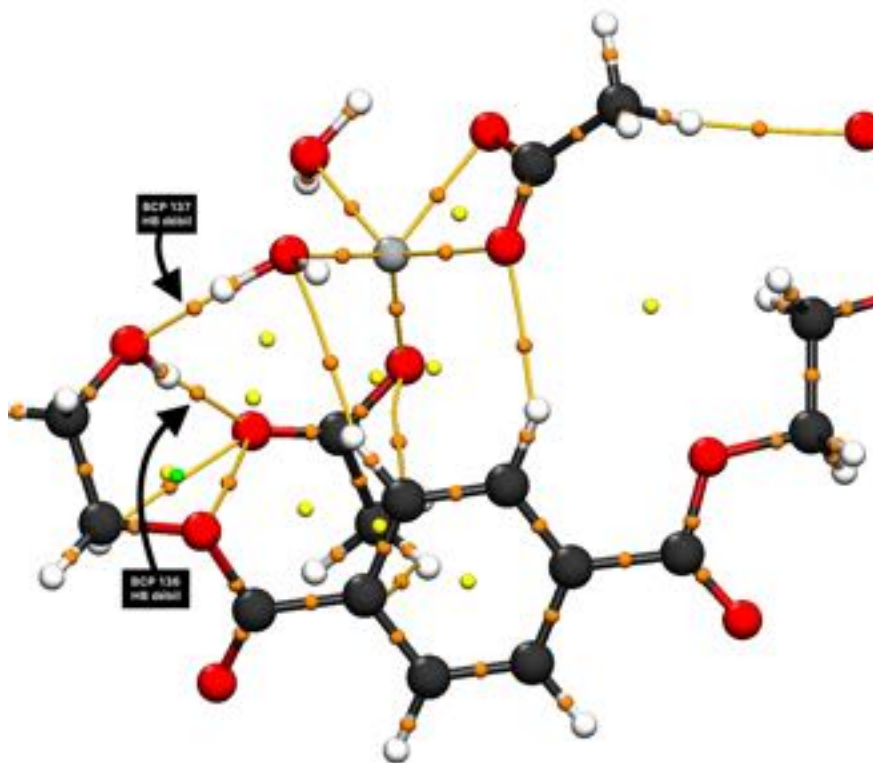
Se determinó que el confórmero más estable es el 1; como es apreciable en el Cuadro 11, este confórmero es el que menor energía tiene. Se identificaron diversos puentes de hidrógeno en este sistema tras conducir el estudio de interacciones no covalentes, como se describe en el Capítulo 3.

**Cuadro 6:** Resumen de las principales interacciones no covalentes en el sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub>. Se forman dos puentes de hidrógeno débiles entre los átomos H33-O62 y H74-O1.

Enlace	BCP	Tipo	$\rho$ [a.u.]	$\nabla^2(\rho)$ [a.u.]	$H(r)$ [a.u.]	$R_{ij}$ [Å]	Tipo de interacción	Representación
H33-O62	136	(3, -1)	0.005 887	0.164 664	0.001 278	1.67	Débil	Figura 8
H74-O1	137	(3, -1)	0.044 867	0.164 664	0.001 278	1.58	Débil	Figura 8

En caso de una interacción covalente, el Laplaciano es negativo. Para una interacción más débil, no covalente, el Laplaciano en el BCP es positivo [115], independientemente de que sea enlazante o no-enlazante.

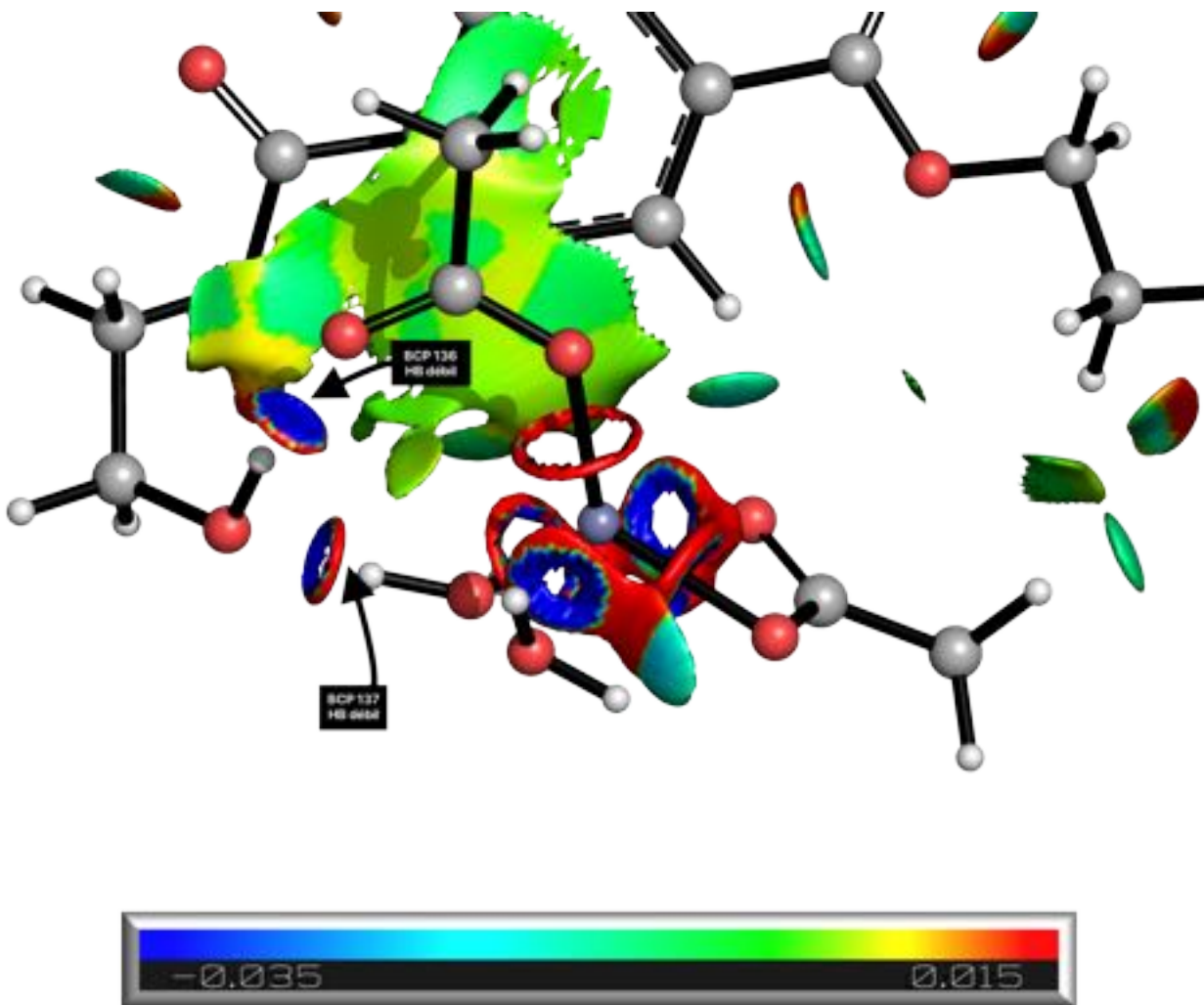
Las interacciones de enlace pueden ser identificadas si existe un signo negativo en  $\lambda_2$ .<sup>\*</sup> Por lo que podemos determinar que  $\text{sign}(\lambda_2)$  permite diferenciar interacciones enlazantes ( $\lambda_2 < 0$ ) de no enlazantes ( $\lambda_2 > 0$ ).



**Figura 8:** BCP 136:  $\rho = 0.005\,887$  u.a.,  $\nabla^2\rho = 0.164\,664$  u.a.;  
BCP 137:  $\rho = 0.044\,867$  u.a.,  $\nabla^2\rho = 0.164\,664$  u.a..

<sup>\*</sup>Recordando que usualmente el Laplaciano de la densidad se descompone en una suma de contribuciones pequeñas sobre los tres ejes principales de variación máxima. Estos componentes son los eigenvalores  $\lambda_i$  de la matriz Hessiana, tal que  $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ , ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ).

Como es apreciable, tanto la densidad de energía  $H(r)$ , como el Laplaciano de la misma son ambos positivos para los dos puntos críticos nucleares descritos en el Cuadro 6, esto describe la formación de puentes de hidrógeno débiles. [97, 116, 117]



**Figura 9:** Isosuperficie del gradiente de densidad reducida en el sistema  $\text{DBHET-Zn(OAc)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Isovalor =  $0.620 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ). La escala debajo de la figura es la función  $\text{sign}(\lambda_2)$ . Ésta determina qué tan atractiva o repulsiva es la interacción mostrada en la isosuperficie del gradiente reducida; entre menor sea, más atractiva es la interacción. El esquema de coloración de los átomos es el estándar. [118]

En la Figura 9, gran parte de las interacciones no covalentes en el sistema  $\text{DBHET-Zn(OAc)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  son ligeramente repulsivas, sin embargo se presentan fuerzas atractivas, como los puentes de hidrógeno débiles que se forman, los BCP 136 y 137 (ver Cuadro 6). El BCP 136, es más fuerte que el 137 debido a que tiene una densidad menor. El BCP 137 es atribuible a un puente de hidrógeno formado entre una de las aguas de cristalización del  $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , por otra parte, el enlace de hidrógeno formado en el BCP 137 es sobre el carbonilo del grupo acetato del  $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  y el hidrógeno hidroxílico terminal del DBHET. En una matriz acuosa la interacción del BCP 136 desaparecía pero la del BCP 137 no.

Se muestran los gráficos del estudio de interacciones no covalentes en las Figuras 15 a 22

## DBHET-ABEN

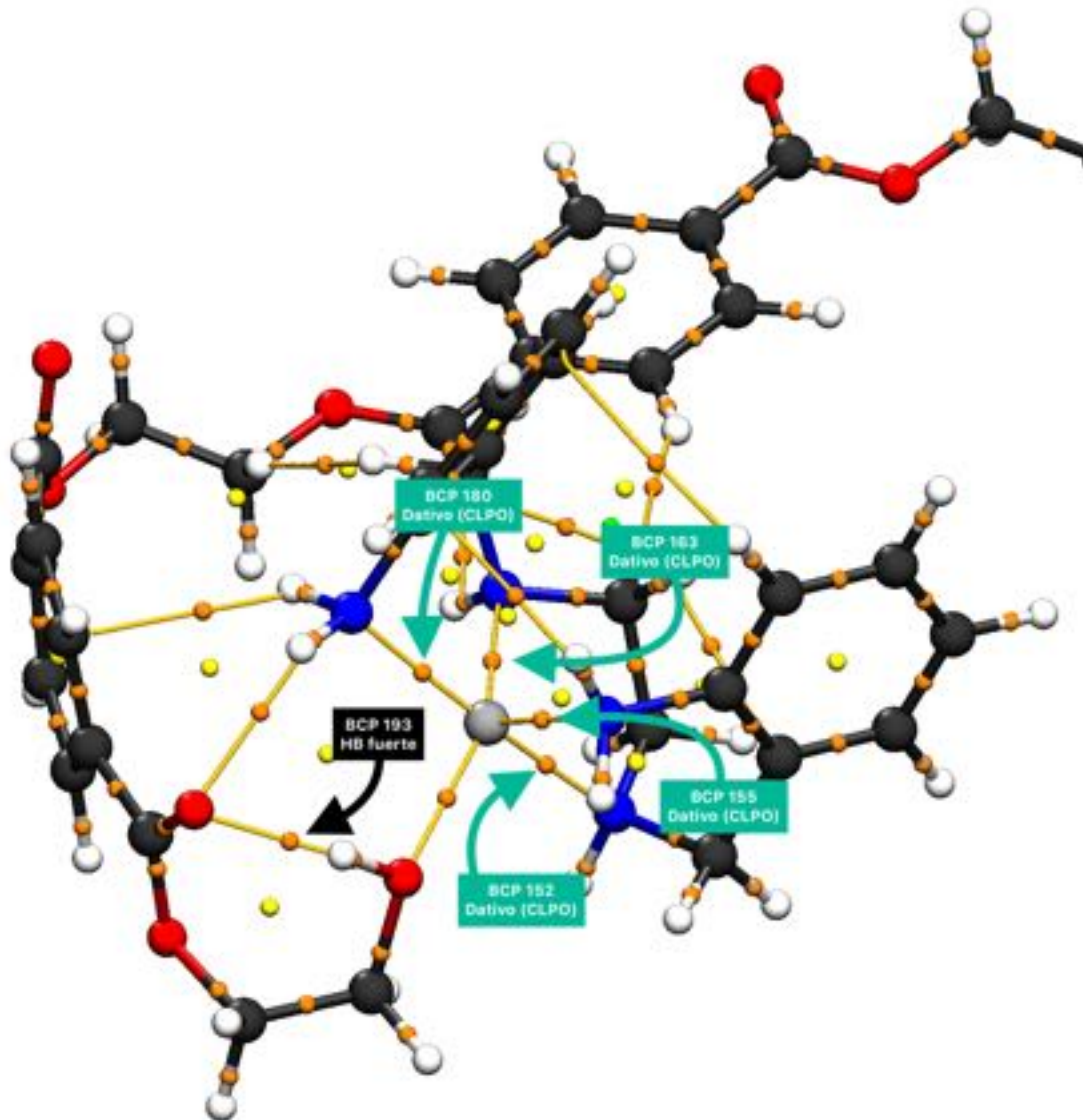
### Estudio de interacciones no covalentes

Tras la optimización geométrica del ABEN, se elaboró una optimización junto con el DBHET previamente optimizado. Se determinaron los siguientes puntos críticos tras el NCI.

En comparación con el sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, en este sistema no se presentan interacciones débiles intramoleculares, al contrario, el análisis QTAIM indica la formación de interacciones fuertes entre el átomo de zinc y los nitrógenos en el compuesto ABEN, y una interacción fuerte entre el zinc y el oxígeno hidroxílico del compuesto DBHET. (Ver Cuadro 7)

**Cuadro 7:** Comparación entre RDG y CLPO de las interacciones atómicas de los átomos unidos al Zn en el sistema DBHET-ABEN.

Enlace	BCP	Tipo	$\rho$ [a.u.]	$\nabla^2(\rho)$ [a.u.]	$H(r)$ [a.u.]	$R_{ij}$ [Å]	Tipo de interacción	Enlace según CLPO
N67-Zn97	180	(3, -1)	0.280 802	-1.082 945	-0.304 978	3.08	Fuerte	Dativo
N58-Zn97	152	(3, -1)	0.279 490	-1.073 795	-0.302 335	3.18	Fuerte	Dativo
N74-Zn97	155	(3, -1)	0.280 348	-1.098 352	-0.306 169	3.08	Fuerte	Dativo
N57-Zn97	163	(3, -1)	0.308 744	-0.785 123	-0.295 050	4.11	Fuerte	Dativo
O1-Zn97	173	(3, -1)	0.254 387	-0.605 873	-0.207 268	2.13	Fuerte	Dativo
H31-O24	193	(3,-1)	0.326 123	-1.582 391	-0.437 951	1.78	Fuerte	NA

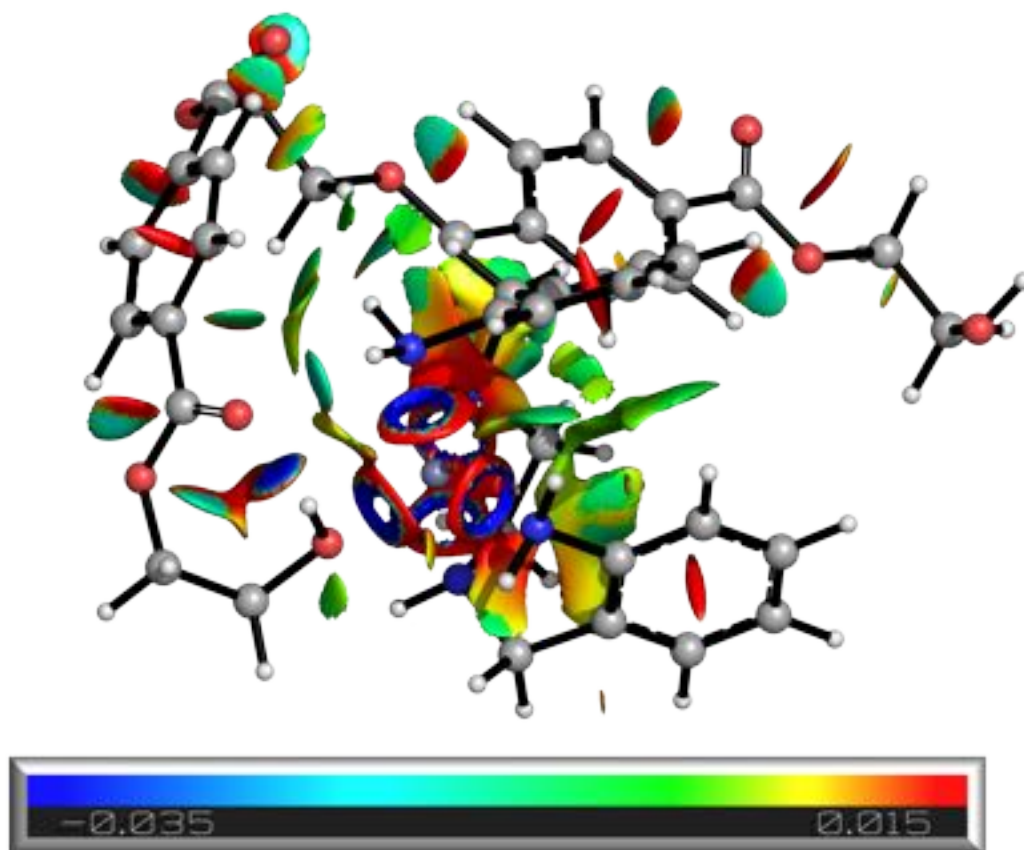


**Figura 10:** BCP 152, 155, 163 y 180: Son enlaces dativos según CLPO.

BCP 193:  $H(r) = -0.437\,951$  u.a.,  $\nabla^2\rho = 0.164\,664$  u.a.;

BCP 137:  $\rho = 0.044\,867$  u.a.,  $\nabla^2\rho = -1.582\,391$  u.a.

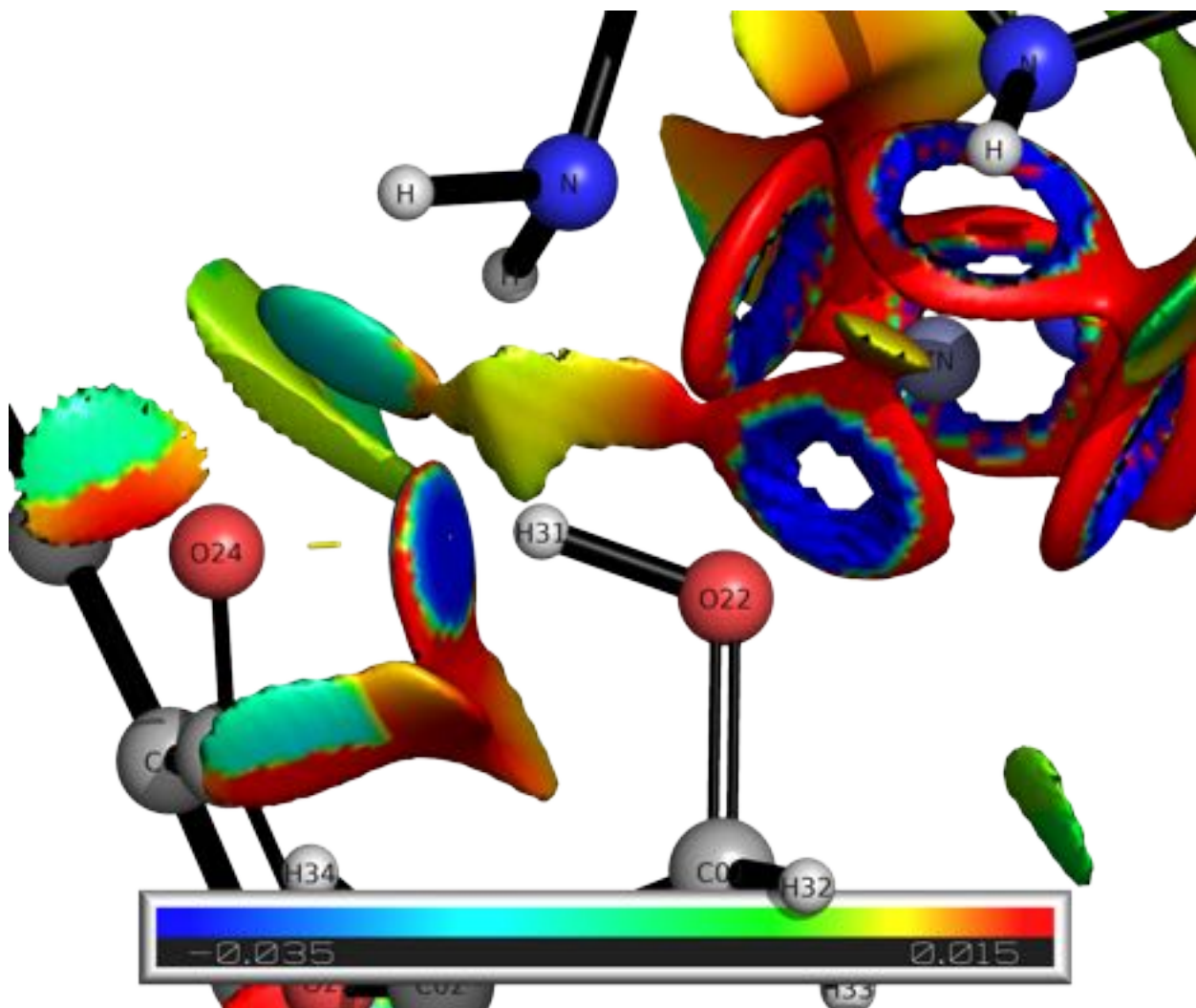
En la Figura 11 se muestra la isosuperficie del gradiente de densidad reducida del conformero del sistema DBHET-ABEN más estable.



**Figura 11:** Isosuperficie del gradiente de densidad reducida en el sistema DBHET-ABEN (Isovalor =  $0.620 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ). El esquema de coloración de los átomos es el estándar. [118]

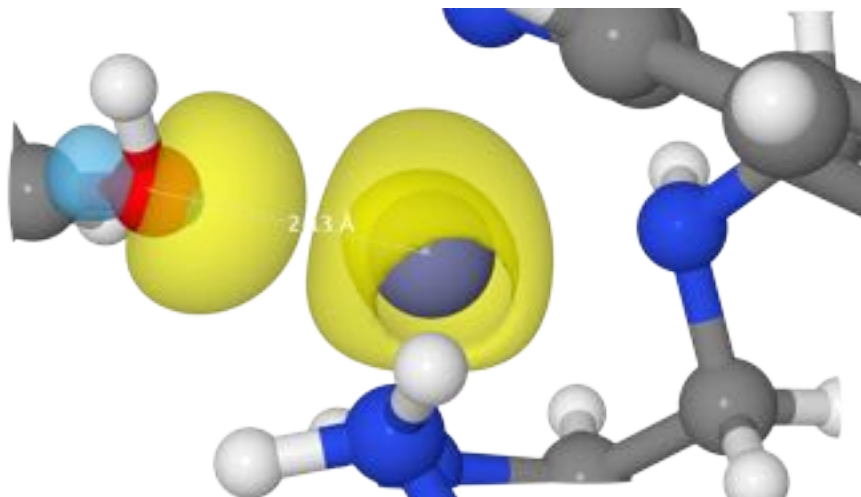
A diferencia del compuesto  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , en el sistema DBHET-ABEN existen interacciones intramoleculares mucho más fuertes. Se forma un puente de hidrógeno fuerte intramolecular entre el átomo O24 y H31 del DBHET (ver Figura 12).



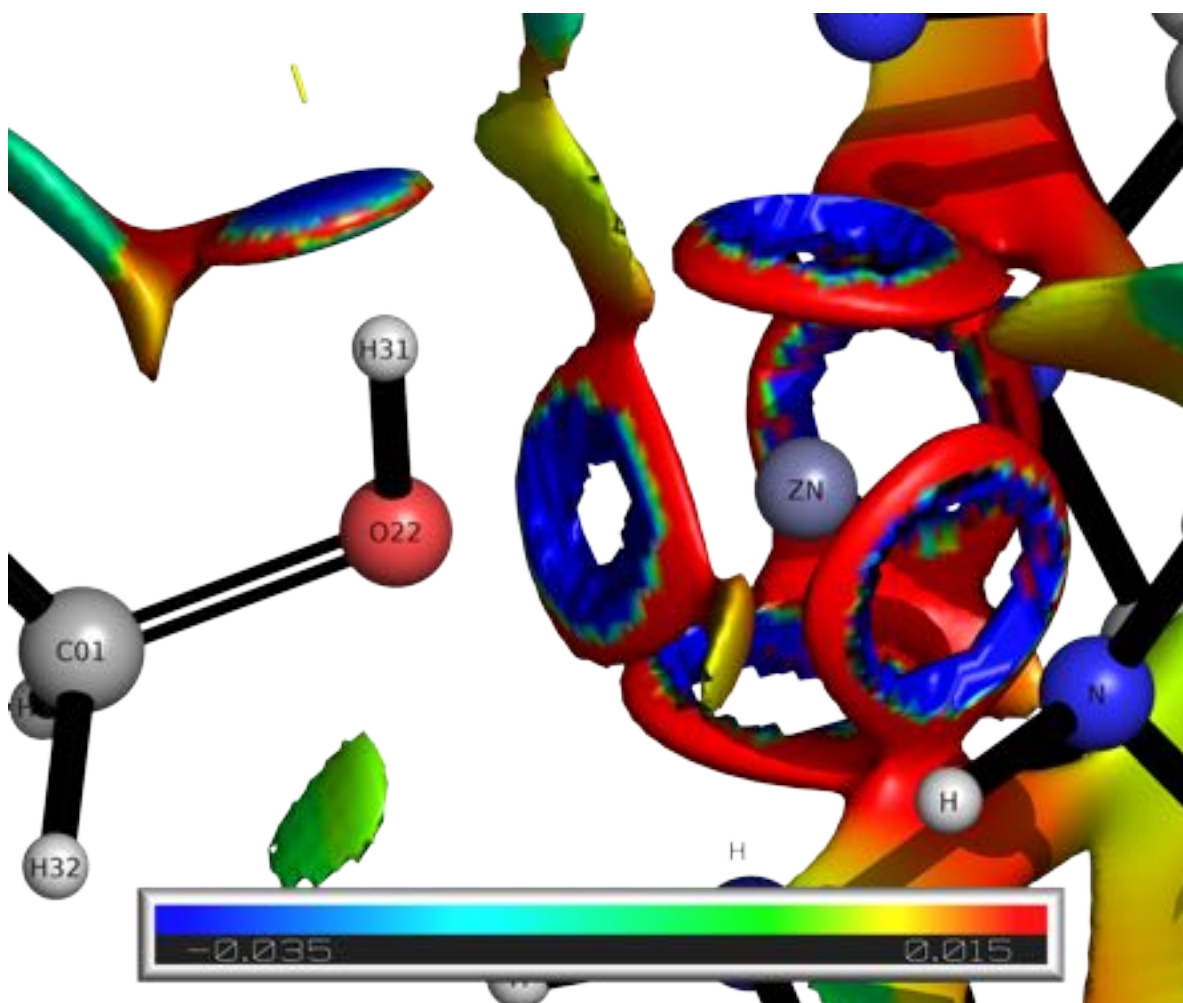


**Figura 12:** Puente de hidrógeno en el sistema DBHET-ABEN entre los átomos H31 y O24. (Isovalor =  $0.010 \text{ e}^- / \text{\AA}^3$ ).

También se observa la formación de un enlace dativo entre el átomo de Zn del ABEN y el O22 del DBHET (BCP 173). En la Figura 13 se puede ver en una forma más descriptiva la transferencia de carga que existe entre el par electrónico libre del oxígeno y el orbital de Rydberg del zinc (ver Figuras 13 y 14).



**Figura 13:** Transferencia de carga entre el par libre O1(LP) [CLPO 9] y el orbital de Rydberg del Zn97(RY) [CLPO 950]. (Isovalor =  $0.010 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ).



**Figura 14:** Enlace formado entre el Zn y O22 en el sistema DBHET-ABEN. (Isovalor =  $0.010 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ).

## Capítulo 5

# Conclusiones

Se confirmó la validez del funcional híbrido  $\omega$ B97X-D4 con el propósito de optimizar las geometrías moleculares de BHET y diversos compuestos basados en zinc con el objetivo de investigar las interacciones no covalentes.

El análisis efectuado en este trabajo corrobora la hipótesis planteada, ya que según los resultados de los estudios topológicos sobre el sistema DBHET-ABEN en comparación de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  indican una interacción intermolecular más fuerte.

Aunque el mecanismo completo de la glicólisis de PET catalizada por ABEN no puede ser descrito, los cálculos descartan la interacción directa del zinc con el oxígeno carbonílico, como se esperaba.

## Apéndice A

### Datos de la validación del método

**Cuadro 8:** Coordenadas internas de la estructura de PET extendida a dos unidades [Å].

Átomo	A	B	C	Longitud de enlace [Å] ( $\overline{AB}$ )	Ángulo de enlace [°] ( $\angle ABC$ )	Ángulo de torsión [°] ( $\tau ABCA_{i-1}$ )
O	0	0	0	0	0	0
C	1	0	0	1.445 645	0	0
C	2	1	0	1.470 902	104.870 317	0
O	3	2	1	1.445 645	104.869 975	179.999 793
C	4	3	2	1.351 152	114.402 701	158.713 891
C	5	4	3	1.479 470	110.059 458	181.752 601
O	5	4	3	1.259 728	121.882 125	350.874 651
C	6	5	4	1.515 856	122.545 930	159.464 628
C	6	5	4	1.330 956	125.630 712	349.473 817
C	8	6	5	1.228 184	121.405 134	163.127 153
C	9	6	5	1.228 184	121.972 923	196.715 189
C	10	8	6	1.330 957	121.973 153	28.340 323
C	12	10	8	1.479 470	125.630 771	163.284 729
O	13	12	10	1.351 154	110.059 718	10.526 573
O	13	12	10	1.259 731	127.023 008	178.948 833
C	14	13	12	1.445 645	114.403 341	178.247 434
C	16	14	13	1.470 894	104.870 393	201.286 711
O	17	16	14	1.445 645	104.870 393	180.000 000
C	18	17	16	1.351 139	114.402 952	158.713 467
C	19	18	17	1.479 477	110.059 759	181.752 370
O	19	18	17	1.259 732	121.882 891	350.874 952
C	20	19	18	1.515 856	122.546 279	159.464 685
C	20	19	18	1.330 965	125.630 080	349.474 252
C	22	20	19	1.228 184	121.405 134	163.127 518
C	23	20	19	1.228 184	121.972 696	196.714 847
C	24	22	20	1.330 966	121.972 926	28.340 250
C	26	24	22	1.479 470	125.630 149	163.284 778
O	27	26	24	1.351 140	110.059 965	10.526 392
O	27	26	24	1.259 739	127.022 363	178.948 850
C	28	27	26	1.445 645	114.403 201	178.247 350
C	30	28	27	1.470 899	104.870 672	201.287 112
O	31	30	28	1.445 645	104.870 672	180.000 001

**Cuadro 9:** Coordenadas internas de la estructura de PET obtenida por DFT extendida a dos unidades.

Átomo	A	B	C	Longitud de enlace [Å] ( $\overline{AB}$ )	Ángulo de enlace [°] ( $\angle ABC$ )	Ángulo de torsión [°] ( $\tau ABCA_{i-1}$ )
O	0	0	0	0	0	0
C	1	0	0	1.405 245	0	0
C	2	1	0	1.511 563	106.305 160	0
O	3	2	1	1.427 864	108.619 816	181.916 912
C	4	3	2	1.337 495	114.578 584	178.471 710
C	5	4	3	1.495 567	114.118 506	182.050 447
O	5	4	3	1.203 877	123.168 394	1.355 402
C	6	5	4	1.397 464	123.748 656	3.387 226
C	6	5	4	1.396 856	115.962 815	181.824 698
C	8	6	5	1.393 167	119.812 714	177.703 436
C	9	6	5	1.384 345	119.921 122	181.925 365
C	10	8	6	1.397 223	119.708 952	0.437 755
C	12	10	8	1.492 963	123.547 233	180.284 991
O	13	12	10	1.343 439	114.183 680	1.380 588
O	13	12	10	1.204 406	123.356 566	181.015 073
C	14	13	12	1.419 871	113.345 321	178.766 344
C	16	14	13	1.515 517	111.540 538	181.853 942
O	17	16	14	1.418 131	101.384 599	173.356 425
C	18	17	16	1.336 783	122.366 151	170.470 804
C	19	18	17	1.498 412	109.653 540	184.338 137
O	19	18	17	1.201 398	124.353 162	4.238 759
C	20	19	18	1.395 754	119.590 896	186.190 058
C	20	19	18	1.398 856	120.351 668	6.520 006
C	22	20	19	1.392 851	119.836 155	179.961 398
C	23	20	19	1.384 821	120.123 710	179.650 146
C	25	23	20	1.395 116	119.952 512	0.446 135
C	26	25	23	1.494 259	116.284 086	180.214 448
O	27	26	25	1.336 533	113.635 842	181.143 535
O	27	26	25	1.204 821	123.532 597	1.589 332
C	28	27	26	1.424 413	114.529 280	183.689 242
C	30	28	27	1.515 420	109.041 572	181.843 045
O	31	30	28	1.403 290	109.994 869	185.181 397

**Cuadro 10:** Diferencias en distancias interatómicas. El átomo de referencia es O1.

$A_i$	$i$	$R_{ij}(\text{XRD}) [\text{\AA}]$	$R_{ij}(\text{DFT}) [\text{\AA}]$	$\Delta R_{ij} [\text{\AA}]$
O	1	0	0	0
C	2	1.4456	1.4052	0.0404
C	3	2.3119	2.3350	-0.0231
O	4	3.5645	3.5884	-0.0239
C	5	4.6304	4.6579	-0.0275
C	6	5.8567	5.9527	-0.0960
O	7	4.7876	4.8428	-0.0552
C	8	7.1533	7.1075	0.0458
C	9	6.1761	6.2905	-0.1144
C	10	8.2259	8.3429	-0.1170
C	11	7.3777	7.6670	-0.2893
C	12	8.4724	8.5896	-0.1172
C	13	9.8615	10.0567	-0.1952
O	14	10.7500	10.4726	0.2774
O	15	15.1054	14.7933	0.3121
C	16	12.9514	12.4883	0.4631
C	17	12.1214	11.8907	0.2307
O	18	14.2960	13.8492	0.4468
C	19	15.2725	14.8534	0.4191
C	20	16.8873	16.2810	0.6063
O	21	10.3533	10.9150	-0.5617
C	22	17.8287	17.5643	0.2644
C	23	16.5873	16.1581	0.4292
C	24	18.9469	18.5626	0.3843
C	25	18.0581	17.3468	0.7113
C	26	19.2173	18.6656	0.5517
C	27	20.5863	20.0735	0.5128
O	28	21.5000	20.2399	1.2601
O	29	20.9832	21.0314	-0.0482
C	30	22.8668	21.6040	1.2628
C	31	23.6909	21.7843	1.9066
O	32	25.0434	23.1305	1.9129

## Apéndice B

# Datos del análisis de QTAIM

### Intermediario $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -DBHET (confórmero más estable)

BCP 136

```
1  ----- CP 136, Type (3,-1) -----
2  Position (Bohr): 6.86550835520508 19.26424546930726 10.90854493677937
3  Density of all electrons: 0.5887149095E-02
4  Density of Alpha electrons: 0.2943574547E-02
5  Density of Beta electrons: 0.2943574547E-02
6  Spin density of electrons: 0.0000000000E+00
7  Lagrangian kinetic energy G(r): 0.4054465086E-02
8  G(r) in X,Y,Z: 0.1389951526E-02 0.2201175819E-02 0.4633377418E-03
9  Hamiltonian kinetic energy K(r): -0.1029446565E-02
10 Potential energy density V(r): -0.3025018521E-02
11 Energy density E(r) or H(r): 0.1029446565E-02
12 Laplacian of electron density: 0.2033564661E-01
13 Electron localization function (ELF): 0.1805378220E-01
14 Localized orbital locator (LOL): 0.1196627937E+00
15 Local information entropy: 0.1868476004E-03
16 Reduced density gradient (RDG): 0.2838434739E-14
17 Reduced density gradient with promolecular approximation: 0.2059068485E+00
18 Sign(lambda2)*rho: -0.5887149095E-02
19 Sign(lambda2)*rho with promolecular approximation: -0.1046697843E-01
20 Corr. hole for alpha, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : -0.1308043401E-04
21 Source function, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : -0.6981726888E-04
22 Wavefunction value for orbital 1 : 0.1068089330E-04
23 Average local ionization energy (ALIE): 0.5322983007E+00
24 Delta_g (under promolecular approximation): 0.1332928944E-01
25 Delta_g (under Hirshfeld partition): 0.1102374522E-01
26 User-defined real space function: 0.1000000000E+01
27 ESP from nuclear charges: 0.4515050666E+02
28
29 Note: Below information are for electron density
30
31 Components of gradient in x/y/z are:
32 -0.1062518129E-16 -0.1355252716E-16 0.6179952383E-17
33 Norm of gradient is: 0.1829637344E-16
34
35 Components of Laplacian in x/y/z are:
36 0.7621869918E-02 0.1437182167E-01 -0.1658044985E-02
```

```

37 Total: 0.2033564661E-01
38
39 Hessian matrix:
40 0.7621869918E-02 0.1124893199E-01 -0.2852647983E-02
41 0.1124893199E-01 0.1437182167E-01 -0.4398838733E-02
42 -0.2852647983E-02 -0.4398838733E-02 -0.1658044985E-02
43 Eigenvalues of Hessian: -0.2786112982E-02 -0.6941736703E-03 0.2381593326E-01
44 Eigenvectors(columns) of Hessian:
45 -0.9972833748E-02 0.8127740584E+00 -0.5824936674E+00
46 0.2544596152E+00 -0.5612832640E+00 -0.7875350162E+00
47 0.9670319782E+00 0.1560750703E+00 0.2012205895E+00
48 Determinant of Hessian: 0.4606111700E-07
49 Ellipticity of electron density: 3.013568
50 eta index: 0.116985

```

### BCP 137

```

1 ----- CP 137, Type (3,-1) -----
2 Position (Bohr): 3.26384401236664 18.70079928985302 7.08736628136091
3 Density of all electrons: 0.4486708132E-01
4 Density of Alpha electrons: 0.2243354066E-01
5 Density of Beta electrons: 0.2243354066E-01
6 Spin density of electrons: 0.0000000000E+00
7 Lagrangian kinetic energy G(r): 0.3988784814E-01
8 G(r) in X,Y,Z: 0.2933500287E-02 0.2467436867E-02 0.3448691099E-01
9 Hamiltonian kinetic energy K(r): -0.1278133285E-02
10 Potential energy density V(r): -0.3860971486E-01
11 Energy density E(r) or H(r): 0.1278133285E-02
12 Laplacian of electron density: 0.1646639257E+00
13 Electron localization function (ELF): 0.1425235115E+00
14 Localized orbital locator (LOL): 0.2896688863E+00
15 Local information entropy: 0.1160642626E-02
16 Reduced density gradient (RDG): 0.1421822593E-14
17 Reduced density gradient with promolecular approximation: 0.3289066382E+00
18 Sign(lambda2)*rho: -0.4486708132E-01
19 Sign(lambda2)*rho with promolecular approximation: -0.5676857918E-01
20 Corr. hole for alpha, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : -0.2249919877E-04
21 Source function, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : -0.6466620372E-03
22 Wavefunction value for orbital 1 : -0.3320078653E-06
23 Average local ionization energy (ALIE): 0.6575576850E+00
24 Delta_g (under promolecular approximation): 0.9095954016E-01
25 Delta_g (under Hirshfeld partition): 0.8668344931E-01
26 User-defined real space function: 0.1000000000E+01
27 ESP from nuclear charges: 0.4108095476E+02
28
29 Note: Below information are for electron density
30
31 Components of gradient in x/y/z are:
32 0.1387778781E-16 0.7480994990E-16 -0.1136243877E-15
33 Norm of gradient is: 0.1367465651E-15
34
35 Components of Laplacian in x/y/z are:
36 -0.6808868326E-01 -0.7238074632E-01 0.3051333553E+00
37 Total: 0.1646639257E+00
38
39 Hessian matrix:
40 -0.6808868326E-01 0.2083308647E-03 -0.3985681185E-01
41 0.2083308647E-03 -0.7238074632E-01 -0.1984717294E-02

```



```

42 -0.3985681185E-01 -0.1984717294E-02 0.3051333553E+00
43 Eigenvalues of Hessian: -0.7239119566E-01 -0.7229755710E-01 0.3093526785E+00
44 Eigenvectors(columns) of Hessian:
45 -0.1271568704E-01 0.9943893502E+00 -0.1050149108E+00
46 -0.9998973764E+00 -0.1333820617E-01 -0.5227715307E-02
47 -0.6599094957E-02 0.1049376598E+00 0.9944569068E+00
48 Determinant of Hessian: 0.1619061155E-02
49 Ellipticity of electron density: 0.001295
50 eta index: 0.234009

```

## Intermediario DBHET-ABEN (confórmero más estable)

### BCP 152

```

1 ----- CP 152, Type (3,-1) -----
2 Position (Bohr): 4.01348347670008 13.33099809137225 18.82932117256553
3 Density of all electrons: 0.2794896337E+00
4 Density of Alpha electrons: 0.1397448169E+00
5 Density of Beta electrons: 0.1397448169E+00
6 Spin density of electrons: 0.0000000000E+00
7 Lagrangian kinetic energy G(r): 0.3388638700E-01
8 G(r) in X,Y,Z: 0.1490881209E-01 0.1516171490E-01 0.3815860012E-02
9 Hamiltonian kinetic energy K(r): 0.3023351504E+00
10 Potential energy density V(r): -0.3362215374E+00
11 Energy density E(r) or H(r): -0.3023351504E+00
12 Laplacian of electron density: -0.1073795054E+01
13 Electron localization function (ELF): 0.9903306448E+00
14 Localized orbital locator (LOL): 0.9100981299E+00
15 Local information entropy: 0.4991121255E-02
16 Reduced density gradient (RDG): 0.1000000000E+03
17 Reduced density gradient with promolecular approximation: 0.1000000000E+03
18 Sign(lambda2)*rho: -0.2794896337E+00
19 Sign(lambda2)*rho with promolecular approximation: -0.1785008439E+00
20 Corr. hole for alpha, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : -0.1832029308E-04
21 Source function, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : 0.3649017286E-02
22 Wavefunction value for orbital 1 : -0.1832074729E-05
23 Average local ionization energy (ALIE): 0.7849708796E+00
24 Delta_g: 0.2947219901E+00
25 User-defined real space function: 0.1000000000E+01
26 ESP from nuclear charges: 0.3980374747E+02
27
28 Note: Below information are for electron density
29
30 Components of gradient in x/y/z are:
31 -0.2267833296E-15 0.1488308664E-15 -0.7382611491E-16
32 Norm of gradient is: 0.2811255958E-15
33
34 Components of Laplacian in x/y/z are:
35 -0.6261626519E+00 -0.6419026638E+00 0.1942702619E+00
36 Total: -0.1073795054E+01
37
38 Hessian matrix:
39 -0.6261626519E+00 0.7149415018E-01 -0.2699691414E+00
40 0.7149415018E-01 -0.6419026638E+00 -0.2313712456E+00
41 -0.2699691414E+00 -0.2313712456E+00 0.1942702619E+00
42 Eigenvalues of Hessian: -0.7077405220E+00 -0.7012066908E+00 0.3351521590E+00

```

```

43 Eigenvectors(columns) of Hessian:
44 0.9268625846E+00 0.2511939050E+00 -0.2789755749E+00
45 -0.3206915199E+00 0.9161250549E+00 -0.2405656517E+00
46 0.1951478884E+00 0.3124364028E+00 0.9296777914E+00
47 Determinant of Hessian: 0.1663267627E+00
48 Ellipticity of electron density: 0.009318
49 eta index: 2.111699

```

## BCP 173

```

1 ----- CP 173, Type (3,-) -----
2 Position (Bohr): 9.00708934996188 13.68154194428862 13.96142516456849
3 Density of all electrons: 0.2543868614E+00
4 Density of Alpha electrons: 0.1271934307E+00
5 Density of Beta electrons: 0.1271934307E+00
6 Spin density of electrons: 0.0000000000E+00
7 Lagrangian kinetic energy G(r): 0.5579995434E-01
8 G(r) in X,Y,Z: 0.6633179402E-02 0.2653324558E-01 0.2263352935E-01
9 Hamiltonian kinetic energy K(r): 0.2072682014E+00
10 Potential energy density V(r): -0.2630681558E+00
11 Energy density E(r) or H(r): -0.2072682014E+00
12 Laplacian of electron density: -0.6058729883E+00
13 Electron localization function (ELF): 0.9650443144E+00
14 Localized orbital locator (LOL): 0.8401340270E+00
15 Local information entropy: 0.4601513073E-02
16 Reduced density gradient (RDG): 0.1000000000E+03
17 Reduced density gradient with promolecular approximation: 0.1000000000E+03
18 Sign(lambda2)*rho: -0.2543868614E+00
19 Sign(lambda2)*rho with promolecular approximation: -0.1802784656E+00
20 Corr. hole for alpha, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : -0.4532086749E-04
21 Source function, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : 0.2240122051E-02
22 Wavefunction value for orbital 1 : -0.5193234228E-05
23 Average local ionization energy (ALIE): 0.8540407399E+00
24 Delta_g: 0.3328941429E+00
25 User-defined real space function: 0.1000000000E+01
26 ESP from nuclear charges: 0.5469362669E+02
27
28 Note: Below information are for electron density
29
30 Components of gradient in x/y/z are:
31 0.3073139315E-15 -0.3996631569E-15 0.1559037273E-16
32 Norm of gradient is: 0.5043962244E-15
33
34 Components of Laplacian in x/y/z are:
35 0.2472084416E+00 -0.4462011126E+00 -0.4068803173E+00
36 Total: -0.6058729883E+00
37
38 Hessian matrix:
39 0.2472084416E+00 -0.9244692251E-01 -0.2191664389E+00
40 -0.9244692251E-01 -0.4462011126E+00 0.2567592188E-01
41 -0.2191664389E+00 0.2567592188E-01 -0.4068803173E+00
42 Eigenvalues of Hessian: 0.3257721826E+00 -0.4577792438E+00 -0.4738659271E+00
43 Eigenvectors(columns) of Hessian:
44 0.9495468688E+00 0.7448883759E-01 0.3046508772E+00
45 -0.1233032833E+00 0.9818284992E+00 0.1442535907E+00
46 -0.2883696313E+00 -0.1745399988E+00 0.9414768954E+00
47 Determinant of Hessian: 0.7066845186E-01
48 Ellipticity of electron density: 0.035141

```

49        eta index:     1.454593

## BCP 193

```
1        ----- CP    193,        Type (3,-1) -----
2        Position (Bohr):    5.60622271081492    16.24081604746586    9.41082178675401
3        Density of all electrons: 0.3261225633E+00
4        Density of Alpha electrons: 0.1630612816E+00
5        Density of Beta electrons: 0.1630612816E+00
6        Spin density of electrons: 0.0000000000E+00
7        Lagrangian kinetic energy G(r): 0.4235322726E-01
8        G(r) in X,Y,Z: 0.1077609135E-01 0.1696421103E-01 0.1461292488E-01
9        Hamiltonian kinetic energy K(r): 0.4379510406E+00
10        Potential energy density V(r): -0.4803042679E+00
11        Energy density E(r) or H(r): -0.4379510406E+00
12        Laplacian of electron density: -0.1582391253E+01
13        Electron localization function (ELF): 0.9909642805E+00
14        Localized orbital locator (LOL): 0.9128533210E+00
15        Local information entropy: 0.5700549813E-02
16        Reduced density gradient (RDG): 0.1000000000E+03
17        Reduced density gradient with promolecular approximation: 0.1000000000E+03
18        Sign(lambda2)*rho: -0.3261225633E+00
19        Sign(lambda2)*rho with promolecular approximation: -0.2098356771E+00
20        Corr. hole for alpha, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : -0.1060769312E-04
21        Source function, ref.: 0.00000 0.00000 0.00000 : 0.6427996401E-02
22        Wavefunction value for orbital            1 : 0.7839946264E-05
23        Average local ionization energy (ALIE): 0.9336354788E+00
24        Delta_g: 0.4343729172E+00
25        User-defined real space function: 0.1000000000E+01
26        ESP from nuclear charges: 0.5210366408E+02
27
28        Note: Below information are for electron density
29
30        Components of gradient in x/y/z are:
31        -0.3306095762E-15 -0.1217614325E-15 0.4647788411E-15
32        Norm of gradient is: 0.5832220070E-15
33
34        Components of Laplacian in x/y/z are:
35        -0.2470794063E+00 -0.6668369885E+00 -0.6684748586E+00
36        Total: -0.1582391253E+01
37
38        Hessian matrix:
39        -0.2470794063E+00 -0.7787954728E+00 0.7853173750E+00
40        -0.7787954728E+00 -0.6668369885E+00 -0.5799229656E+00
41        0.7853173750E+00 -0.5799229656E+00 -0.6684748586E+00
42        Eigenvalues of Hessian: 0.9414575922E+00 -0.1247052112E+01 -0.1276796733E+01
43        Eigenvectors(columns) of Hessian:
44        0.6812310320E+00 0.9691136905E-01 -0.7256255698E+00
45        -0.5168287901E+00 0.7656611935E+00 -0.3829503082E+00
46        0.5184711011E+00 0.6359018190E+00 0.5716787506E+00
47        Determinant of Hessian: 0.1499018964E+01
48        Ellipticity of electron density: 0.023852
49        eta index: 1.356191
```

## Optimizaciones geométricas

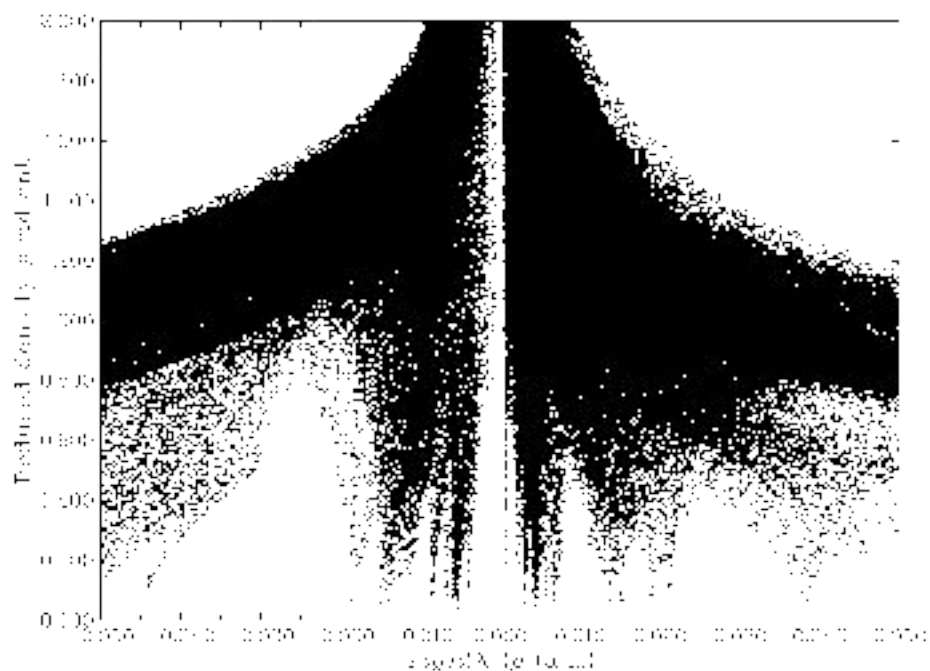
**Cuadro 11:** Energía final de los diferentes conformeros del sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O estudiados

Nombre del archivo	Energía final (Eh)
dbhete-zn-oac-2-1.out:	-3990.898
dbhete-zn-oac-2-6.out:	-3990.893
dbhete-zn-oac-2-7.out:	-3990.892
dbhete-zn-oac-2-3.out:	-3990.890
dbhete-zn-oac-2-4.out:	-3990.887
dbhete-zn-oac-2-5.out:	-3990.884
dbhete-zn-oac-2-10.out:	-3990.884
dbhete-zn-oac-2-2.out:	-3990.882

## Apéndice C

# Representaciones gráficas de QTAIM y NCI

Estudio de las interacciones no covalentes en el sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O



**Figura 15:** Gráfico de NCI del conformero 1 del sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

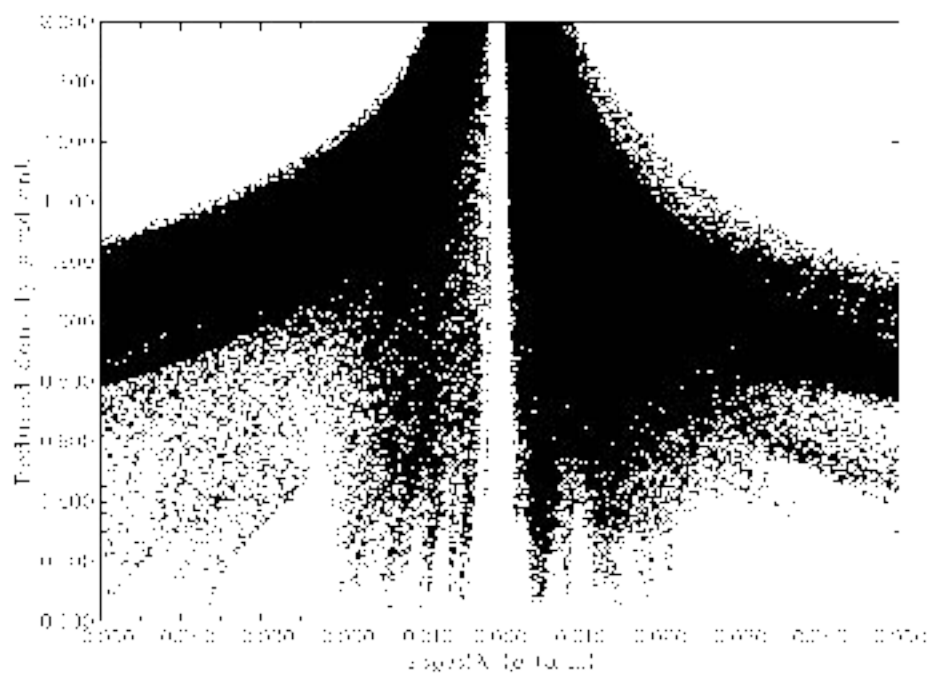


Figura 16: Gráfico de NCI del conformero 2 del sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

## BCP del conformero más estable de DBHET-ABEN

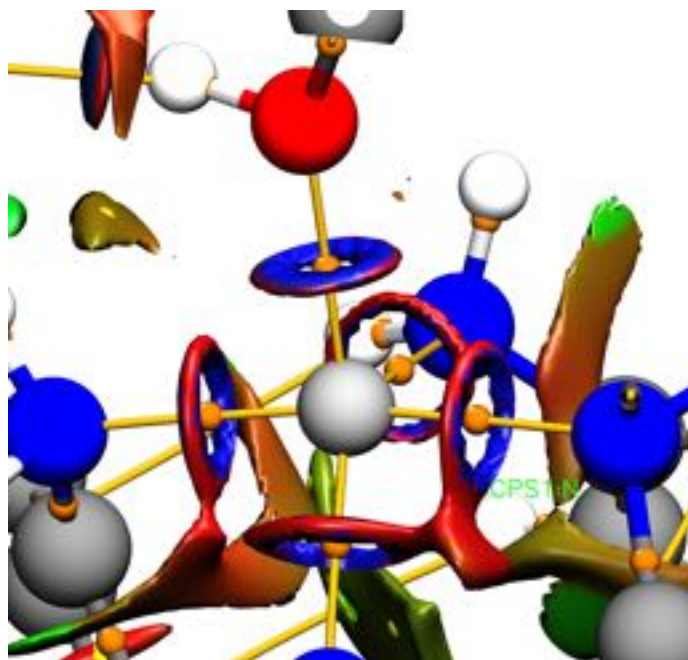
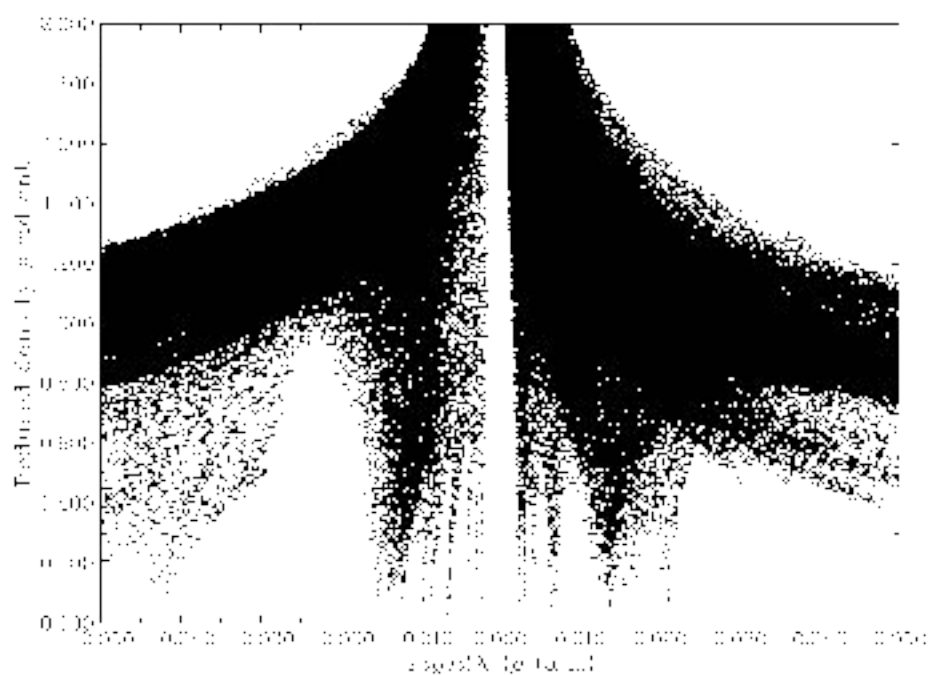
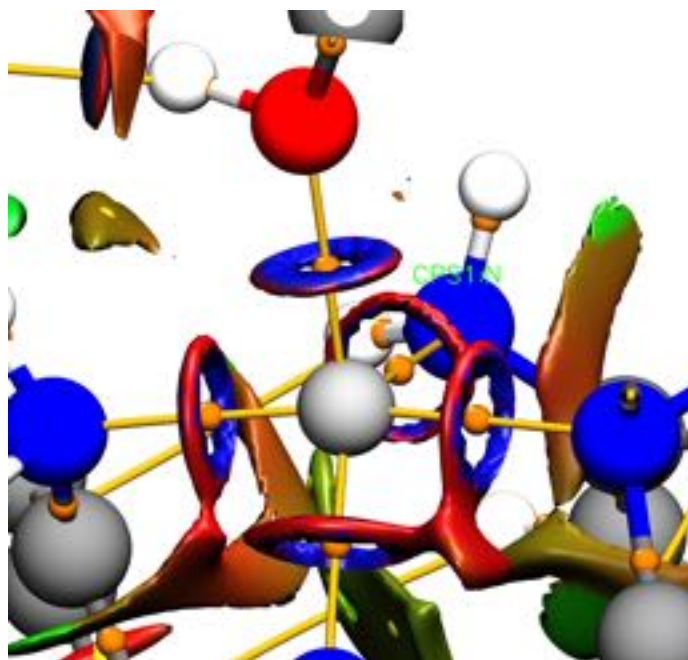


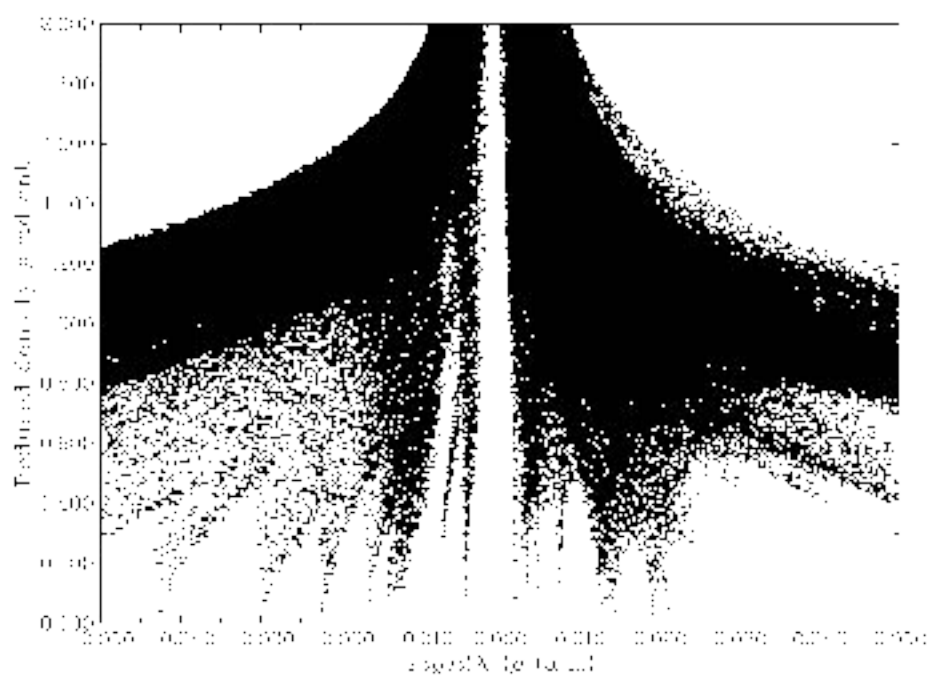
Figura 23: BCP 152, tipo (3, -1) entre átomo de zinc y átomo de nitrógeno en el ABEN.  $\rho = 0.2794896337$  a.u.,  $\nabla^2(\rho) = -1.073795054$  a.u.



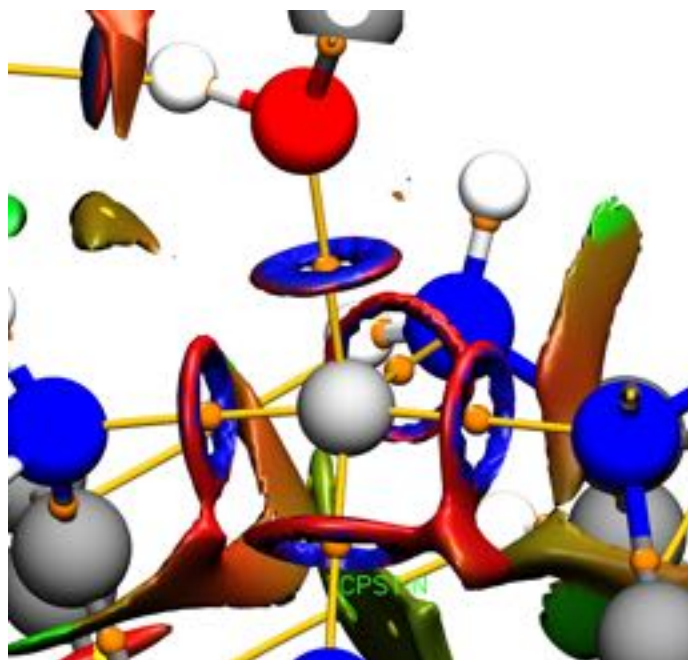
**Figura 17:** Gráfico de NCI del conformero 3 del sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O.



**Figura 24:** BCP 155, tipo (3, -1) entre átomo de zinc y átomo de nitrógeno en el ABEN.  $\rho = 0.2803484886$  a.u.,  $\nabla^2(\rho) = -1.098352107$  a.u.

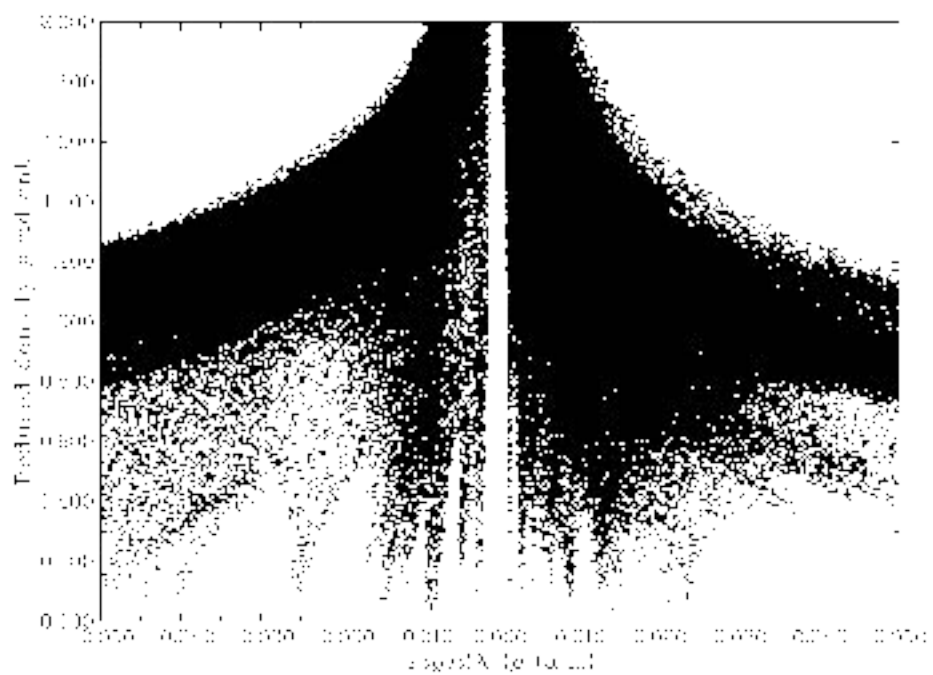


**Figura 18:** Gráfico de NCI del conformero 4 del sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O.

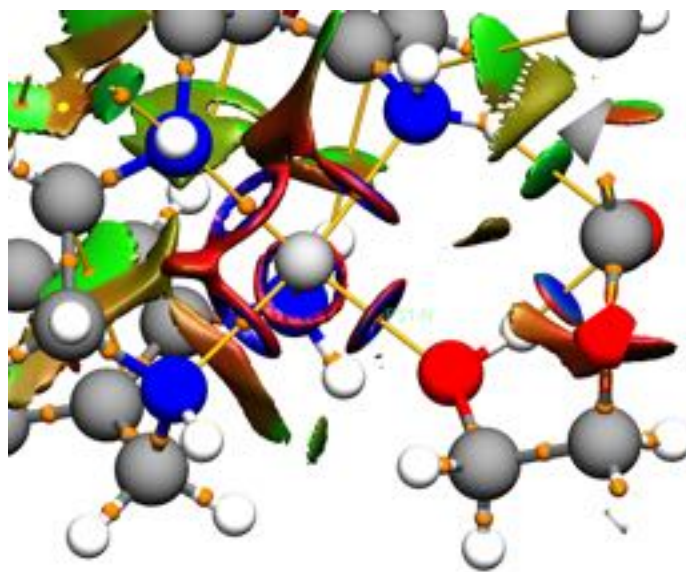


**Figura 25:** BCP 163, tipo (3, -1) entre átomo de zinc y átomo de nitrógeno en el ABEN.  $\rho = 0.3087439018$  a.u.,  $\nabla^2(\rho) = -0.7851232144$  a.u.

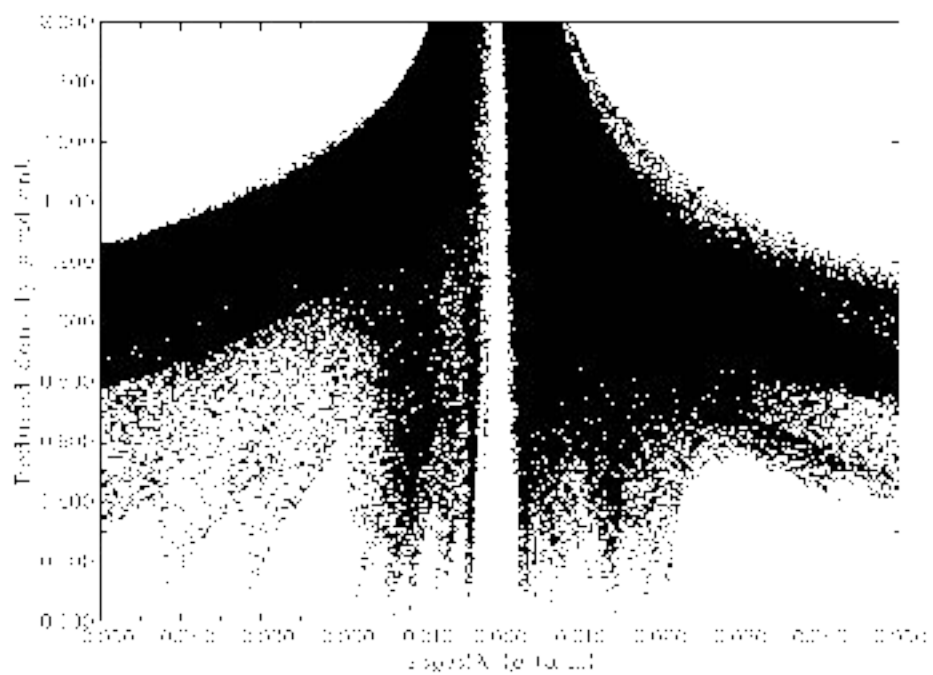




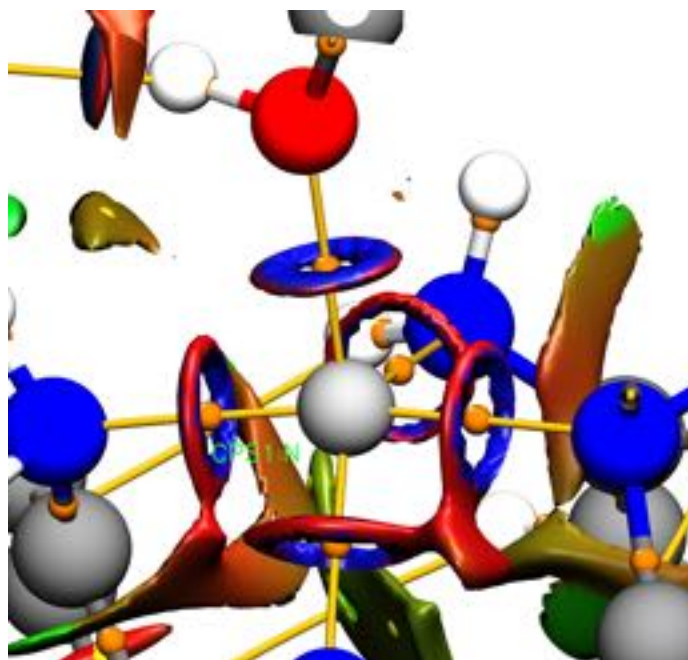
**Figura 19:** Gráfico de NCI del conformero 5 del sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.



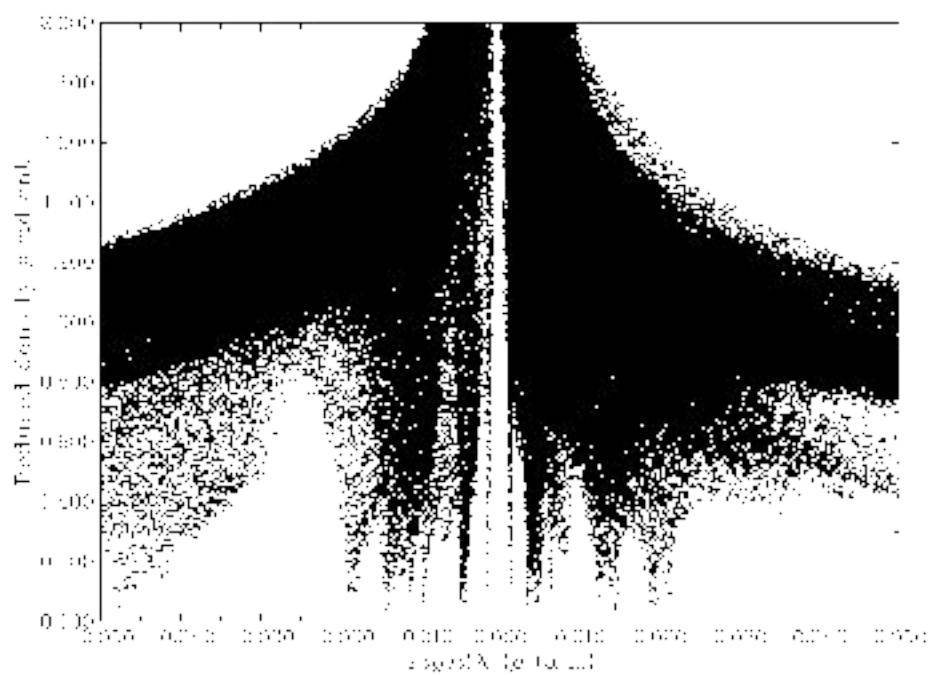
**Figura 26:** BCP 173, tipo (3, -1) entre átomo de zinc del ABEN y átomo de oxígeno en el DBHET.  $\rho = 0.2543868614$  a.u.,  $\nabla^2(\rho) = -0.6058729883$  a.u.



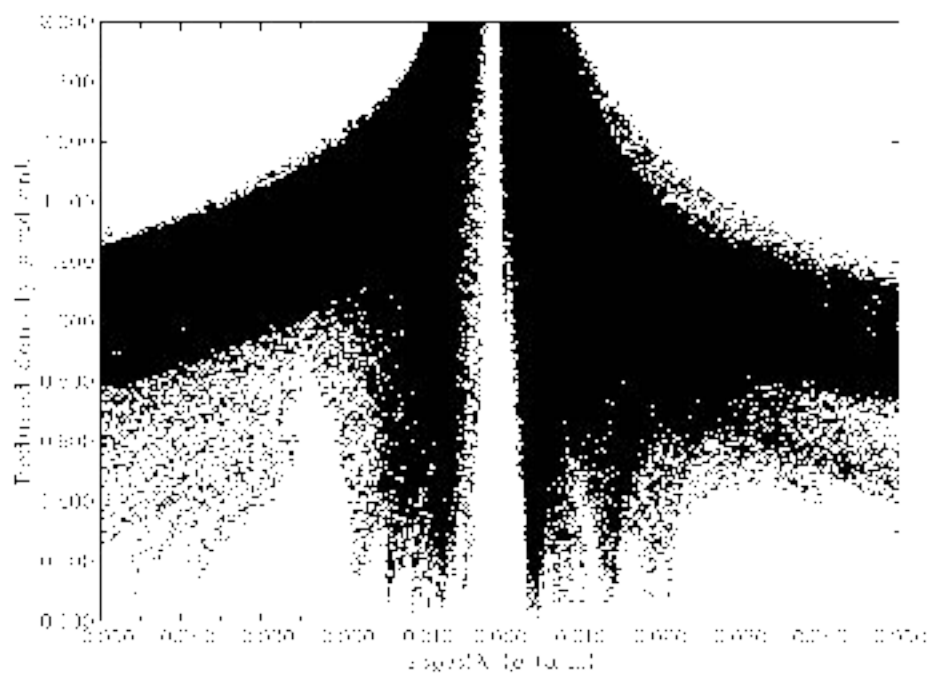
**Figura 20:** Gráfico de NCI del conformero 6 del sistema DBHET-Zn(OAc)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O.



**Figura 27:** BCP 137, tipo (3, -1) entre átomo de zinc y átomo de nitrógeno en el ABEN.  $\rho = 0.2808024110$  a.u.,  $\nabla^2(\rho) = -1.082944875$  a.u.



**Figura 21:** Gráfico de NCI del conformero 7 del sistema DBHET- $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 22:** Gráfico de NCI del conformero 10 del sistema DBHET- $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

## Apéndice D

# Representaciones gráficas de CLPO

CLPO del conformero más estable de DBHET-ABEN

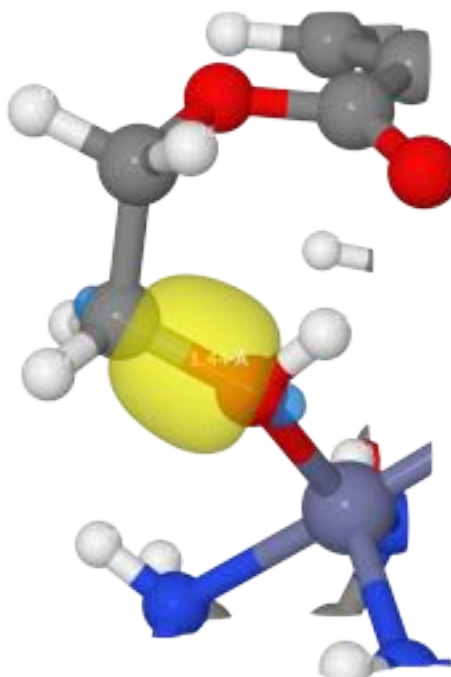


Figura 28: CLPO 10: O1-C2(BD)

## Transferencia de cargas

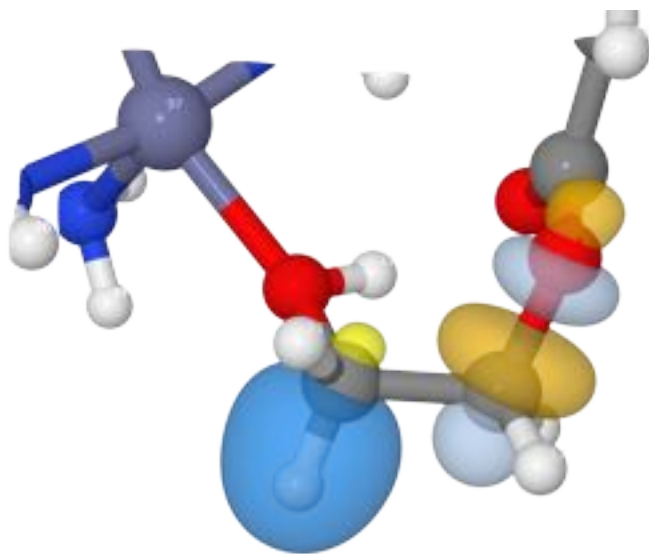
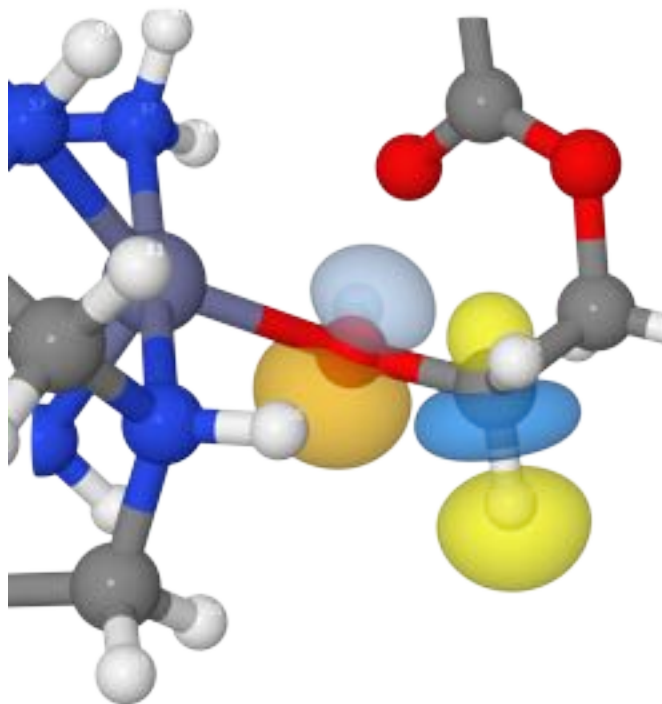
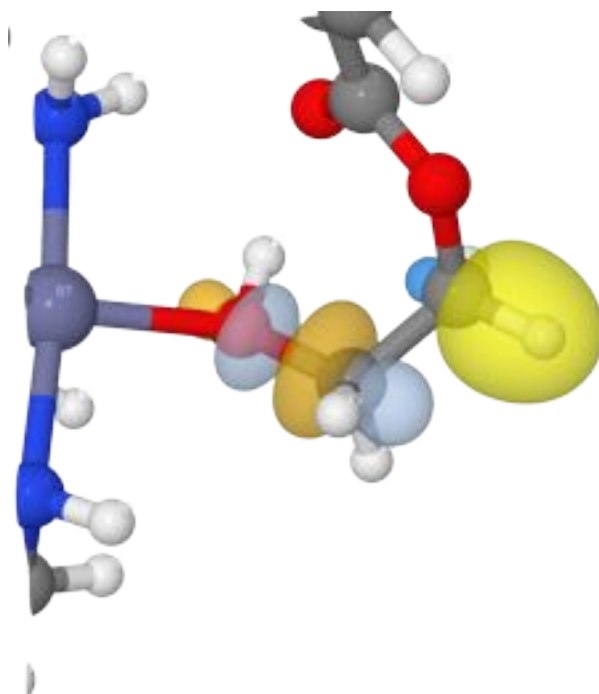


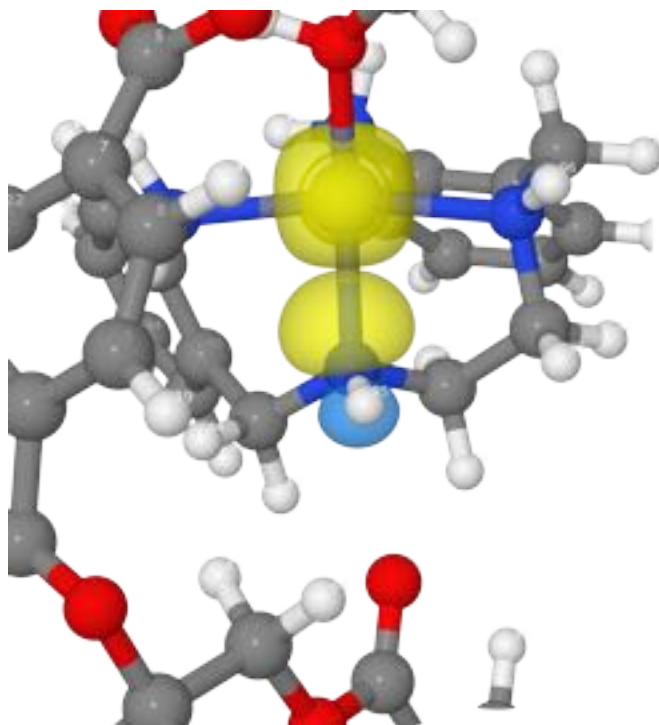
Figura 29: CT: C2-H34(BD)-C3-O4(NB)



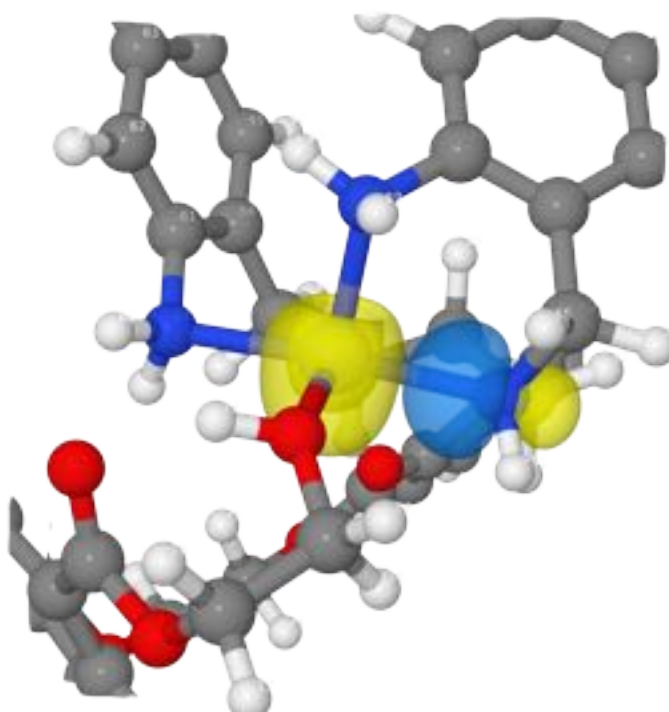
**Figura 30:** CT: O1(LP)–C2-H34(NB)



**Figura 31:** CT: C3-H37(BD)–O1-C2(NB)



**Figura 32:** CT: N57(LP)-Zn97(RY)



**Figura 33:** CT: N58(LP)-Zn97(RY)

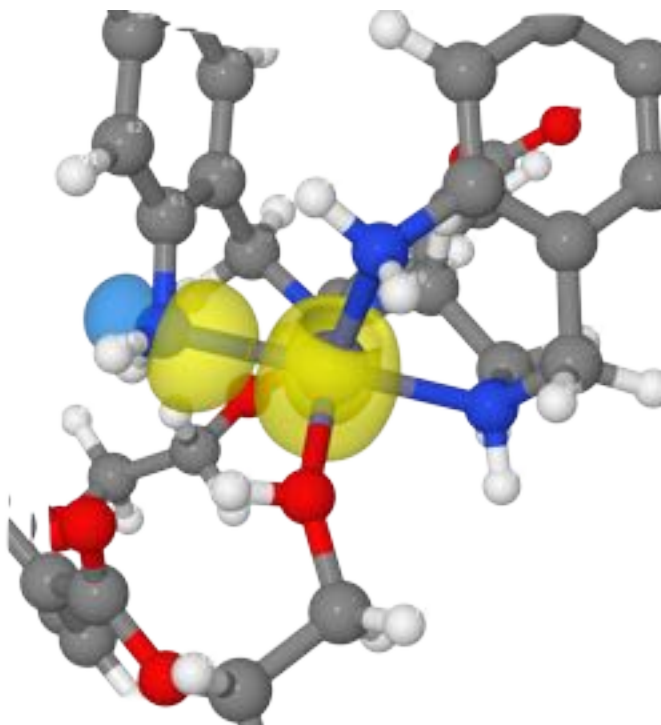


Figura 34: CT: N67(LP)–Zn97(RY)

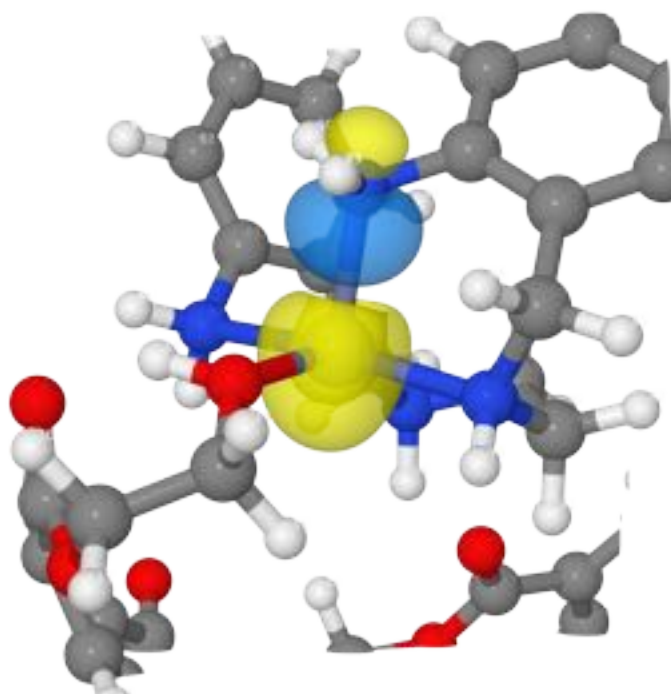


Figura 35: CT: N74(LP)–Zn97(RY)

1 CT between from fragment 1 to fragment 3  
 2 orb.num. description occup. --> charge, e --> occup. description orb.num.



3 9 01:LP 1.9325 --> 0.04193 --> 0.3191 Zn97:RY 950

1 CT between from fragment 2 to fragment 3  
 2 orb.num. description occup. --> charge, e --> occup. description orb.num.  
 3 600 N57:LP 1.8854 --> 0.06221 --> 0.3191 Zn97:RY 950  
 4 615 N58:LP 1.8942 --> 0.05609 --> 0.3191 Zn97:RY 950  
 5 752 N67:LP 1.8783 --> 0.05177 --> 0.3191 Zn97:RY 950  
 6 851 N74:LP 1.8978 --> 0.04237 --> 0.3191 Zn97:RY 950

1 Inter-molecular charge transfer summary:  
 2 Mol Accepted -Donated = got\_electrons  
 3 1 +0.01561 -0.09818 = -0.08258  
 4 2 +0.06675 -0.26792 = -0.20117  
 5 3 +0.30583 -0.02209 = +0.28374

1 Molecule TotalNPA NumberOf ListOf  
 2 id charge atoms atoms...  
 3 1 +0.08952 54 01 C2 C3 04 C5 06 C7 C8 C9 C10 C11 C12 C13 014 015 C16 ...  
 4 2 +0.23593 42 C55 C56 N57 N58 C59 C60 C61 C62 C63 C64 C65 C66 N67 ...  
 5 3 +1.67455 1 Zn97

# Bibliografía

1. Karayannidis GP, Nikolaidis AK, Sideridou ID, Bikiaris DN y Achilias DS. Chemical Recycling of PET by Glycolysis: Polymerization and Characterization of the Dimethacrylated Glycolysate. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2006 Nov; 291:1338-47. DOI: [10/c5t5c3](#)
2. Thompson RC, Swan SH, Moore CJ y Saal FS vom. Our Plastic Age. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2009 Jul; 364:1973-6. DOI: [10/dqvcxx](#). pmid: [19528049](#)
3. Caldicott RJ. The Basics of Stretch Blow Molding PET Containers. *Plastics Engineering*. 1999; 55:35-9
4. Paszun D y Spychaj T. Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997 Abr; 36:1373-83. DOI: [10/b2t5nm](#)
5. Huck WTS. Polymer Networks Take a Bow. *Nature*. 2011 Abr; 472:425-6. DOI: [10/dh5k45](#)
6. Bartolome L, Imran M, Gyoo B, A. W y Hyun D. Recent Developments in the Chemical Recycling of PET. *Material Recycling - Trends and Perspectives*. Ed. por Achilias DS. Rijeka: InTech, 2012 Mar. DOI: [10.5772/33800](#)
7. Campanelli JR, Kamal MR y Cooper DG. A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate at High Temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993 Abr; 48:443-51. DOI: [10/ch9q4p](#)
8. Campanelli JR, Kamal MR y Cooper DG. Kinetics of Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Melts. *Journal of Applied Polymer Science*. 1994 Dic; 54:1731-40. DOI: [10/bhq8n4](#)
9. Campanelli JR, Cooper DG y Kamal MR. Catalyzed Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate Melts. *Journal of Applied Polymer Science*. 1994 Ago; 53:985-91. DOI: [10/fcgbkg](#)
10. Ovalle-Sánchez A, Elizondo-Martínez P, Pérez-Rodríguez N, Hernández-Fernández E y Sánchez-Anguiano MG. Degradation of Poly(Ethyleneterephthalate) Waste to Obtain Oligomers Using a Zinc Complex as Catalyst. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017; 62:3741-5. DOI: [10/gjqg6r](#)
11. Murakami M e Ishida N. Fundamental Reactions to Cleave Carbon-Carbon -Bonds with Transition Metal Complexes. *Cleavage of Carbon-Carbon Single Bonds by Transition Metals*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015 Sep :1-34. DOI: [10.1002/9783527680092.ch1](#)

12. Tobisu M. Reactions via Cleavage of Carbon-Carbon Bonds of Ketones and Nitriles. *Cleavage of Carbon-Carbon Single Bonds by Transition Metals*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015 Sep :193-220. DOI: [10.1002/9783527680092.ch6](https://doi.org/10.1002/9783527680092.ch6)
13. Enthaler S. Zinc-Catalyzed Depolymerization Reactions. *Zinc Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015 Feb :207-18. DOI: [10.1002/9783527675944.ch9](https://doi.org/10.1002/9783527675944.ch9)
14. Furukawa M, Kawakami N, Tomizawa A y Miyamoto K. Efficient Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate) with Thermobifida Fusca Cutinase Exhibiting Improved Catalytic Activity Generated Using Mutagenesis and Additive-Based Approaches. *Scientific Reports*. 2019 Dic; 9:16038. DOI: [10/gkjhvn](https://doi.org/10/gkjhvn)
15. Koch W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2<sup>a</sup> ed. Weinheim New York: Wiley-VCH, 2001 Oct. DOI: [10.1002/3527600043](https://doi.org/10.1002/3527600043)
16. Liu Y, Yao X, Yao H, Zhou Q, Xin J, Lu X y Zhang S. Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate) Catalyzed by Metal-Free Choline-Based Ionic Liquids. *Green Chemistry*. 2020; 22:3122-31. DOI: [10/gjqg6p](https://doi.org/10/gjqg6p)
17. Ju Z, Xiao W, Lu X, Liu X, Yao X, Zhang X y Zhang S. Theoretical Studies on Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) in Ionic Liquids. *RSC Advances*. 2018; 8:8209-19. DOI: [10/gjjb4d](https://doi.org/10/gjjb4d)
18. Elizondo-Martínez P, Nájera-Martínez B, Pérez-Rodríguez N, Hinojosa-Reyes L y Gómez Del Río I. Polyaza Macroligands as Potential Agents for Heavy Metal Removal from Wastewater. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2013; 78:591-602. DOI: [10/gjqg6j](https://doi.org/10/gjqg6j)
19. Ghaemy M y Mossaddegh K. Depolymerisation of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibre Wastes Using Ethylene Glycol. *Polymer Degradation and Stability*. 2005 Dic; 90:570-6. DOI: [10/fmhv7](https://doi.org/10/fmhv7)
20. Baliga S y Wong WT. Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drink Bottles. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 1989 May; 27:2071-82. DOI: [10/d2hsjx](https://doi.org/10/d2hsjx)
21. Vaidya UR y Nadkarni VM. Polyester Polyols for Polyurethanes from Pet Waste: Kinetics of Polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*. 1988 Feb; 35:775-85. DOI: [10/fkszjj](https://doi.org/10/fkszjj)
22. Shigemoto I, Kawakami T, Taiko H y Okumura M. A Quantum Chemical Study on the Polycondensation Reaction of Polyesters: The Mechanism of Catalysis in the Polycondensation Reaction. *Polymer*. 2011 Jul; 52:3443-50. DOI: [10/fqcf76](https://doi.org/10/fqcf76)
23. Shigemoto I, Kawakami T, Taiko H y Okumura M. A Quantum Chemical Study on the Thermal Degradation Reaction of Polyesters. *Polymer Degradation and Stability*. 2012 Jun; 97:941-7. DOI: [10/f3z6dw](https://doi.org/10/f3z6dw)
24. Minenkov Y, Singstad Å, Occhipinti G y Jensen VR. The Accuracy of DFT-Optimized Geometries of Functional Transition Metal Compounds: A Validation Study of Catalysts for Olefin Metathesis and Other Reactions in the Homogeneous Phase. *Dalton Transactions*. 2012; 41:5526. DOI: [10/gjqg6q](https://doi.org/10/gjqg6q)

25. Kristián S y Pulay P. Can (Semi)Local Density Functional Theory Account for the London Dispersion Forces? Chemical Physics Letters. 1994 Oct; 229:175-80. doi: [10/bhz2db](#)
26. Reimers JR, Cai ZL, Bilić A y Hush NS. The Appropriateness of Density-Functional Theory for the Calculation of Molecular Electronics Properties. Annals of the New York Academy of Sciences. 2003 Dic; 1006:235-51. doi: [10/fr7nzm](#). pmid: [14976022](#)
27. Sieffert N y Bühl M. Noncovalent Interactions in a Transition-Metal Triphenylphosphine Complex: A Density Functional Case Study†. Inorganic Chemistry. 2009 Jun; 48:4622-4. doi: [10/dp4x4j](#). pmid: [19382761](#)
28. Bühl M, Reimann C, Pantazis DA, Bredow T y Neese F. Geometries of Third-Row Transition-Metal Complexes from Density-Functional Theory. Journal of Chemical Theory and Computation. 2008 Ago; 4:1449-59. doi: [10/dpvmx5](#)
29. Calhorda MJ, Pregosin PS y Veiros LF. Geometry Optimization of a Ru(IV) Allyl Dicationic Complex: A DFT Failure? Journal of Chemical Theory and Computation. 2007; 3:665-70. doi: [10/b958nj](#)
30. Machura B, Jaworska M y Kruszynski R. DFT Calculation and X-Ray Structure of the [ReCl<sub>3</sub>(pzH)<sub>3</sub>] Complex. Polyhedron. 2004 Jul; 23:2005-11. doi: [10/c3swhd](#)
31. Viana ME, Riul A, Carvalho GM, Rubira AF y Muniz EC. Chemical Recycling of PET by Catalyzed Glycolysis: Kinetics of the Heterogeneous Reaction. Chemical Engineering Journal. 2011 Sep; 173:210-9. doi: [10/bkq46z](#)
32. George N y Kurian T. Recent Developments in the Chemical Recycling of Postconsumer Poly(Ethylene Terephthalate) Waste. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014 Sep; 53:14185-98. doi: [10/f6hr26](#)
33. Nikles DE y Farahat MS. New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: A Review. Macromolecular Materials and Engineering. 2005 Ene; 290:13-30. doi: [10/c5t46d](#)
34. Serrano DP y Aguado J. Feedstock Recycling of Plastic Wastes. Royal Society of Chemistry, 1999 Oct 1. 206 págs. doi: [10.1039/9781847550804](#)
35. Carta D, Cao G y D'Angeli C. Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) (Pet) by Hydrolysis and Glycolysis. Environmental Science and Pollution Research. 2003 Nov; 10:390-4. doi: [10/c5bv33](#)
36. Harris JM, Wise TA, Gallagher KP y Goodwin. NR. A Survey of Sustainable Development – Social and Economic Dimensions. Environmental Management and Health. 2001 Dic; 12:529-31. doi: [10/gjqg6k](#)
37. Patterson JD. Continuous Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) via Reactive Extrusion. NC State University, 2007 Abr
38. Öztürk Y y Güçlü G. Unsaturated Polyester Resins Obtained from Glycolysis Products of Waste PET. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2005 Ene; 43:1539-52. doi: [10/bmdqr5](#)
39. Güçlü G, Kaşgöz A, Özbudak S, Özgümüş S y Orbay M. Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Wastes in Xylene. Journal of Applied Polymer Science. 1998 Sep; 69:2311-9. doi: [10/dtzzq5x](#)

40. Xi G, Lu M y Sun C. Study on Depolymerization of Waste Polyethylene Terephthalate into Monomer of Bis(2-Hydroxyethyl Terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 2005 Ene; 87:117-20. DOI: [10/bt33pj](#)
41. Troev K, Grancharov G, Tsevi R y Gitsov I. A Novel Catalyst for the Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*. 2003; 90:2301-1. DOI: [10/dfhqsh](#)
42. Shukla SR y Kulkarni KS. Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002 Jun; 85:1765-70. DOI: [10/bwpcjh](#)
43. Shukla S, Harad AM y Jawale LS. Chemical Recycling of PET Waste into Hydrophobic Textile Dye-stuffs. *Polymer Degradation and Stability*. 2009 Abr; 94:604-9. DOI: [10/drzckz](#)
44. Shukla SR, Palekar V y Pingale N. Zeolite Catalyzed Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Bottle Waste. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008 Oçt; 110:501-6. DOI: [10/cr8grr](#)
45. Pingale ND, Palekar VS y Shukla SR. Glycolysis of Postconsumer Polyethylene Terephthalate Waste. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010 Ene; 115:249-54. DOI: [10/frbd94](#)
46. Imran M, Lee K, Imtiaz Q, Kim BK, Han M, Cho BG y Kim DH. Metal-Oxide-Doped Silica Nanoparticles for the Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011 Ene; 11:824-8. DOI: [10/cwg2g8](#)
47. Wang H, Li Z, Liu Y, Zhang X y Zhang S. Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate) Using Ionic Liquids. *Green Chemistry*. 2009; 11:1568. DOI: [10/bpnmfc](#)
48. Yue Q, Wang C, Zhang L, Ni Y y Jin Y. Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Using Basic Ionic Liquids as Catalysts. *Polymer Degradation and Stability*. 2011 Abr; 96:399-403. DOI: [10/bcvt3w](#)
49. Li K, Song X y Zhang D. Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) with Catalyst under Microwave Radiation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008; 109:1298-301. DOI: [10/fvpcdc](#)
50. Sato O, Arai K y Shirai M. Decomposition Behavior of Poly(Ethylene-2,6-Naphthalene Dicarboxylate) in High Temperature Water. *Fluid Phase Equilibria*. 2005 Feb; 228-229:523-5. DOI: [10/c99dvt](#)
51. Kao CY, Cheng WH y Wan BZ. Investigation of Alkaline Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998 Dic; 70:1939-45. DOI: [10/cs5pk4](#)
52. Liu Y, Wang M y Pan Z. Catalytic Depolymerization of Polyethylene Terephthalate in Hot Compressed Water. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2012 Feb; 62:226-31. DOI: [10/ds8kg7](#)
53. Kao C, Cheng W y Wan B. Investigation of Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate by Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*. 1997 May; 292:95-104. DOI: [10/fpjvvn](#)
54. Vaidya UR y Nadkarni VM. Unsaturated Polyesters from PET Waste: Kinetics of Polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987 Jul; 34:235-45. DOI: [10/c95hjf](#)

55. WiR, Imran M, Lee KG, Yoon SH, Cho BG y Kim DH. Effect of Support Size on the Catalytic Activity of Metal-Oxide-Doped Silica Particles in the Glycolysis of Polyethylene Terephthalate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011 Jul; 11:6544-9. DOI: [10/df93tv](#)
56. Mansour SH e Ikladios NE. Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glycol. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2003 Abr; 35:133-48. DOI: [10/fq2hpm](#)
57. Pimpan V, Sirisook R y Chuayjuljit S. Synthesis of Unsaturated Polyester Resin from Postconsumer PET Bottles: Effect of Type of Glycol on Characteristics of Unsaturated Polyester Resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003 Feb; 88:788-92. DOI: [10/dftqwn](#)
58. Bringas GA, Flores J, Araiza MA y Castaño VM. Catalytic Depolymerization of PolyEthylene Terephthalate. *International Journal of Polymeric Materials*. 2000 Jun; 46:217-26. DOI: [10/fsg95q](#)
59. Ikladios NE. Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate): Identification of Glycolysis Products. *Journal of Elastomers and Plastics*. 2000 Abr; 32:140-51. DOI: [10/dmv3tj](#)
60. Krzżan A. Microwave Irradiation as an Energy Source in Poly(Ethylene Terephthalate) Solvolysis. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998 Ago; 69:1115-8. DOI: [10/fg7b24](#)
61. Krżan A. Poly(Ethylene Terephthalate) Glycolysis under Microwave Irradiation. *Polymers for Advanced Technologies*. 1999 Oĉ; 10:603-6. DOI: [10/ck8tvx](#)
62. Pingale N y Shukla S. Microwave Assisted Ecofriendly Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate) Bottle Waste. *European Polymer Journal*. 2008 Dic; 44:4151-6. DOI: [10/cw34v3](#)
63. Rusen E, Diacon A y Mocanu A. Photonic Crystals Obtained by Soap-Free Emulsion Terpolymerization. *Open Chemistry*. 2014 Ene; 12:126-30. DOI: [10/gjqg6s](#)
64. Siroćić AP, Rešček A, Šćetar M, Krehula LK y Hrnjak-Murgić Z. Development of Low Density Polyethylene Nanocomposites Films for Packaging. *Polymer Bulletin*. 2013 Dic; 71:705-17. DOI: [10/f5tb8s](#)
65. Acar I, Bal A y Güçlü G. The Effect of Xylene as Aromatic Solvent to Aminoglycolysis of Post Consumer PET Bottles. *Polymer Engineering & Science*. 2013 Feb; 53:2429-38. DOI: [10/f5mxjr](#)
66. Siddiqui MN, Redhwi HH y Achilias DS. Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste through Methanolic Pyrolysis in a Microwave Reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012 Nov; 98:214-20. DOI: [10/gjqg6t](#)
67. Zhang WL, Shi XN, Zhang X, Han CH y Zhang D. PET Depolymerization Catalyzed by Sulfates under Microwave Irradiation. *Xvii International Materials Research Congress*. 2012 Jul; 550-553:792-7. DOI: [10/gjqg6w](#)
68. Cakić SM, Rišćić IS, M-Cincović M, Nikolić NČ, Ilić OZ, Stojiljković DT y B-Simendić JK. Glycolyzed Products from PET Waste and Their Application in Synthesis of Polyurethane Dispersions. *Progress in Organic Coatings*. 2012 May; 74:115-24. DOI: [10/fxh3xr](#)

69. Chen FF, Wang GH, Li W y Yang F. Kinetics of Glycolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) by Shrinking-Core Model. Xvii International Materials Research Congress. 2011 May; 233-235:627-31. DOI: [10/dx29pn](#)
70. Güçlü G y Orbay M. Alkyd Resins Synthesized from Postconsumer PET Bottles. Progress in Organic Coatings. 2009 Jul; 65:362-5. DOI: [10/ff5jkt](#)
71. Chaeichian S, Pourmahdian S y Taromi FA. Synthesis of Unsaturated Polyester Resins from PET Wastes: Effect of a Novel Co-Catalytic System on Glycolysis and Polyesterification Reactions. Designed Monomers and Polymers. 2008 Ene; 11:187-99. DOI: [10/bb2dsj](#)
72. Abdelaal MY, Sobahi TR y Makki MSI. Chemical Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). International Journal of Polymeric Materials. 2008 Nov 21; 57:73-80. DOI: [10/b55x8v](#)
73. Patel MR, Patel JV, Mishra D y Sinha VK. Synthesis and Characterization of Low Volatile Content Polyurethane Dispersion from Depolymerised Polyethylene Terphthalate. Journal of Polymers and the Environment. 2007 Abr; 15:97-105. DOI: [10/db2kjn](#)
74. Potiyaraj P, Klubdee K y Limpiti T. Physical Properties of Unsaturated Polyester Resin from Glycolyzed Pet Fabrics. Journal of Applied Polymer Science. 2007; 104:2536-41. DOI: [10/dq84h9](#)
75. Boyer C, Otazaghine B, Boutevin B, Joly-Duhamel C y Robin JJ. Synthesis of Maleimide-Terminatedn-Butyl Acrylate Oligomers by Atom Transfer Radical Polymerization: Study of Their Copolymerization with Vinyl Ethers. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2005; 43:4303-22. DOI: [10/brzxsg](#)
76. Colomines G, Lee AVD, Robin JJ y Boutevin B. Study of the Crystallinity of Polyesters Derived from the Glycolysis of PET. Macromolecular Chemistry and Physics-makromolekulare Chemie. 2006 Ago; 207:1461-73. DOI: [10/c5t3b9](#)
77. Yamaye M, Nago Y, Sasaki M, Tsuru T, Mukae K, Yoshinaga T, Murayama R y Tahara C. Chemical Recycling of Polyesters. One-Pot–Two-Step Conversion of Poly(Ethylene 2,6-Naphthalenedicarboxylate) and Poly(Tetramethylene Terephthalate), Producing the Corresponding Hydroxamic Acids and Hydrazides. Polymer Degradation and Stability. 2006 Sep; 91:2014-21. DOI: [10/bmhr28](#)
78. Kiliç S, İyim TB, Emik S y Özgümüş S. Recycling of Waste PET: Usage as Secondary Plasticizer for PVC. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2005 Oct; 44:1379-88. DOI: [10/c3xhnh](#)
79. Shukla SR y Harad AM. Glycolysis of Polyethylene Terephthalate Waste Fibers. Journal of Applied Polymer Science. 2005; 97:513-7. DOI: [10/cj4289](#)
80. Colomines G, Rivas F, Lacošte ML y Robin JJ. Study of Polyurethane Formulations Containing Diols Obtained via Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Oligoesters Diols through a Reactive Extrusion Process. Macromolecular Materials and Engineering. 2005 Jul; 290:710-20. DOI: [10/c5t466](#)

81. Billiau-Loreau M, Durand G y Tersac G. Structural Effects of Diacidic and Glycolic Moieties on Physicochemical Properties of Aromatic Polyesterdiols from Glycolysis/Esterification of Poly(Ethylene Terephthalate) Wastes. *Polymer*. 2002 Ene; 43:21-8. DOI: [10/c6td32](#)
82. İyim TB, Güçlü G, Emik S, Kiliç S y Özgümüş S. Mechanical and Migration Properties of PVC/Waste PET Depolymerization Products Blends. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2005 Jun; 42:801-10. DOI: [10/frhsqw](#)
83. Goje A, Thakur S, Chauhan Y, Patil TM, Patil S, Diware V y Mishra S. Glycolytic Aminolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) Waste at Atmospheric Pressure for Recovery of a Value Added Insecticide. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2005 Ene; 44:163-81. DOI: [10/d5s3n8](#)
84. Colomines G, Robin JJ y Tersac G. Study of the Glycolysis of PET by Oligoesters. *Polymer*. 2005 Abr; 46:3230-47. DOI: [10/bcpht9](#)
85. Goje AS y Mishra S. Chemical Kinetics, Simulation, and Thermodynamics of Glycolytic Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste with Catalyst Optimization for Recycling of Value Added Monomeric Products. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2003 Abr; 288:326-36. DOI: [10/c5t44q](#)
86. Mishra S y Goje A. Kinetic and Thermodynamic Study of Methanolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste Powder. *Polymer International*. 2003; 52:337-42. DOI: [10/cjrc95](#)
87. Donahue CJ, Exline JA y Warner C. Chemical Recycling of Pop Bottles: The Synthesis of Dibenzyl Terephthalate from the Plastic Polyethylene Terephthalate. *Journal of Chemical Education*. 2003 Ene; 80:79. DOI: [10/chmqtt](#)
88. Mansour S e Ikladios N. Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Wastes Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glycol. *Polymer Testing*. 2002; 21:497-505. DOI: [10/fsfzxs](#)
89. Kaşgöz H, Özgümüş S y Orbay M. Modified Polyacrylamide Hydrogels and Their Application in Removal of Heavy Metal Ions. *Polymer*. 2003 Mar; 44:1785-93. DOI: [10/dns4mv](#)
90. Beneš H, Slabá J, Walterová Z y Rais D. Recycling of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) with Castor Oil Using Microwave Heating. *Polymer Degradation and Stability*. 2013 Nov; 98:2232-43. DOI: [10/f5jg29](#)
91. Nevrekar N, Naik G y Joshi K. A Hot Melt Adhesive from Polyester Waste. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1987 Ene; 1:201-7. DOI: [10/d9zmqf](#)
92. Shah RV y Shukla SR. Effective Aminolytic Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste and Synthesis of Bisoxazoline Therefrom. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012 Feb; 125:3666-75. DOI: [10/f33vfr](#)
93. Acar I y Orbay M. Aminoglycolysis of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) with Diethanolamine and Evaluation of the Products as Polyurethane Surface Coating Materials. *Polymer Engineering & Science*. 2011 Abr; 51:746-54. DOI: [10/b2ws4n](#)



94. López-Fonseca R, Duque-Ingunza I, de Rivas B, Arnaiz S y Gutiérrez-Ortiz J. Chemical Recycling of Post-Consumer PET Wastes by Glycolysis in the Presence of Metal Salts. *Polymer Degradation and Stability*. 2010 Jun; 95:1022-8. DOI: [10/btrtvvw](https://doi.org/10/btrtvvw)
95. Sholl D y Steckel JA. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2009 Abr 1. 238 págs.
96. Levine I. *Quantum Chemistry*. Pearson Education (US), 2013 Feb 6. 720 págs.
97. Paśtorczak E y Corminboeuf C. Perspective: Found in Translation: Quantum Chemical Tools for Grasping Non-Covalent Interactions. *The Journal of Chemical Physics*. 2017 Mar; 146:120901. DOI: [10/f92m92](https://doi.org/10/f92m92)
98. Lewars EG. Ab Initio Calculations. *Computational Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011 :175-390. DOI: [10.1007/978-90-481-3862-3\\_5](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3862-3_5)
99. Bader R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon Press, 1990
100. Landis CR y Weinhold F. The NBO View of Chemical Bonding. *The Chemical Bond*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014 May :91-120. DOI: [10.1002/9783527664696.ch3](https://doi.org/10.1002/9783527664696.ch3)
101. Löwdin PO. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. *Physical Review*. 1955 Mar; 97:1474-89. DOI: [10/b56x3h](https://doi.org/10/b56x3h)
102. Davidson E. Reduced Density Matrices. *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*. Elsevier, 1976 :8-19. DOI: [10.1016/b978-0-12-205850-9.50007-9](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-205850-9.50007-9)
103. Von Ragué Schleyer P, Allinger NL, Clark T, Gasteiger J, Kollman PA, Schaefer HF y Schreiner PR, eds. *Encyclopedia of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002 Abr. DOI: [10.1002/0470845015](https://doi.org/10.1002/0470845015)
104. Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Karafiloglou P, Landis CR y Weinhold F. NBO. Ver. 7.0. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2018
105. Nikolaenko TY, Bulavin LA y Hovorun DM. JANPA: An Open Source Cross-Platform Implementation of the Natural Population Analysis on the Java Platform. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2014 Dic; 1050:15-22. DOI: [10/f6t75z](https://doi.org/10/f6t75z)
106. Nikolaenko TY y Bulavin LA. Localized Orbitals for Optimal Decomposition of Molecular Properties. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2018 Sep; 119:e25798. DOI: [10/gfv9hv](https://doi.org/10/gfv9hv)
107. Neese F. The ORCA Program System. *WIREs Computational Molecular Science*. 2011 Jun; 2:73-8. DOI: [10/fkxgg](https://doi.org/10/fkxgg)
108. Caldeweyher E, Mewes JM, Ehlert S y Grimme S. Extension and Evaluation of the D4 London-Dispersion Model for Periodic Systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020; 22:8499-512. DOI: [10/gjqg6h](https://doi.org/10/gjqg6h). pmid: [32292979](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32292979/)
109. O'Boyle NM, Banck M, James CA, Morley C, Vandermeersch T y Hutchison GR. Open Babel: An Open Chemical Toolbox. *Journal of Cheminformatics*. 2011 Dic; 3:33. DOI: [10/dx2gxq](https://doi.org/10/dx2gxq)

110. Lu T y Chen F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*. 2012 Feb 15; 33:580-92. DOI: [10/cb7295](https://doi.org/10/cb7295)
111. Humphrey W, Dalke A y Schulten K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*. 1996 Feb; 14:33-8. DOI: [10/b3tgfk](https://doi.org/10/b3tgfk)
112. Daubeny RDP, Bunn Charles William y Brown CJ. The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*. 1954 Dic 7; 226:531-42. DOI: [10 / bcnzd2](https://doi.org/10/bcnzd2)
113. Kabsch W. A Solution for the Best Rotation to Relate Two Sets of Vectors. *Acta Crystallographica Section A*. 1976 Sep 1; 32:922-3. DOI: [10/d3k5t2](https://doi.org/10/d3k5t2)
114. Charnley Kromann J. Calculate Root-Mean-Square Deviation (RMSD) of Two Molecules Using Rotation. Ver. 1.4. GitHub
115. Bader RFW y Essén H. The Characterization of Atomic Interactions. *The Journal of Chemical Physics*. 1984 Mar; 80:1943-60. DOI: [10.1063/1.446956](https://doi.org/10.1063/1.446956)
116. Contreras-García J, Yang W y Johnson ER. Analysis of Hydrogen-Bond Interaction Potentials from the Electron Density: Integration of Noncovalent Interaction Regions. *Journal of Physical Chemistry A*. 2011 Nov; 115:12983-90. DOI: [10/d4rc9m](https://doi.org/10/d4rc9m)
117. Lu T y Chen F. Bond Order Analysis Based on the Laplacian of Electron Density in Fuzzy Overlap Space. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2013 Abr 11; 117:3100-8. DOI: [10/f4t9v3](https://doi.org/10/f4t9v3)
118. Jmol colors. Disponible en: <http://jmol.sourceforge.net/jscolors/>