

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**



**TESIS**

**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA EFICIENCIA DEL USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN PROCESOS  
DE CONVERSION DE LIGNINA A PRODUCTOS DE ALTO VALOR AGREGADO**

Que para obtener el Grado de  
**Doctora en Ciencias de la Ingeniería**

Presenta  
**M. Q. B. Diana Lucía Campa Guevara**  
**D08071324**

Director de Tesis  
**Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas**

Co-director de Tesis  
**Dr. Isidoro García Cruz**

Cd. Madero, Tamm. **16 de agosto de 2021**

OFICIO No. : U.078/21  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE  
IMPRESIÓN DE TESIS

C. DIANA LUCIA CAMPA GUEVARA  
No. DE CONTROL D08071324  
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**\*ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA EFICIENCIA DEL USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN PROCESOS DE CONVERSIÓN DE LIGNINA A PRODUCTOS DE ALTO VALOR AGREGADO\***

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
VOCAL 1:	DRA. ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
VOCAL 2:	DR. LUCIANO AGUILERA VÁZQUEZ
VOCAL 3:	DR. LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO
SUPLENTE:	DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica.*

*"Por mi patria y por mi trabajo"*



**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo  
MACG 'md:con'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,  
C.P. B9440 Cd. Madero, Tamm. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110  
e-mail: depi\_cdadero@tecnm.mx  
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx

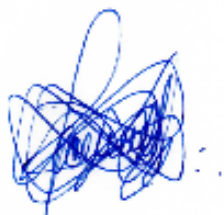


# **DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD**

---

Por este medio, declaro que el documento de tesis titulado **“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA EFICIENCIA DEL USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN PROCESOS DE CONVERSION DE LIGNINA A PRODUCTOS DE ALTO VALOR AGREGADO”** es producto del trabajo original de mi autoría y no infringe derechos de publicación, derechos de autor, patentes y similares de terceras personas. Además, declaro que en las citas textuales que se incluyen en el presente trabajo, así como los resúmenes de publicaciones ajenas, se indica explícitamente los datos de los autores y publicaciones referenciados.

En caso de incurrir en infracciones a los derechos de autor de terceros derivados de este documento de tesis, acepto la responsabilidad exclusiva de dicha infracción, relevando de esta a mi director y co-director de tesis, así como al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Para constancia de lo anteriormente expuesto, se firma esta declaración a los 01 días del mes de septiembre del año 2021, en la ciudad de Madero Tamaulipas



---

**M. Q. B DIANA LUCIA CAMPA GUEVARA**

# DEDICATORIA

---

A mi amado hijo, *Martín Ernesto*

# AGRADECIMIENTOS

---

El presente trabajo fue llevado a cabo gracias al financiamiento y apoyo brindado por:

La beca de Doctorado con No. 338764 proporcionada por CONACyT.

El proyecto del Tecnológico Nacional de México: Síntesis de líquidos iónicos para su aplicación en la extracción de lignocelulosa a partir de residuos agrícolas, primera etapa.

El Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (CIPs) del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM-Campus 3)

El Laboratorio Nacional de Tecnologías de Información (LaNTI) del Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (CIPs) del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

El Laboratorio Nacional de Computo de Alto Rendimiento (LANCAD) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

Un agradecimiento singular debo a:

La Dra. Nohra V. Gallardo Rivas que, como directora de esta tesis, me ha orientado, apoyado y corregido durante todo el proceso de elaboración de esta investigación, además de proporcionar su conocimiento y guía en la parte experimental del proyecto.

El Dr. Isidoro García Cruz, adscrito al Instituto Mexicano del Petróleo, que como co-director de este trabajo me apoyó incondicionalmente durante el período de elaboración de esta tesis doctoral guiándome con sus conocimientos en Química Teórica y Computacional en la parte teórica del proyecto y el que, a pesar de la distancia, siempre me brindó un espacio de tiempo para aclarar dudas y dirigir adecuadamente esta investigación.

Mi Comité de Tesis, Dra. Ana Lidia Martínez Salazar, Dr. Luciano Aguilera Vázquez, Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y Dr. Luis Fortino Cisneros Sinencio por sus valiosos comentarios respecto a este trabajo que ayudaron en su mejoramiento.

Mi esposo, José Martín Pérez Blanco, por su apoyo incondicional y comprensión a lo largo de la elaboración de este proyecto.

Mis padres, Jorge y Margarita, mis hermanos, Cynthia, Hiram y Alcides, y mis suegros, Martín y Estela, por su apoyo, comprensión y tolerancia brindada durante todo el proceso de formación profesional y conclusión de este proyecto personal y de investigación

# RESUMEN

---

Pese a los esfuerzos actuales para obtener energías renovables y amigables con el medio ambiente debido a la disminución de reservas de petróleo a nivel mundial, los combustibles fósiles siguen siendo la principal fuente energética en el mundo. La biomasa es cualquier materia orgánica que es renovable con el tiempo, lo que le confiere una ventaja única en la producción de productos de valor agregado. En los últimos 10 años, el interés en la conversión de la biomasa a productos químicos aumentó fuertemente dentro de las empresas industriales y la academia. La biomasa lignocelulósica es la forma más abundante de biomasa en la tierra, con una producción anual de alrededor de 170 mil millones de toneladas métricas, está conformada por tres principales componentes: celulosa, la hemicelulosa y lignina. Como el segundo biopolímero natural más abundante, después de la celulosa, la lignina ha llamado la atención de muchos científicos durante varios siglos.

La lignina es un polímero irregular polifenólico amorfo generado a través de la polimerización oxidativa de tres precursores fenólicos primarios de tipo fenilpropano, o monolignoles, que difieren del grado de sustitución del grupo metoxilo,  $-OCH_3$ , en el anillo fenólico: alcohol *p*-coumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. En la matriz del polímero de lignina, las fracciones de monolignol se unen a través de una diferente variedad de enlaces interunidades de alquil- o aril- éter, carbono-carbono y enlaces éster muy bajos; el enlace más predominante en el polímero de lignina es el tipo éter  $\beta$ -O-4. Por ello, el principal objetivo de las técnicas de despolimerización es disociar el predominante enlace  $\beta$ -O-4 que representa de un 60-70% de los enlaces totales en la biomolécula. Las rutas exploradas para efectuar la despolimerización de la lignina y su correspondiente transformación a productos de alto valor agregado incluyen técnicas como la pirólisis, hidrogenación catalítica, oxidación, hidrólisis y hidrodésintegración; desafortunadamente emplean altas temperaturas, presiones y/o condiciones ásperas alcalinas o ácidas que resultan en procesos costosos con rendimiento bajos y, a menudo, dan lugar a condensaciones irreversibles, razón por la cual, el desarrollo de nuevas técnicas catalíticas que nos permitan hacer uso de este recurso remanente obteniendo buenos porcentajes de rendimiento y mantener condiciones de operación suaves, es de vital interés en la incorporación de la lignina como materia prima

El término líquidos iónicos (LIs) ha sido utilizado recientemente para describir a una clase de sales orgánicas que son líquidas a temperaturas de 60 °C y 100 °C y se caracterizan por tener un amplio número de propiedades fisicoquímicas únicas, por lo que recientemente han emergido como una nueva clase de disolventes capaces de reemplazar a los solventes orgánicos. Los LIs son capaces de solubilizar moléculas de lignina y disociar sus enlaces dominantes debido a la facilidad que tienen para romper las interacciones de puente de hidrógeno y de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  presentes en el biopolímero. Por ello, en esta investigación se probó la capacidad de una serie de líquidos iónicos base imidazol para despolimerizar moléculas de lignina en reacciones de hidrólisis ácida. Las condiciones a variar fueron, longitud de cadena alquílica y anión de coordinación. Los resultados muestran que tanto el anión como el catión tienen un efecto en la capacidad de despolimerizar la lignina, a mayor longitud de cadena alquílica, mayor porcentaje de conversión; la efectividad de los aniones fue  $[\text{Cl}^-] > [\text{CH}_3\text{COOH}^-] > [\text{BF}_4^-]$ ; además se observó que no existe un efecto significativo de la temperatura en las tendencias de porcentaje de conversión observadas.

Adicionalmente, los datos espectroscópicos sugieren que el mecanismo de disociación de enlaces sigue un típico mecanismo de reacción catalizado por ácido de Brønsted, pues las señales muestran una disminución de componentes fenólicos y unidades guayacilo y siringilo en las muestras secas de las ligninas obtenidas durante el proceso de hidrólisis. Los resultados teóricos de dinámica molecular cuántica y estructura electrónica respaldan estos resultados



# ABSTRACT

---

Despite current efforts to obtain renewable and environmentally friendly energy, due to the decrease in oil reserves worldwide, fossil fuels remain the main energy source in the world. Biomass is any organic matter that is renewable over time, giving it a unique advantage in the production of value-added products. In the last 10 years, interest in converting biomass to chemicals has grown strongly within industrial companies and academia. Lignocellulosic biomass is the most abundant form of biomass on earth with an annual production of around 170 billion metric tons. Lignocellulosic is composed of three main components: cellulose, hemicellulose and lignin. As the second most abundant natural biopolymer, after cellulose, lignin has attracted the attention of many scientists for several centuries.

Lignin is an amorphous polyphenolic irregular polymer generated through the oxidative polymerization of three primary phenolic precursors of the phenylpropane type, or monolignols, which differ in the degree of substitution of the methoxyl group,  $-OCH_3$ , in the phenolic ring:  $p$ -coumaryl alcohol, coniferyl alcohol and synapyl alcohol. In the lignin polymer matrix, the monolignol moieties are linked through a different variety of interunit alkyl- or aryl-ether, carbon-carbon, and very low ester bonds; the most predominant bond in the lignin polymer is the  $\beta$ -O-4 ether type. Therefore, the main objective of depolymerization techniques is to dissociate the predominant  $\beta$ -O-4 bond that represents 60-70% of the total bonds in the biomolecule. The routes explored to carry out the depolymerization of lignin and its corresponding transformation to high added value products include techniques such as pyrolysis, catalytic hydrogenation, oxidation, hydrolysis and hydrodisintegration; Unfortunately, these techniques employ high temperatures, pressures and/or hard alkaline or acidic conditions that result in expensive processes with low yields and, often, lead to irreversible condensations reactions. For this reason, the development of new catalytic techniques that allow us to make use of this remaining resource, obtaining good performance percentages and maintaining soft operating conditions, is of vital interest in the incorporation of lignin as a raw material

The term ionic liquids (LIs) has recently been used to describe a class of organic salts that are liquid at temperatures of 60 ° C and 100 ° C and are characterized by having a large number of unique physicochemical properties, for which reason they have recently emerged as a new class of solvents capable of replacing organic solvents. LIs are capable of solubilizing lignin molecules and dissociating their dominant bonds due to their ease in breaking the hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions present in the biopolymer. Therefore, this research tested the ability of a series of imidazole-based ionic liquids to depolymerize lignin molecules in acid hydrolysis reactions. The conditions to be varied were: alkyl chain length and coordination anion. The results show that both the anion and the cation have an effect on the ability to depolymerize the lignin, the longer the alkyl chain, the higher the conversion percentage; the effectiveness of the anions was  $[\text{Cl}^-] > [\text{CH}_3\text{COOH}^-] > [\text{BF}_4^-]$ ; Furthermore, it was observed that there is no significant effect of temperature on the observed conversion percentage trends.

Additionally, the spectroscopic data suggest that the bond dissociation mechanism follows a typical Brønsted acid-catalyzed reaction mechanism, since the signals show a decrease in phenolic components and guaiacil and syringyl units in the dry samples of the lignins obtained during the hydrolysis process. Theoretical results of quantum molecular dynamics and electronic structure support these results.

# ÍNDICE GENERAL

---

<b>ÍNDICE GENERAL</b>	XII
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	XV
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	XXV
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	XXVII
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación	3
1.3 Hipótesis	3
1.4 Objetivos	3
1.4.1 General	3
1.4.2 Específicos	3
<b>CAPÍTULO II. ANTECEDENTES</b>	7
2.1 Situación energética global	7
2.2 Bioenergéticos en México	8
2.3 Biomasa	9
2.4 Lignina	10
2.4.1 Tipos de Lignina	15
2.4.2 Lignina Kraft	16
2.4.3 Despolimerización química de lignina	17
2.4.4 Despolimerización catalizada por un ácido	19
2.4.5 Despolimerización catalizada por una base	22
2.5 Líquidos iónicos	27
2.5.2. Disolución de lignina en líquidos iónicos	30
2.6 Aplicaciones de la química teórica y computacional en el estudio de material lignocelulósico y líquidos iónicos	37
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA</b>	45
3.1 Metodología experimental	47
3.1.1 Síntesis de líquidos iónicos	47
3.1.1.1 Síntesis precursores	48
3.1.1.2 Reacciones de metátesis	49
3.1.1.3 Reacción de intercambio iónico vía hidróxidos intermediarios	50
3.1.2 Caracterización espectroscópica de los líquidos iónicos	50
3.1.3 Despolimerización de lignina catalizada por ácido asistida con líquidos iónicos	51

3.1.4 Caracterización química de la lignina	52
3.2 Metodología teórica	53
3.2.1 Cálculos de estructura electrónica	53
3.2.2 Análisis de interacciones débiles	54
3.2.3 Cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer	54
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
4.1 Caracterización espectroscópica de líquidos iónicos	56
4.2 Despolimerización acida asistida por líquidos iónicos	59
4.3 Caracterización espectroscópica de la lignina con espectroscopía infrarroja	63
4.4 Estructura electrónica	67
4.4.1 Optimización y análisis de población con cargas NBO y potencial electrostático de los componentes iónicos de los sistemas en estudio	68
4.4.2 Análisis de resultados de los líquidos iónicos	71
4.4.2.1 Optimización y análisis de interacciones débiles con parámetros geométricos	71
4.4.2.2 Análisis de población con cargas NBO, potencial electrostático y momento dipolar	73
4.4.2.3 Energía de interacción de los líquidos iónicos en estudio	75
4.4.2.4 Comparación de espectros infrarrojos	77
4.5 Dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer	78
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	80
<b>CAPÍTULO VI. ANEXOS</b>	
6.1 ANEXO A: TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA LIGNINA	
6.1.1 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	82
6.2 ANEXO B: QUÍMICA TEÓRICA	
6.2.1 Química teórica	84
6.2.1.1 Ecuación de Schrödinger	84
6.2.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer	85
6.2.1.3 Superficie de energía potencial	86
6.2.1.4 Métodos computacionales	86
6.2.1.5 Métodos <i>ab initio</i>	87
6.2.1.6 Métodos semiempíricos	88
6.2.1.6.1 Método parametrizado 3	88
6.2.1.7 Teoría de funcionales de la densidad	88
6.2.1.7.1 PW91	91
6.2.1.7.2 B3LYP	91
6.2.1.7.3 M06-2X	91
6.2.1.8 Conjunto de funciones de base	92
6.2.1.8.1 Funciones polarizadas y difusas	93
6.2.1.8.2 Funciones de base numéricas	94
6.2.1.8.3 DGDZVP2	94

6.2.1.8.4 Base 6-311++G**	95
6.2.1.9 Error de superposición de base	96
6.2.1.10 Análisis de población NBO	96
6.2.1.11 Análisis de potencial electrostático	97
6.3 ANEXO C: CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	
6.3.1 Datos Espectroscópicos de los Líquidos Iónicos Sintetizados	99
6.3.2 Espectros de $^1\text{H}$ -RMN de los líquidos iónicos sintetizados	101
6.3.3 Espectros de $^{13}\text{C}$ -RMN de los líquidos iónicos sintetizados	105
6.3.4 Espectros IR de los líquidos iónicos sintetizados	110
6.4 ANEXO D: RESULTADOS DE LA PREOPTIMIZACIÓN	
6.4.1 Preoptimización de los iones con PM3	111
6.4.2 Preoptimización de los iones con B3LYP	113
6.4.3 Preoptimización del sistema líquido iónico con PM3	113
6.4.4 Preoptimización del sistema líquido iónico con B3LYP	115
6.5 ANEXO E: INTERACCIONES DÉBILES	
6.5.1 Ion-ion	118
6.5.2 Puente de hidrógeno o enlace de hidrógeno	119
6.5.3 Cation- $\pi$	120
6.5.4 C-H- $\pi$	120
6.6 ANEXO F: COMPARACIÓN DE ESPECTROS	121
6.7 ANEXO G: DINÁMICA MOLECULAR CUÁNTICA	126

## CAPÍTULO VI. REFERENCIAS

# ÍNDICE DE FIGURAS

## CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

<b>Figura 2.1</b>	Oferta interna bruta mundial de energía, 2014.	7
<b>Figura 2.2</b>	Producción de energía primaria en Petajoules en México en 2015.	7
<b>Figura 2.3</b>	Ilustración esquemática de la composición química de la biomasa lignocelulósica, adaptado Ref. [1].	10
<b>Figura 2.4</b>	Monolignoles básicos de la lignina: alcohol $\rho$ -coumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico y sus unidades fenilpropanoides de procedencia: $\rho$ -hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S)	11
<b>Figura 2.5</b>	Enlaces tipo alquil- aril- éter ( $\text{---}$ ) y carbono-carbono ( $\text{---}$ ) más abundantes encontrados en la estructura de lignina de: a) $\beta$ -O-4, b) $\alpha$ -O-4, c) 4-O-5, d) $\beta$ -5, e) (5-5), f) $\beta$ -1 y g) $\beta$ - $\beta$ , adaptada Ref. [2].	12
<b>Figura 2.6</b>	Esquema representativo de la estructura de la molécula de lignina, adaptado Ref. [3].	13
<b>Figura 2.7</b>	Esquema representativo de los diferentes procesos de transformación de la lignina, adaptado Ref. [4].	14
<b>Figura 2.8</b>	Modelo con las características representativas de: a) lignina kraft de pino, adaptada de la Ref. [2] y b) Lignina <i>alkali</i> , estructura química proporcionada por el proveedor Sigma-Aldrich.	17
<b>Figura 2.9</b>	Mecanismo de reacción de la despolimerización catalizada por ácido del enlace $\beta$ -fenil éter de la lignina, adaptado Ref. [5][6]	20
<b>Figura 2.10</b>	Mecanismo de ruptura del enlace $\alpha$ -aril-éter en compuestos fenólicos modelo con despolimerización catalizada por una base, adaptado Ref. [5], [7].	23
<b>Figura 2.11</b>	Mecanismo de ruptura del enlace $\beta$ -aril-éter en compuestos modelos no fenólicos con despolimerización catalizada por una base, adaptado Ref. [5][8].	23
<b>Figura 2.12</b>	Reacciones de condensación en unidades fenólicas ocurridas en la despolimerización catalizada por una base, adaptado Ref. [5].	24
<b>Figura 2.13</b>	Cationes y aniones más utilizados para formar líquidos iónicos.	28
<b>Figura 2.14</b>	Típicas rutas de síntesis para la preparación de líquidos iónicos, adaptada Ref. [9].	28
<b>Figura 2.15</b>	Esquema representativo de los diferentes tipos de interacciones presentes en los LIs base imidazolio, adaptado Ref. [10]	29
<b>Figura 2.16</b>	Mecanismo catalizado por ácido propuesto para la hidrólisis de enlaces $\beta$ -O-4 de GG y VG, adaptado Ref. [6], [11]	33
<b>Figura 2.17</b>	Disociación del enlace $\beta$ -O-4 de los compuestos modelo de lignina GG y VG, adaptado Ref. [5], [12].	34
<b>Figura 2.18</b>	Mecanismo de reacción en la degradación de los compuestos modelo de lignina GG y VG en LIs, adaptado Ref. [13].	36

<b>Figura 2.19</b>	Posible mecanismos de reacción de la conversión de GG a productos primarios mediante despolimerización catalizada por una base con TDB, adaptado Ref. [14]	37
--------------------	--	----

### CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

<b>Figura 3.1</b>	Metodología teórico-experimental planteada.	45
<b>Figura 3.2</b>	Ruta de síntesis del haluro de 1-alquil-3-metilimidazol.	47
<b>Figura 3.3</b>	Ruta de síntesis utilizada para la preparación de los líquidos iónicos en estudio.	48
<b>Figura 3.4</b>	Ruta de síntesis del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio	49
<b>Figura 3.5</b>	Ruta de síntesis del bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio	49
<b>Figura 3.6</b>	Ruta de síntesis por reacción de metátesis para la preparación de los líquidos iónicos con anión [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ].	49
<b>Figura 3.7</b>	Ruta de síntesis por reacción vía hidróxidos intermediarios utilizada para sintetizar los LIs: [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH[Cl <sup>-</sup> ]], [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH[Cl <sup>-</sup> ]] y [HMIM <sup>+</sup> ][[Cl <sup>-</sup> ]].	50
<b>Figura 3.8</b>	Esquema de la hidrólisis ácida de lignina asistida con líquidos iónicos	52
<b>Figura 3.9</b>	Modelo de lignina usado en los cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer	54
<b>Figura 3.710</b>	Modelo de caja triclínica construida para los sistemas LI-lignina	55

### CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<b>Figura 4.1</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O a 400 MHz.	57
<b>Figura 4.2</b>	Espectro RMN <sup>13</sup> C del líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O a 100 MHz.	58
<b>Figura 4.3</b>	Espectro de infrarrojo de los líquidos iónicos: cloruro de 1-butil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (—) y acetato de 1-butil-3-metilimidazol (—).	59
<b>Figura 4.4</b>	Ligninas secas obtenidas durante la hidrólisis ácida asistida con los LIs: a) [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]; b) [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]; c) [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]; d) [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]; e) [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]; f) [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]; g) [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]; h) [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]; i) [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]; y j) lignina kraft	60
<b>Figura 4.5</b>	Porcentajes de conversión de lignina obtenidos durante la despolimerización ácida asistida con líquidos iónicos a diferentes temperaturas.	62
<b>Figura 4.6</b>	a) espectro de infrarrojo de la lignina kraft; b) ampliación de la región espectral de 1800 a 750 cm <sup>-1</sup> del espectro infrarrojo de la lignina kraft.	64

<b>Figura 4.7</b>	Espectros infrarrojos de las ligninas obtenidas en la despolimerización ácida asistida por los líquidos iónicos en estudio con catión [EMIM <sup>+</sup> ] donde: acetato de 1-etil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol (—), cloruro de 1-etil-3-metilimidazol (—) y lignina kraft (—).	66
<b>Figura 4.8</b>	Espectros infrarrojos de las ligninas obtenidas en la despolimerización ácida asistida por los líquidos iónicos en estudio con catión [BMIM <sup>+</sup> ] donde: acetato de 1-butil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (—), cloruro de 1-butil-3-metilimidazol (—) y lignina kraft (—).	66
<b>Figura 4.9</b>	Espectros infrarrojos de las ligninas obtenidas en la despolimerización ácida asistida por los líquidos iónicos en estudio con catión [HMIM <sup>+</sup> ] donde: acetato de 1-hexil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazol (—), cloruro de 1-hexil-3-metilimidazol (—) y lignina kraft (—).	67
<b>Figura 4.10</b>	Nomenclatura usada para los cationes: a) [EMIM <sup>+</sup> ], b) [BMIM <sup>+</sup> ] y c) [HMIM <sup>+</sup> ].	68
<b>Figura 4.11</b>	Análisis de población de los cationes [EMIM <sup>+</sup> ], [BMIM <sup>+</sup> ] y [HMIM <sup>+</sup> ]: a), c) y e) corresponden al potencial electrostático con valor de isosuperficie de 0.0004 u.a.; y b), d) y f) al análisis de cargas NBO, respectivamente.	69
<b>Figura 4.12</b>	Momento dipolar de los cationes: a) [EMIM <sup>+</sup> ], b) [BMIM <sup>+</sup> ] y c) [HMIM <sup>+</sup> ].	70
<b>Figura 4.13</b>	Análisis de población de los aniones [Cl <sup>-</sup> ], [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] y [CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]: a), c) y e) análisis de cargas NBO, y b), d) y f) potencial electrostático con valor de isosuperficie de 0.0004 u.a., respectivamente.	70
<b>Figura 4.14</b>	Análisis de interacciones de tipo puente de hidrógeno (líneas discontinuas) propuestas a partir de parámetros geométricos de la estructura optimizada con el nivel M06-2X/6-311++G** de los líquidos iónicos: a) [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ], b) [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] y c) [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ].	72
<b>Figura 4.15</b>	Análisis de interacciones de tipo puente de hidrógeno (líneas discontinuas) propuestas a partir de parámetros geométricos de la estructura optimizada con el nivel M06-2X/6-311++G** de los líquidos iónicos: a) [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ], b) [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] y c) [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ].	73
<b>Figura 4.16</b>	Análisis de interacciones de tipo puente de hidrógeno (líneas discontinuas) propuestas a partir de parámetros geométricos de la estructura optimizada con el nivel M06-2X/6-311++G** de los líquidos iónicos: a) [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ], b) [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ] y c) [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ].	73
<b>Figura 4.17</b>	Potencial electrostático, con valor de isosuperficie de 0.0004 u.a., y análisis de cargas NBO de la estructura optimizada con el nivel	74



M06-2X/6-311++G\*\* de los líquidos iónicos: a) [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], b) [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], c) [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], d) [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], e) [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], f) [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], g) [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], h) [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] y i) [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>].

**Figura 4.18** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]. 77

## CAPÍTULO VI. ANEXOS

<b>Figura 6.1</b>	Escala de colores para representar cargas atómicas.	98
<b>Figura 6.2</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	101
<b>Figura 6.3</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	101
<b>Figura 6.4</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	102
<b>Figura 6.5</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	102
<b>Figura 6.6</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	103
<b>Figura 6.7</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	103
<b>Figura 6.8</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	104
<b>Figura 6.9</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	105
<b>Figura 6.10</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H del líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	105
<b>Figura 6.11</b>	Espectro RMN <sup>13</sup> C del líquido iónico cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	105
<b>Figura 6.12</b>	Espectro RMN <sup>13</sup> C del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	106
<b>Figura 6.13</b>	Espectro RMN <sup>13</sup> C del líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	106
<b>Figura 6.14</b>	Espectro RMN <sup>13</sup> C del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	107
<b>Figura 6.15</b>	Espectro RMN <sup>13</sup> C del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio en D <sub>2</sub> O.	107

<b>Figura 6.16</b>	Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolio en $\text{D}_2\text{O}$ .	108
<b>Figura 6.17</b>	Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio en $\text{D}_2\text{O}$ .	108
<b>Figura 6.18</b>	Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio en $\text{D}_2\text{O}$ .	109
<b>Figura 6.19</b>	Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del líquido iónico acetato de 1-hexil-3-metilimidazolio en $\text{D}_2\text{O}$ .	109
<b>Figura 6.20</b>	Espectro de infrarrojo de los líquidos iónicos: cloruro de 1-etil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol (—) y acetato de 1-etil-3-metilimidazol (—).	110
<b>Figura 6.21</b>	Espectro de infrarrojo de los líquidos iónicos: cloruro de 1-butil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (—) y acetato de 1-butil-3-metilimidazol (—).	110
<b>Figura 6.22</b>	Espectro de infrarrojo de los líquidos iónicos: cloruro de 1-hexil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazol (—) y acetato de 1-hexil-3-metilimidazol (—).	110
<b>Figura 6.23</b>	Estructuras de menor energía obtenidas en la optimización del ion $[\text{EMIM}^+]$ con el nivel PM3: a) $[\text{EMIM}^+]$ -1, b) $[\text{EMIM}^+]$ -2, c) $[\text{EMIM}^+]$ -3 y d) $[\text{EMIM}^+]$ -4.	112
<b>Figura 6.24</b>	Estructuras de menor energía obtenidas en la optimización del ion $[\text{BMIM}^+]$ con el nivel PM3: a) $[\text{BMIM}^+]$ -1 y b) $[\text{BMIM}^+]$ -2.	112
<b>Figura 6.25</b>	Estructuras de menor energía obtenidas en la optimización del ion $[\text{HMIM}^+]$ con el nivel PM3: a) $[\text{HMIM}^+]$ -1, b) $[\text{HMIM}^+]$ -2 y c) $[\text{HMIM}^+]$ -3.	112
<b>Figura 6.26</b>	Posiciones probadas en la optimización del sistema LI con el nivel PM3: a) alrededor del anillo imidazol, b) en el plano formado con el anillo imidazol y c) fuera del plano formado con el anillo imidazol.	114
<b>Figura 6.27</b>	Esquema de la interacción catión- $\pi$ , Ref. [15].	120
<b>Figura 6.28</b>	Esquema de la interacción C-H- $\pi$ , Ref. [16].	120
<b>Figura 6.29</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI $[\text{EMIM}^+][\text{Cl}^-]$ .	121
<b>Figura 6.30</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI $[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ .	122
<b>Figura 6.31</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ .	122

<b>Figura 6.32</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ].	123
<b>Figura 6.33</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ].	123
<b>Figura 6.34</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ].	124
<b>Figura 6.35</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ].	124
<b>Figura 6.36</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ].	125
<b>Figura 6.37</b>	Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ].	125
<b>Figura 6.38</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	126
<b>Figura 6.39</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	126
<b>Figura 6.40</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	127
<b>Figura 6.41</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	127
<b>Figura 6.42</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	128
<b>Figura 6.43</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	128
<b>Figura 6.44</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	129
<b>Figura 6.45</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	129
<b>Figura 6.46</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	130
<b>Figura 6.47</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	130

<b>Figura 6.48</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	131
<b>Figura 6.49</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	131
<b>Figura 6.50</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	132
<b>Figura 6.51</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	132
<b>Figura 6.52</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	133
<b>Figura 6.53</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	133
<b>Figura 6.54</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	134
<b>Figura 6.55</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	134
<b>Figura 6.56</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	135
<b>Figura 6.57</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	135
<b>Figura 6.58</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	136
<b>Figura 6.59</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	136
<b>Figura 6.60</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	137
<b>Figura 6.61</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	137
<b>Figura 6.62</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	138
<b>Figura 6.63</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	138
<b>Figura 6.64</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	139
<b>Figura 6.65</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	139

<b>Figura 6.66</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	140
<b>Figura 6.67</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	140
<b>Figura 6.68</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	141
<b>Figura 6.69</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	141
<b>Figura 6.70</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	142
<b>Figura 6.71</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	142
<b>Figura 6.72</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	143
<b>Figura 6.73</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	143
<b>Figura 6.74</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	144
<b>Figura 6.75</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	144
<b>Figura 6.76</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	145
<b>Figura 6.77</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	145
<b>Figura 6.78</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	146
<b>Figura 6.79</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	146
<b>Figura 6.80</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	147
<b>Figura 6.81</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	147

<b>Figura 6.82</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	148
<b>Figura 6.83</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	148
<b>Figura 6.84</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	149
<b>Figura 6.85</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	149
<b>Figura 6.86</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	150
<b>Figura 6.87</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	150
<b>Figura 6.88</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	151
<b>Figura 6.89</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	151
<b>Figura 6.90</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	152
<b>Figura 6.91</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	152
<b>Figura 6.92</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	153
<b>Figura 6.93</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	153
<b>Figura 6.94</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	154
<b>Figura 6.95</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	154
<b>Figura 6.96</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	155
<b>Figura 6.97</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	155

<b>Figura 6.98</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	156
<b>Figura 6.99</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	156
<b>Figura 6.100</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVE.	157
<b>Figura 6.101</b>	Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	157
<b>Figura 6.102</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	158
<b>Figura 6.103</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVE.	158
<b>Figura 6.104</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	159
<b>Figura 6.105</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	159
<b>Figura 6.106</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>erythro</i> con el ensamble microcanónico NVT.	160
<b>Figura 6.107</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	160
<b>Figura 6.108</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	161
<b>Figura 6.109</b>	Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]- <i>threo</i> con el ensamble microcanónico NVT.	161

# ÍNDICE DE TABLAS

---

## CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

<b>Tabla 2.1</b>	Principales procesos de conversión catalítica de lignina a productos de valor agregado, adaptada Ref. [56]	18
<b>Tabla 2.2</b>	Degradación de lignina y compuestos modelo por despolimerización catalizada por ácido Ref. [5], [57].	22
<b>Tabla 2.3</b>	Degradación de lignina y compuestos modelo por despolimerización catalizada por una base Ref. [5], [57].	27
<b>Tabla 2.4</b>	Estudios teóricos y computacionales aplicados en lignocelulosa, adaptado Ref. [93]	38

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

<b>Tabla 3.1</b>	Líquidos iónicos propuestos	46
------------------	-----------------------------	----

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<b>Tabla 4.1</b>	Porcentajes de conversión de lignina obtenidos durante la despolimerización ácida asistida con líquidos iónicos a diferentes temperaturas	61
<b>Tabla 4.2</b>	Valor de momento dipolar, en Debye, de los líquidos iónicos en estudio.	75
<b>Tabla 4.3</b>	Entalpía y energía de Gibbs de los LIs en estudio, calculadas en la optimización la de geometría con el nivel M06-2X/6-311++G**.	76
<b>Tabla 4.4</b>		78

## CAPÍTULO VI. ANEXOS

<b>Tabla 6.1</b>	Asignación de señales FI-IR del componente de lignina típico en biomasa.[17], [18]	82
<b>Tabla 6.2</b>	Asignación de señales FT-IR de lignina Kraft dura y suave.[19]	83
<b>Tabla 6.3</b>	Clasificación de Perdew para los funcionales de intercambio y correlación.	90
<b>Tabla 6.4</b>	Energías relativas, $\Delta E_{rel}$ , de los cationes [EMIM <sup>+</sup> ], [BMIM <sup>+</sup> ] y [HMIM <sup>+</sup> ], optimizados con el nivel PM3.	111
<b>Tabla 6.5</b>	Energías relativas, $\Delta E_{rel}$ , de los cationes [EMIM <sup>+</sup> ], [BMIM <sup>+</sup> ] y [HMIM <sup>+</sup> ], optimizados con el nivel B3LYP/DZVP2.	113
<b>Tabla 6.6</b>	Energías relativas, $\Delta E_{rel}$ , de las posiciones probadas en la optimización de los LI, con catión [EMIM <sup>+</sup> ], con el nivel PM3. <sup>a</sup>	114



<b>Tabla 6.7</b>	Energías relativas, $\Delta E_{rel}$ , de las posiciones probadas en la optimización de los LIs, con catión [BMIM <sup>+</sup> ] y [HMIM <sup>+</sup> ], con el nivel PM3. <sup>a</sup>	115
<b>Tabla 6.8</b>	Energías relativas, $\Delta E_{rel}$ , obtenidas en la optimización de los LI, con catión [EMIM <sup>+</sup> ], [BMIM <sup>+</sup> ] y [HMIM <sup>+</sup> ], con el nivel TFD B3LYP/DZVP2. <sup>a</sup>	116
<b>Tabla 6.9</b>	Interacciones no covalentes más comunes.	118
<b>Tabla 6.10</b>	Parámetros usados para estimar y clasificar un puente de hidrógeno, donde D es el átomo donador, H el átomo del hidrógeno y A el átomo aceptor.	119

# LISTA DE ABREVIATURAS

---

BF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato
BMIM	1-butil-3-metilimidazolio
Br <sup>-</sup>	Bromuro
Cl <sup>-</sup>	Cloruro
CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup>	Acetato
DCA	Despolimerización catalizada por un ácido
DCB	Despolimerización catalizada por una base
DM	Dinámica molecular
DMBO	Dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer
EE	Enol éter
EMIM	1-etil-3-metilimidazolio
G	Guayacilo
H	p-hidroxifenilo
HMPY	1-hexil-4-metilpiridinio
IR	Infrarrojo
LI	Líquido iónico
NBO (por sus siglas en inglés)	Orden natural de enlace ( <i>natural bond order</i> )
NVE	Número de partículas, volumen y energía constantes
NVT	Número de partículas, volumen y temperatura constantes
PE	Potencial electrostático
PM3	Método parametrizado 3
QC	Química computacional
S	Siringilo
TFD	Teoría funcionales de la densidad
VG	Guaiacil éter
VEE	Análogo EE para el caso VG
RMN	Resonancia magnética nuclear

# I. INTRODUCCIÓN

---

La disminución de reservas de petróleo, combinada con la elevada demanda de este recurso por las economías emergentes, así como preocupaciones ambientales referidas al uso desmedido de combustibles fósiles ha derivado en la búsqueda de combustibles renovables, permitiendo, entre otros beneficios disminuir las emisiones de carbón al medio ambiente y mitigar de manera importante los efectos adversos del cambio climático.[20], [21]

La lignina es la encargada de proveer rigidez y fuerza mecánica a la pared celular de organismos vegetales.[22] Debido a la estructura de la lignina y a sus propiedades químicas se pueden obtener productos químicos a base de compuestos aromáticos y combustibles.[23] Diferentes grupos de investigación han sugerido que la utilización eficaz de la lignina podría desempeñar un papel importante en la concepción de biorefinerías.[5] Sin embargo, la naturaleza recalcitrante de la lignina y las dificultades encontradas para efectuar la despolimerización, aunada a su baja solubilidad con solventes orgánicos comunes, resultan en procesos de conversión que emplean condiciones extremas de temperatura, presión y acidez, desencadenando en la activación de reactivos que son incompatibles en la producción de combustibles “verdes”. [24] Por otra parte, los líquidos iónicos (LIs) son solventes ventajosos para la conversión de lignina a producto de valor agregado debido a su facilidad para disolverla, además de favorecer la formación de carbocationes.[25], [26] Los líquidos iónicos también, se han utilizado ampliamente como solventes para la disolución de celulosa, lignina y biomasa,[27] debido a la presencia de interacciones débiles entre las biomoléculas y LIs.[28]

A la fecha, se han llevado a cabo estudios teóricos y experimentales para entender el efecto de los LIs en procesos encaminados a la producción de productos de valor agregado derivados de lignina, por medio de estudios de estructura electrónica, dinámica molecular y técnicas espectroscópicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopía Infrarroja (IR).[29]–[31] A nivel molecular, los cálculos de estructura electrónica no sólo proporcionan una visión microscópica, sino también una interpretación cuantitativa congruente con las observaciones experimentales.[32] Razón por la cual, en este trabajo, se propone un estudio teórico-experimental, que permita analizar la interacción entre el biopolímero de lignina y los LIs, para así, seleccionar el o los LIs más eficientes para disolver los enlaces presentes en la

lignina. Para entender este mecanismo complejo, en este proyecto de investigación se realizó una evaluación exhaustiva sobre la reactividad de dímeros de la lignina, así como el análisis de las interacciones débiles participantes en el sistema lignina-LI, aplicando métodos de química teórica y computacional, posteriormente los resultados fueron complementados con técnicas experimentales.

### 1.1 Planteamiento del problema

La creciente conciencia ambiental en conjunto con el futuro incierto de los combustibles fósiles ha producido un creciente interés en la búsqueda de rutas alternas para satisfacer las necesidades energéticas mundiales, como lo son la energía solar, eólica y biomasa. La biomasa, que es cualquier materia orgánica que es renovable con el tiempo, es entre la diversidad de recursos renovables el único recurso de carbón orgánico renovable de la naturaleza. La biomasa lignocelulósica, es la forma más abundante de biomasa en la tierra, y se conforma por tres principales componentes: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina; como el segundo biopolímero natural más abundante, después de la celulosa, la lignina ha llamado la atención de muchos científicos durante varios siglos. El modelo estructural de la lignina nativa sugiere que esta materia prima podría ser convertida en compuestos aromáticos, fenoles y saturados cíclicos, y, dependiendo del tipo de lignina, esta puede ser convertida en muchos productos, sin embargo, la naturaleza recalcitrante de la lignina, aunada a su compleja estructura química y baja solubilidad con los solventes orgánicos convencionales, constituye un gran obstáculo para su valorización química.

En la matriz del polímero de lignina, las fracciones de monolignol se enmarcan a través de una diferente variedad de enlaces interunidades de alquil- o aril- éter, carbono-carbono y enlaces éster muy bajos, por lo que, la macromolécula de lignina tiene pocos grupos hidroxilo fenólicos libres puesto que la mayor parte de ellos participan en los enlaces éter presentes entre las unidades monoméricas. La proporción de estos enlaces en la estructura del biopolímero depende no solo del tipo de madera sino también de la parte de la planta de donde es extraída la biomasa lignocelulósica, sin embargo, el enlace más predominante en el polímero de lignina es el tipo éter  $\beta$ -O-4. Por ello, el principal objetivo de las técnicas de despolimerización es disociar el predominante enlace  $\beta$ -O-4 que representa de un 60-70% de los enlaces presentes en la

biomolécula; entre las rutas exploradas para efectuar la despolimerización de la lignina y su correspondiente transformación a productos de alto valor agregado incluyen técnicas como la pirólisis, hidrogenación catalítica, oxidación, hidrólisis y hidrolesintegración; desafortunadamente emplean altas temperaturas, presiones y/o condiciones ásperas alcalinas o ácidas que resultan en procesos costosos con rendimiento bajos y, a menudo, dan lugar a condensaciones irreversibles a través de sustituciones electrofílicas en el núcleo aromático rico en electrones

La disolución o despolimerización de lignina es un proceso complejo que tiene como objetivo principal fragmentarla para posteriormente transformarla a productos químicos de interés. El primer paso de la despolimerización usualmente involucra la ruptura selectiva de la macromolécula del polímero en pequeños fragmentos. Entre las estrategias exploradas, la despolimerización catalizada por ácido y/o base, también conocida como hidrólisis ácida y/o básica, ha sido estudiada y aplicada durante mucho tiempo para la despolimerización y generación de monómeros aromáticos simples a partir de lignina en condiciones relativamente suaves, sin embargo, los rendimientos obtenidos siguen siendo bajos, pues el uso directo de la lignina nativa desactiva muy rápidamente el sistema catalítico, por lo que, si se desea un mayor rendimiento el proceso requerirá de condiciones de reacción mucho más drásticas para reducirla a sus componentes monoméricos o fracciones de ellos. No obstante, el aumento en las condiciones de reacción resulta en la formación reacciones no deseadas de recondensación y repolimerización. Razón por la cual, el desarrollo de nuevas técnicas catalíticas que nos permitan hacer uso de este recurso remanente obteniendo buenos porcentajes de rendimiento y mantener condiciones de operación suaves, es de vital interés en la incorporación de la lignina como materia prima en las biorefinerías, permitiendo su conversión a biocombustibles y productos químicos con valor agregado como fenoles y compuestos aromáticos.

### **1.2 Justificación**

El término líquidos iónicos (LIs) ha sido utilizado recientemente para describir a una clase de sales orgánicas que son líquidas a temperaturas de 60 °C y 100 °C; se caracterizan por tener un amplio número de propiedades fisicoquímicas, tales como baja presión de vapor, no inflamabilidad, estabilidad química a altas temperaturas y miscibilidad con solventes polares y

no polares, lo que los hace especialmente interesantes para diversas aplicaciones, por lo que recientemente han emergido como una nueva clase de disolventes capaces de reemplazar a los solventes orgánicos. Con anterioridad han sido reportadas aplicaciones de LIs para disolver biomasa lignocelulósica y convertirla en productos de valor agregado, demostrando que el uso de estos disolventes verdes resulta en procesos menos costosos, debido a la ausencia de condiciones extremas y altos porcentajes de conversión. Los LIs son capaces de solubilizar moléculas de lignina y disociar los enlaces dominantes presentes en la misma, como lo es el enlace  $\beta$ -O-4, debido a la facilidad que tienen para romper las interacciones de puente de hidrógeno y de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  presentes en el biopolímero. Sin embargo, su eficiencia en el proceso despolimerización depende fuertemente de la elección del líquido iónico (LI), por lo que, el diseño del o de los líquidos iónicos capaces de garantizar los mejores rendimientos es de vital importancia.

Los LIs están compuestos enteramente por iones; sus propiedades únicas se deben, en gran medida a esta la naturaleza iónica, por lo que, el amplio número de posibles combinaciones catión-anión permite una significativa flexibilidad a la hora de diseñar nuevos LIs y de optimizar sus propiedades físicas y químicas para aplicaciones particulares. La capacidad de deslignificación de LIs depende enteramente de la naturaleza química de los cationes y aniones y de su interacción con el sustrato, en este contexto, los LIs base imidazol, se encuentran en los más estudiados y aplicados en procesos de tratamiento y despolimerización de lignina pues su estructura química le permite interactuar a través de diferentes interacciones débiles con estructuras poliméricas de alto peso molecular, facilitando su fragmentación y posterior disolución. Aniones coordinados fuertes, como como cloruro  $[\text{Cl}^-]$  y acetato  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ , y menos coordinados, como el tetrafluoroborato  $[\text{BF}_4^-]$ , combinados con LIs base imidazol, han mostrado resultados satisfactorios en la conversión de lignina y biomasa lignocelulósica.

Por esta razón, en este proyecto se propone la incorporación de una serie de LIs derivados de imidazol, los cuales actuarán como solvente y sistema catalítico en reacciones de hidrólisis ácida para potencializar la fragmentación del biopolímero a compuestos fenólicos de interés. Además, se analizó el efecto en la eficiencia de los LIs para despolimerizar lignina variando de la longitud de cadena en el sustituyente alquilo del anillo imidazol y la coordinación del anión. Esto representa un gran reto, por lo cual es necesario abordarlo con estudios detallados a fin de

generar el conocimiento y las herramientas necesarias. Para esto, en este trabajo se planteó un estudio teórico-experimental a partir de las propiedades termodinámicas de los LIs permitió en diseño de los LIs con para este fin, de manera que se su uso pueda potencializar los porcentajes de conversión de lignina a productos de valor agregado. En una primera etapa, se estudiaron teóricamente los LIs con mayor potencial para fragmentar modelos de lignina y posteriormente se realizaron una serie de pruebas experimentales aplicando el sistema LI como disolvente y medio catalítico. Los cambios estructurales resultado de la fragmentación del biopolímero fueron caracterizado aplicando técnicas espectroscópicas.

### 1.3 Hipótesis

La facilidad que han presentado algunos líquidos iónicos para disolver la celulosa, lignina y sus derivados es favorecida por la ruptura de enlaces como el  $\beta$ -O-4, vía un mecanismo de reacción por carbocationes, por lo que se establece que debido las propiedades fisicoquímicas que presentan los LIs, estos son capaces de incrementar los rendimientos obtenidos en reacciones de despolimerización utilizadas para la conversión de lignina a productos de valor agregado.

### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 General

Diseñar una serie de líquidos iónicos (LIs) y modelos de lignina, mediante técnicas de simulación y modelación molecular, estudiando su estructura electrónica individual, así como la interacción entre ellos, para conocer el costo energético de la ruptura del enlace enlaces  $\beta$ -O-4, en la despolimerización de la lignina para generar productos de valor y compararlo con datos experimentales.

#### 1.4.2 Específicos

1. Diseñar modelos de lignina, mediante técnicas de simulación y modelación molecular, estudiando su estructura electrónica individual, así como la evaluación de los diferentes LIs diseñados con la capacidad de fraccionarla.

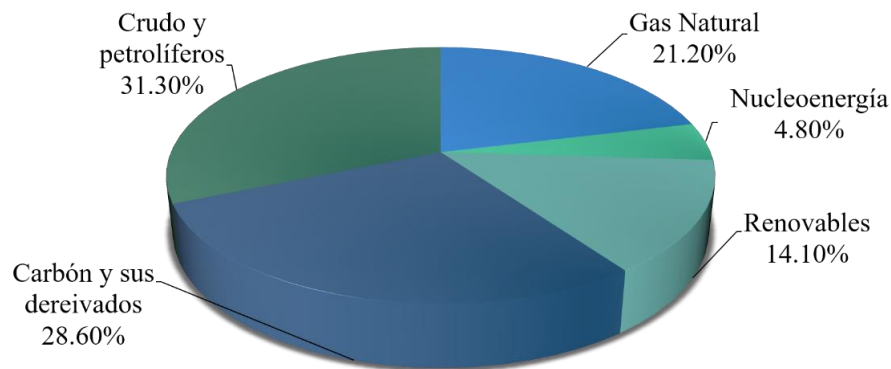
2. Estudiar la interacción entre ellos, para conocer el costo energético de la ruptura del enlace  $\beta$ -O-4, así como la formación de nuevos enlaces en la despolimerización de la lignina a productos de valor agregado.
3. Proponer aquellos LIs óptimos para su ensayo en pruebas de laboratorio para una despolimerización eficiente de diferentes tipos de lignina.
4. Caracterizar los productos de despolimerización de lignina por diferentes métodos analíticos.
5. Optimizar las condiciones de despolimerización de lignina con los LIs seleccionados por medio de simulación molecular y afinación de las condiciones de reacción experimentales.
6. Proponer ligninas tratadas con los LIs para su futura transformación catalítica a productos de valor agregado.



## II. ANTECEDENTES

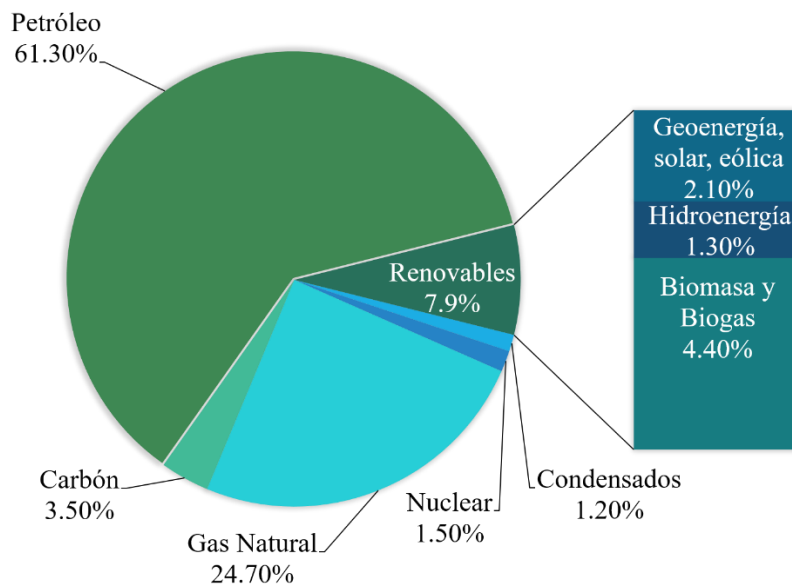
### 2.1 Situación energética global

Pese a los esfuerzos actuales de obtener energías renovables y más amigables con el medio ambiente y a la disminución de reservas de petróleo a nivel mundial, los combustibles fósiles siguen siendo la principal fuente energética en el mundo, Figura 2.1. Si bien, las energías provenientes de recursos renovables registraron un incremento del 2.5%, estas aún juegan un papel mínimo dentro del mercado energético global.



**Figura 2.1.** Oferta interna bruta mundial de energía, 2014, Ref. [18].

En el entorno nacional, la biomasa y el biogás son las principales fuentes de energía renovables explotadas, Figura 2.2. Pese a esto, ambos registraron, en 2015, un descenso en producción, del 3.0% y 1.0% para el biogás y la biomasa, respectivamente.[33]



**Figura 2.2.** Producción de energía primaria en Petajoules en México en 2015, Ref. [18].

## 2.2 Bioenergéticos en México

La bioenergía es la energía obtenida a partir de la biomasa. En 2013, la biomasa suministraba globalmente alrededor de 50,000 Petajoules (PJ) equivalente al 10% del consumo anual de energía primaria en el mundo. Se estima que para 2050, el potencial técnico de la biomasa sea de entre 200,000 y 500,000 PJ, con una demanda mundial de energía primaria ubicada en el rango de 600,000 PJ a 1000,000 PJ, así, la biomasa podría contribuir entre 25% y 30% de la mezcla futura de energía.[34] En México, la biomasa aporta el 4.22% del total de la energía primaria, el recurso básico es madera forestal en forma de leña (70.3%) y bagazo de caña (29.7%).[35] Si bien, el potencial energético de la biomasa en México no ha sido cuantificado hasta el momento, existen cifras de referencia sobre su valor en varios sectores que se ubican entre los 3,000 y 4,500 PJ por año considerando madera de bosques naturales y de plantaciones forestales, subproductos agrícolas, cultivos energéticos y residuos sólidos urbanos. Estas cifras representan entre 45% y 67% de la oferta interna bruta de energía nacional del año 2014, sin embargo, para ampliar las opciones de fuentes de energías renovables, proteger al medio ambiente y apoyar el desarrollo económico y social del país, se requiere de una serie de acciones estratégicas y del apoyo de recursos públicos y políticos.

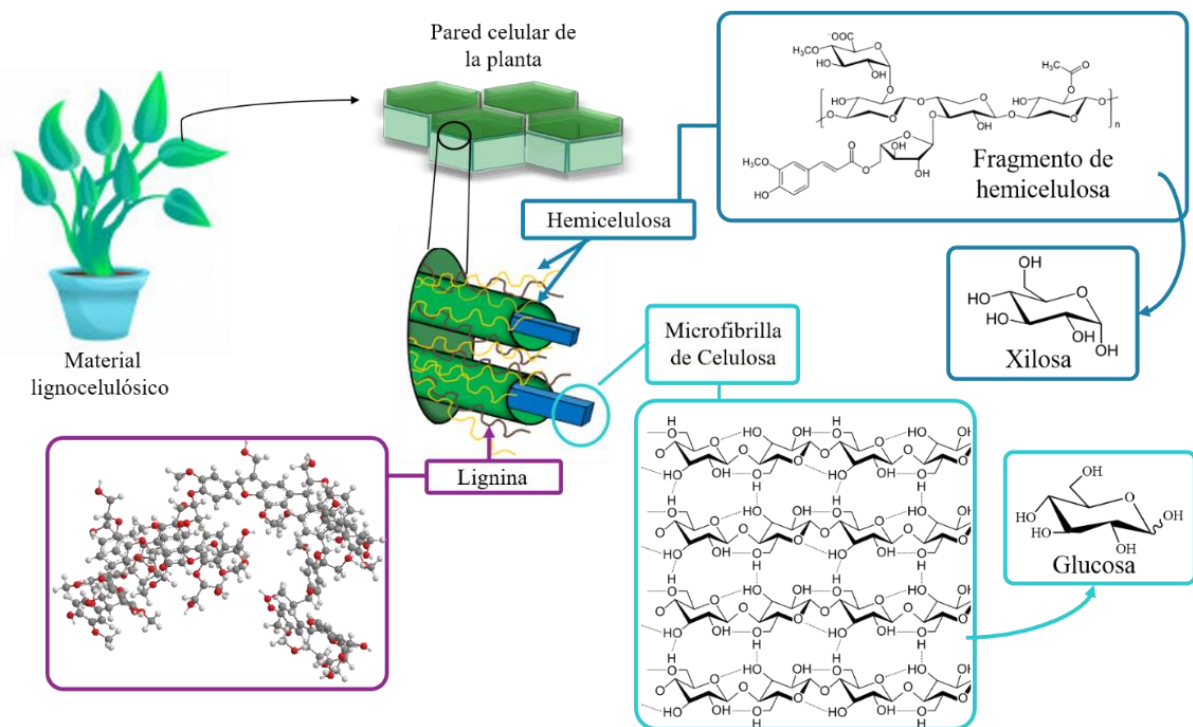
Actualmente, nuestro país cuenta con dos leyes que permiten el desarrollo específico de bioenergéticos en el territorio nacional, la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (LPDB, 2008) que promueve la producción de insumos y materias primas, así como la producción, transporte y comercialización de bioenergéticos, y la Ley para Aprovechamiento de las Energías Renovables y Financiamiento para la Transición Energética (LAERFTE, 2008) que regula el aprovechamiento de fuentes de energía renovables para generar electricidad,[36] ambas marcaron el inicio del marco jurídico aplicable a las energías renovables y la creación de programas encaminados a eliminar las barreras tecnológicas y académicas para explotar bioenergéticos de segunda y tercera generación. A pesar de que la biomasa en México no se aprovecha eficientemente a causa de la falta de mercados y la tendencia a consumir combustibles derivados de fósiles, se estima que la demanda de bioenergía para 2030 sea de 8,100 PJ, donde la distribución sería: 32% en el sector transporte, 28% en el sector comercial, 25% sector industrial y 15% generación de electricidad, por lo que es necesario generar información que permita el aprovechamiento e inclusión de este recurso.

### 2.3 Biomasa

La biomasa es cualquier materia orgánica que es renovable con el tiempo; entre la diversidad de recursos renovables (energía solar, energía eólica, etc.), la biomasa es el único recurso de carbón orgánico renovable de la naturaleza, lo que le confiere una ventaja única en la producción de productos de valor agregado, además de ser la cuarta fuente de energía, después del petróleo, el carbón y el gas natural.[20], [24].

En los últimos 10 años, el interés en la conversión de la biomasa a productos químicos aumentó fuertemente dentro de las empresas industriales y la academia, debido a la crisis energética mundial y su relación con el impacto ambiental. Las fuentes más importantes de biomasa incluyen desechos de productos forestales, residuos agrícolas, cultivos energéticos, plantas acuáticas, residuos orgánicos industriales y desechos verdes, los cuales requieren de un pretratamiento por medios químicos, físicos o biológicos para romper los enlaces químicos presentes en la estructura de la biomasa.[20], [37] La biomasa se utiliza, principalmente, para generar calor y energía, pero también puede ser transformada en productos de valor agregado y combustibles de alta calidad como: ácidos orgánicos (ej. ácido glucónico, ácido fórmico, ácido levulínico) y alcoholes (ej. alcoholes de azúcares, etilenglicol y propilenglicol) de la celulosa; compuestos base furfural (ej. 5-hidroximetilfurfural y furfural) de la celulosa y hemicelulosa; compuestos aromáticos y fenoles de la lignina, biodiesel y bioetanol.[38], [39] Por lo que, la conversión de biomasa en valiosos productos químicos y combustibles puede ayudar a disminuir la gran dependencia de los recursos fósiles y la reducción de emisiones de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, al medio ambiente.

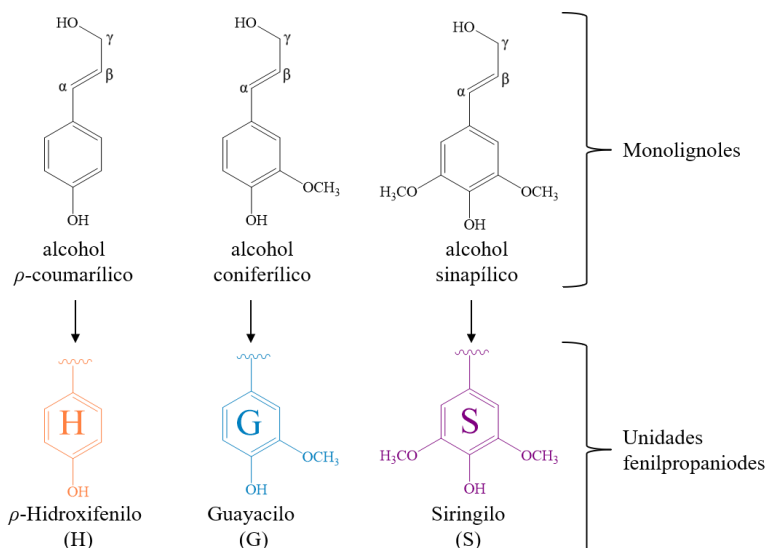
La biomasa lignocelulósica es la forma más abundante de biomasa en la tierra, con una producción anual de alrededor de 170 mil millones de toneladas métricas. Está conformada por tres principales componentes: la celulosa (40%-50%), un polímero de glucosa cristalina; la hemicelulosa (20%-30%), un complejo de polímero amorfo, cuyo mayor componente es la unidad manométrica xilosa; y, de principal interés en este trabajo, la lignina (15%-40%), un complejo de polímero amorfo tridimensional constituido por unidades de fenilpropanoides metoxiladas, Figura 2.3.[20], [24], [40]



**Figura 2.3.** Ilustración esquemática de la composición química de la biomasa lignocelulósica, adaptado Ref. [1].

## 2.4 Lignina

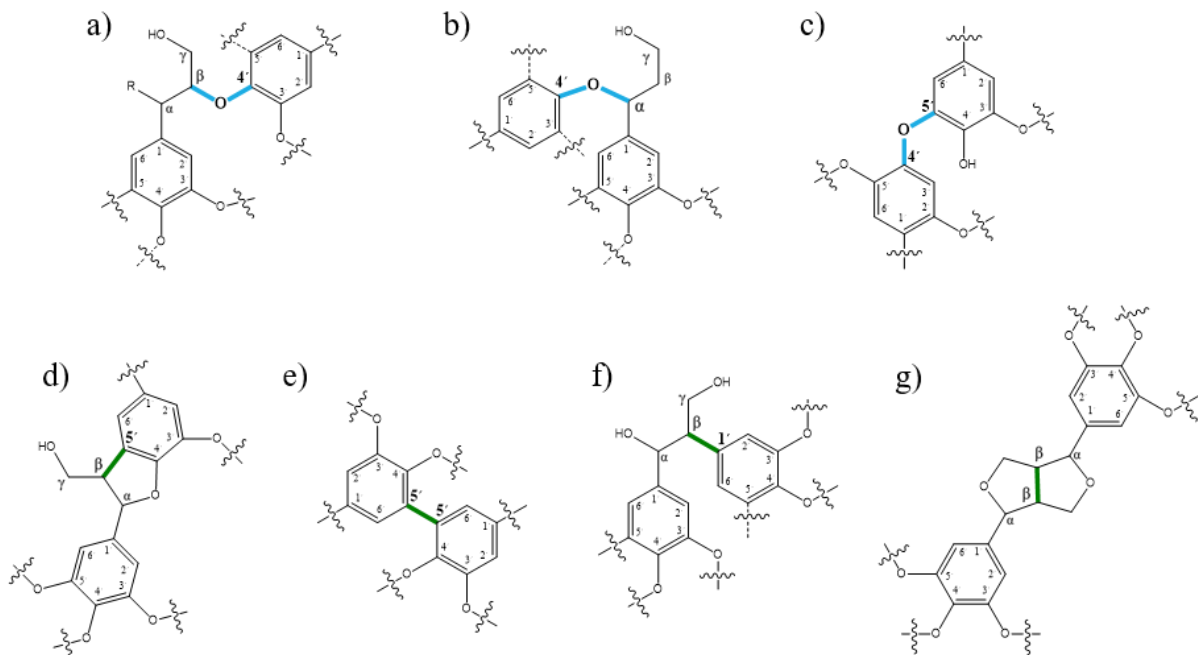
El término lignina es usado para describir un complicado y poco definido biopolímero fenólico, cuya función biológica, junto a los polisacáridos, es generar estructuras de tejido vegetal resistentes, proporcionando a las plantas una gran resistencia mecánica por lo que es considerada el pegamento natural de las plantas.[41], [42] Como el segundo biopolímero natural más abundante, después de la celulosa, la lignina ha llamado la atención de muchos científicos durante varios siglos, debido a su complejidad, falta de uniformidad y unión conjunta a otras sustancias.[43] La lignina es un polímero irregular polifenólico amorfo generado a través de la polimerización oxidativa de tres precursores fenólicos primarios de tipo fenilpropano, o monolignoles, que difieren del grado de sustitución del grupo metoxilo,  $-OCH_3$ , en el anillo fenólico: alcohol  $p$ -coumarílico (sin metoxilo), alcohol coniferílico (un grupo metoxilo) y alcohol sinapílico (dos grupos metoxilo). Estas unidades de monolignoles, cuando se incorporan en el polímero de lignina, crean una composición heterogénea de unidades fenilpropanoides que son denominadas genéricamente como unidades:  $p$ -hidroxifenilo (4-hidroxifenilo, **H**), guayacilo (4-hidroxi-3-metoxifenilo, **G**) y siringilo (4-hidroxi-3,5-dimetoxifenilo, **S**), Figura 2.4.[42], [44]



**Figura 2.4.** Monolignoles básicos de la lignina: alcohol  $\rho$ -coumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico y sus unidades fenilpropanoides de procedencia:  $\rho$ -hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S).

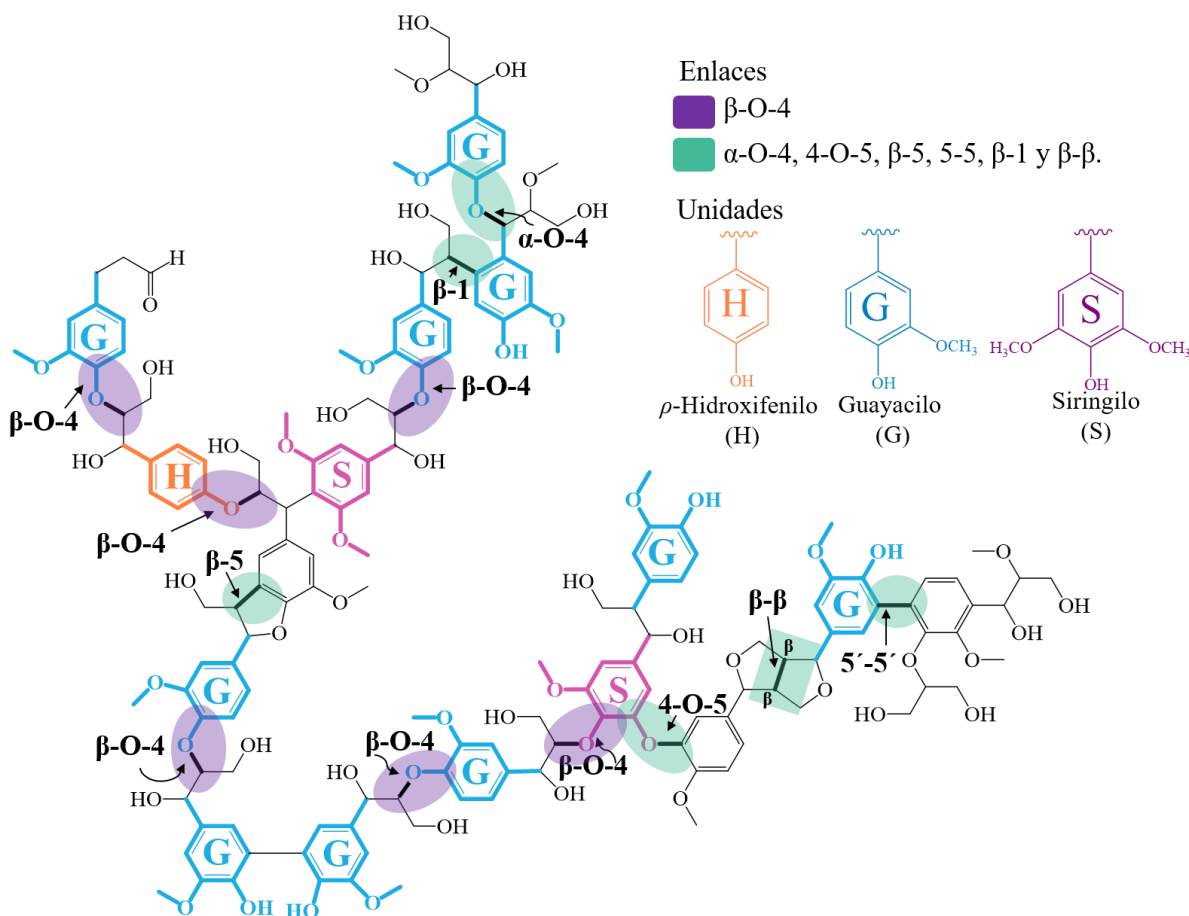
Las unidades de construcción de fenilpropano o bloques de distribución de lignina dependen de los tipos de biomasa vegetal, por lo que la lignina se puede clasificar en tres tipos llamados: tipo G (lignina de madera blanda), tipo G-S (lignina de madera dura) y tipo H-G-S (lignina de hierba).[3]

Así, las diferencias entre especies se manifiestan fundamentalmente en el valor de la relación G/S/H (unidades guayacilo/unidades siringilo/unidades hidroxifenilo). En general, la lignina de madera blanda tiene un contenido rico (~90%) de la unidad G con un contenido muy bajo de la unidad H, mientras que la lignina de madera dura contiene una mezcla de unidades G y S y la lignina de hierba contienen una mezcla de las tres unidades G, H y S; esto hecho, aunado a la ausencia de un patrón de repetición en el enlazamiento de dichas unidades dificulta extraordinariamente la caracterización completa de su estructura química.[44], [45] En la matriz del polímero de lignina, las fracciones de monolignol se enmarcan a través de una diferente variedad de enlaces interunidades de alquil- o aril- éter (~60–70%), carbono-carbono (~25–35%) y enlaces éster muy bajos (<5% en plantas herbáceas) que incluyen  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -5,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ -1,  $\beta$ -6,  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\alpha$ -O-4,  $\alpha$ -O- $\gamma$ ,  $\gamma$ -O- $\gamma$ , 1-O-4, 4-O-5, 1-5, 5-5 y 6-5. Según la literatura, siete enlaces principales contenidos en las moléculas de lignina son:  $\beta$ -aril-éter ( $\beta$ -O-4),  $\alpha$ -aril-éter ( $\alpha$ -O-4), bifenil-éter (4-O-5), fenilcumaran ( $\beta$ -5), bifenilo (5-5), 1,2-diarilpropano ( $\beta$ -1) y resinol ( $\beta$ - $\beta$ / $\alpha$ -O-5), Figura 2.5.[44]



**Figura 2.5** Enlaces tipo alquil- aril- éter (—) y carbono-carbono (—) más abundantes encontrados en la estructura de lignina de: a)  $\beta$ -O-4, b)  $\alpha$ -O-4, c) 4-O-5, d)  $\beta$ -5, e) (5-5), f)  $\beta$ -1 y g)  $\beta$ - $\beta$ , adaptada Ref. [2].

La proporción de los enlaces en la estructura del biopolímero depende no solo del tipo de madera sino también de la parte de la planta, sin embargo, el enlace más predominante en el polímero de lignina es el tipo éter  $\beta$ -O-4, también llamado arilglicerol- $\beta$ -aril y representa alrededor del 40-60% de todos los diferentes enlaces encontrados en la lignina, así, la macromolécula de lignina tiene pocos grupos hidroxilo fenólicos libres puesto que la mayor parte de ellos participan en los enlaces éter presentes entre las unidades monoméricas, fundamentalmente con el carbono central de la cadena lateral del propilo de otra unidad, pero también con carbonos bencílicos y, en menor medida, con carbonos terminales, de modo que, son estos enlaces fenólicos y aril-éter los que se rompen en cualquier proceso de deslignificación. Una representación esquemática está dada en la Figura 2.6, donde se observa la abundancia del enlace  $\beta$ -O-4 y la recurrencia de las unidades fenilpropanoide en la estructura de la lignina.[46]

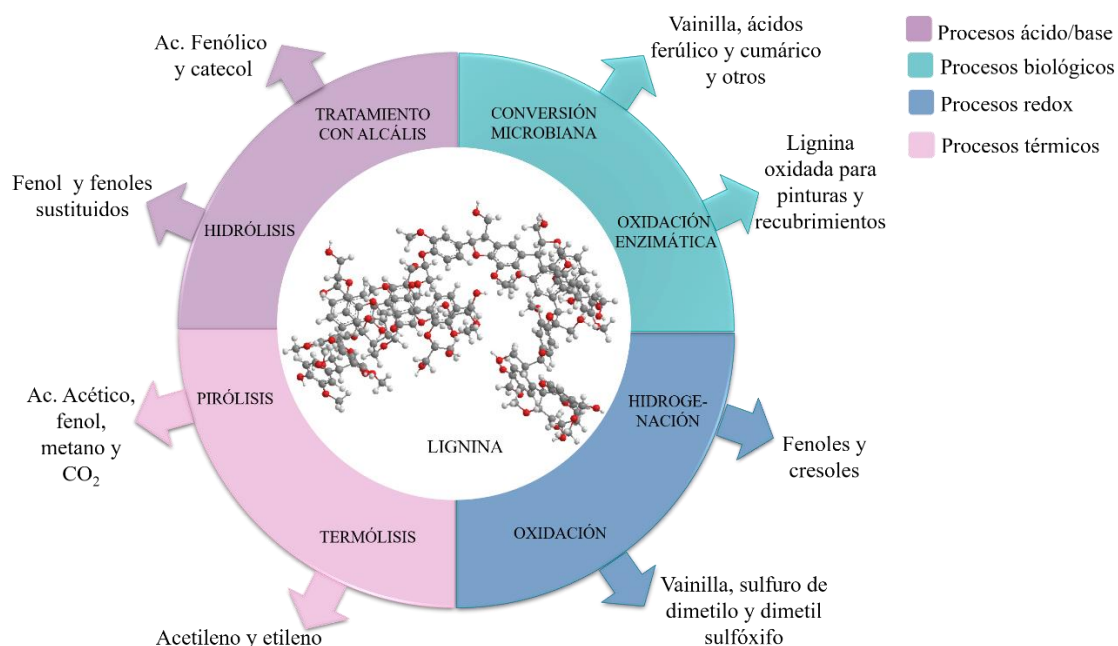


**Figura 2.6.** Esquema representativo de la estructura de la molécula de lignina, adaptado Ref. [3].

En 2011, Parthasarathi *et al.* estimaron las entalpías de disociación de enlaces (BDE, *bond dissociation energy*) entre las unidades presentes en la macromolécula de lignina, el orden de las fuerzas de enlace para los enlaces tipo éter revelado fue: 4-O-5 >  $\beta$ -O-4 >  $\alpha$ -O-4. El enlace tipo éter más fuerte, 4-O-5, corresponde aproximadamente el 7% y 2% de los enlaces entre unidades en madera blanda y madera dura, respectivamente. A su vez, los enlaces carbono-carbono,  $\alpha$ -1 y 5'-5', tienen BDE aproximadamente 100 y 200  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, más altos que los de los enlaces  $\beta$ -O-4.[22] De modo que, los procesos de despolimerización enfocados a la disociación de los enlaces débiles de éter,  $\alpha$ -O-4 y  $\beta$ -O-4, son la estrategia más favorecida entálpicamente, por consiguiente, un estudio detallado de la formación y ruptura de estos enlaces es importante para dar seguimiento de los cambios estructurales que tienen lugar en la despolimerización de lignina y así explotar completamente esta materia prima en la industria química. [46], [47].

El modelo estructural de la lignina nativa sugiere que esta materia prima podría ser convertida en compuestos aromáticos, fenoles y saturados cíclicos, y, dependiendo del tipo de lignina, esta puede ser convertida en muchos productos, un ejemplo es la lignina Kraft que se utiliza actualmente como un combustible en el proceso Kraft de pulpa y también puede ser utilizada en la producción de carbono y fibras compuestas. También, se han propuesto lignosulfonatos como adhesivos, plastificantes de hormigón y dispersantes de colorantes. Adicionalmente, la lignina se ha utilizado en aplicaciones poliméricas como estabilizadores, tensoactivos, resinas epoxi e hidrogeles superabsorbentes.[41], [47], [48]. Además de las aplicaciones anteriores, la despolimerización de lignina en sus componentes aromáticos resulta en una alternativa para la industria petroquímica y tal vez, sea la vía más prometedora para la utilización sostenible de la lignina.

Dentro de las estrategias más explotadas se incluyen: pirólisis, hidrogenación catalítica, oxidación, despolimerización catalizada por ácido o base, hidrodesintegración, biodegradación, entre otras, de las que se pueden obtener productos como fenoles, compuestos aromáticos como el benceno, tolueno y xileno, quinonas, ciclohexanos, metano, etano, propano y olefinas, Figura 2.7.[5], [49] No obstante, los porcentajes de conversión en la despolimerización de lignina a moléculas monoméricas son bajos.[50]



**Figura 2.7.** Esquema representativo de los diferentes procesos de transformación de la lignina, adaptado Ref. [4].



Lo anterior, se debe en gran medida a la compleja estructura del biopolímero que constituye un gran obstáculo para su valorización química. La estructura recalcitrante de la lignina da como resultado una baja solubilidad en disolventes orgánicos convencionales, por lo que, las tecnologías utilizadas actualmente en el aislamiento o procesamiento de la lignina emplean altas temperaturas y/o condiciones ásperas alcalinas o ácidas. Estas condiciones a menudo dan lugar a condensaciones irreversibles a través de sustituciones electrofílicas en el núcleo aromático rico en electrones.[24] De modo que, la exploración y desarrollo de estrategias de despolimerización rentables, así como el uso de nuevos catalizadores solventes para la valorización de lignina ha sido de vital importancia en la última década.[49]

#### 2.4.1 Tipos de Lignina

Las principales fuentes de obtención de lignina son árboles, cultivos y plantas, estas ligninas presentan diferencias en su estructura química, composición y propiedades; pueden ser extraídas del material lignocelulósico aplicando tratamientos bioquímicos, físicos o químicos. Existen dos principales tipos de lignina basados en los procesos de extracción: lignina con contenido de azufre y lignina libre de azufre.

La lignina con contenido de azufre se produce en procesos comerciales de fabricación de pulpa química (industria de pulpa y papel), incluye lignina kraft y lignosulfonatos. La lignina kraft es una estructura C-C condensada con un alto contenido fenólico y, bajo ciertas condiciones, soluble en agua, mientras que los lignosulfonatos son solubles en agua y contiene grandes cantidades de azufre en la forma de ion sulfito ( $\text{SO}_3^-$ ) y bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ). Por otro lado, la lignina libre de azufre, que se obtiene de los procesos de producción de bioetanol, incluye la lignina soda o alcalina y organosolv. La lignina organosolv es una lignina pura, de alta calidad y sin azufre, insoluble en agua, pero soluble en solventes orgánicos, y la lignina alcalina, que es químicamente menos modificada que los otros tipos de lignina, tiene un contenido mayor de nitrógeno y silicato.[51], [52]

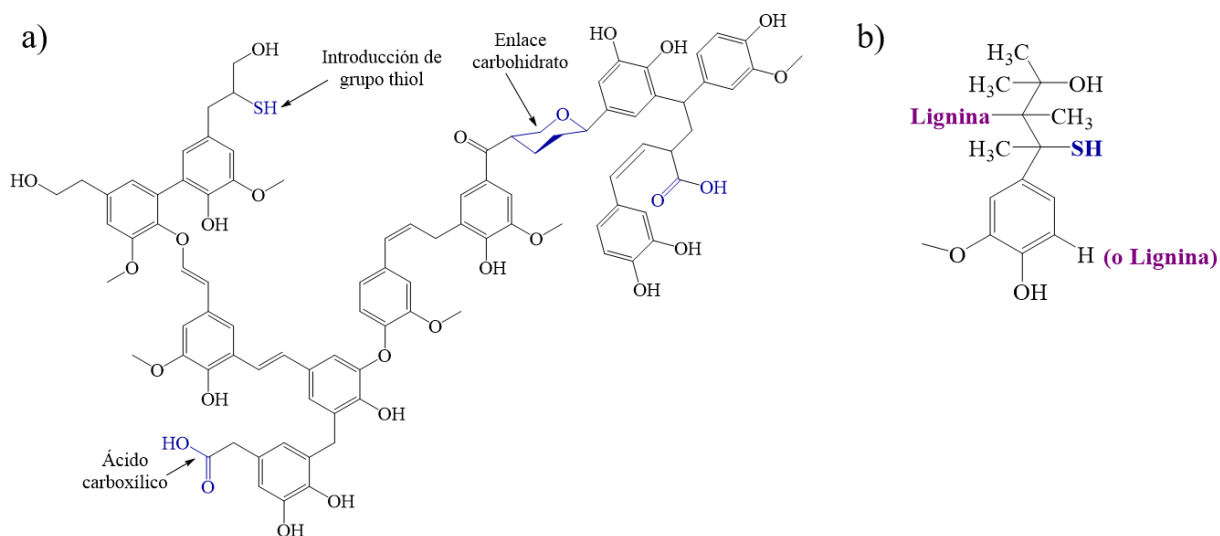
### 2.4.2 Lignina Kraft

El proceso Kraft es la técnica dominante para la producción de pulpa. Anualmente, se generan alrededor de 130 millones de toneladas de pulpa kraft, sin embargo, la valorización de lignina, especialmente las ligninas técnicas, para producir químicos no es explorada y ,actualmente, su principal uso es para la generación de energía térmica.[53]

El objetivo principal del proceso de despulpado químico es eliminar suficientemente la lignina y así separarla de las fibras de celulosa con el propósito de producir una pulpa adecuada para la fabricación de papel y otros productos relacionados. El proceso kraf se lleva a cabo a pH elevado y con considerables cantidades de hidróxido de sodio, NaOH, y sulfuro de sodio, Na<sub>2</sub>S, así como temperaturas entre los 423-452 K. Durante el tratamiento, los aniones hidróxido (OH<sup>-</sup>) y sulfuro (S<sup>2-</sup>) reaccionan con la lignina causando la despolimerización de la estructura que resulta en pequeños fragmentos de lignina soluble en agua. La fragmentación de la lignina procede a través del rompimiento de los enlaces aril-éter, principalmente el β-O-4, entre las unidades fenilpropano, esto desencadena la formación de grupos hidroxilo fenólicos libres que incrementa la hidrofilia de la lignina que da como resultado un aumento en su solubilidad.[45], [54]

Además de reacciones de fragmentación, durante el proceso kraf también ocurren reacciones de condensación que resulta en la formación de enlaces tipo C-C más estables. A pesar de la gran cantidad de sulfuros empleados, relativamente poco azufre está contenido en la corriente de producto después de la fragmentación en relación con el proceso de lignosulfonato. Las ligninas kraft industriales no modificadas se caracterizan por un grado relativamente alto de pureza y, dada su insolubilidad en agua, es posible separarla de componentes como los azúcares. El peso molecular de la lignina kraft se encuentra entre 2.500 y 39.000 uma (unidad de masa atómica), con un contenido de grupos hidroxilos de 1.2 a 1.27 grupos por unidades de C<sub>9</sub> de los cuales el 60% son de naturaleza fenólica; este tipo de lignina no presenta grupos aldehído dado que son muy lábiles en las condiciones de reacción.

En el presente trabajo se hará uso de la lignina comercial *alkali* la cual es una forma purificada de la lignina kraft de pino obtenida en el proceso de pulpa kraft; un modelo de la estructura de la lignina kraft de pino y de la lignina *alkali* se presenta en la Figura 2.8.[2], [55]



**Figura 2.8.** Modelo con las características representativas de: a) lignina kraft de pino, adaptada de la Ref. [2] y b) Lignina *alkali*, estructura química proporcionada por el proveedor Sigma-Aldrich.

### 2.4.3 Despolimerización química de lignina

Las rutas actuales para la despolimerización química de lignina y su posterior conversión a productos de interés son, en algunos aspectos, análogas a las utilizadas en el refinamiento del petróleo; se clasifican en cinco categorías generales de acuerdo a los diferentes químicos y condiciones usados en el proceso, que incluyen: tratamientos termoquímicos como (1) pirólisis, (2) despolimerización catalizada por un ácido, DCA, (3) despolimerización catalizada por una base, DCB, y reacciones de conversión (4) reductivas y (5) oxidativas, y son ampliamente investigadas por su efectividad para convertir la lignina a productos de valor agregado.[56]

Debido al alto peso molecular de la lignina, el primer paso de la despolimerización usualmente involucra la ruptura selectiva de la macromolécula del polímero en pequeños fragmentos. En algunos casos, como en pirólisis, hidrocraqueo y despolimerización catalizada por ácido y/o base, los pequeños fragmentos de lignina obtenidos necesitan un segundo paso para eliminar, mantener o regenerar grupos funcionales presentes en los productos primarios y así obtener productos específicos. Además, la mayoría de los procesos de despolimerización de la lignina se llevan a cabo a temperaturas entre los 250 y 650 ° C, con o sin catalizadores, formando como resultado una mezcla fenólica compleja de compuestos fenólicos alquilados y polihidroxilados, así como componentes volátiles y carbón, lo que presenta desafíos en el

procesamiento posterior para separar compuestos de tipo fenólico o mejorar a mezclas más homogéneas. [5], [56] En la Tabla 2.1, se muestran las condiciones de reacción y los productos que pueden ser obtenidos en cada una de estas estrategias de despolimerización y conversión de lignina, donde se observa la integración de los LIs como catalizador y solvente en los procesos de despolimerización catalizada por ácido y base, conversión reductiva y conversión oxidativa.

**Tabla 2.1.** Principales procesos de conversión catalítica de lignina a productos de valor agregado, adaptada Ref. [56].

Estrategia de conversión de lignina	Rango de temperatura °C	Catalizador	Solventes/ aditivos	Productos obtenidos
Pirólisis	450-650 °C	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	En ausencia de oxígeno	Bio gases y bio aceites
Despolimerización catalizada por ácido	140-400 °C	Ácidos minerales, ácidos de Lewis, zeolitas ácidas, ácidos orgánicos, líquidos iónicos, etc.	H <sub>2</sub> O, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , alcoholes, dioxano, octano, ác. fórmico, líquidos iónicos, etc.	Monómeros y dímeros de lignina, incluyendo fenoles, fenoles alquílicos, aldehídos aromáticos, ác. aromáticos, etc.
Despolimerización catalizada por base	180-330 °C	NaOH, KOH, Ca(OH) <sub>2</sub> , LiOH, NaCO <sub>3</sub> , KCO <sub>3</sub> , CaO, zeolitas básicas, líquidos iónicos, etc.	H <sub>2</sub> O, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , alcoholes, THF, líquidos iónicos, etc.	Monómeros y dímeros de lignina, fenoles, fenoles alquílicos, aldehídos aromáticos, ác. aromáticos, etc.
Conversión reductiva	130-450 °C	Metales o bimetales (ej. Ni, Ru, Rh, Pt, Pd, Pd, Zn) en grupos de soporte, etc.	H <sub>2</sub> O, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , alcoholes, dioxano, THF, heptano, metilciclohexano, dodecano, ác. fórmico, líquidos iónicos, etc., 0.1-10 Mpa H <sub>2</sub> .	Fenoles, fenoles alquílicos, bencenos alquílicos, hidrocarburos lineales y ramificados y cíclicos.
Conversión oxidativa	60-250 °C	Cloruros metálicos, sulfatos metálicos, óxidos metálicos, Pt o Pd en grupos de soporte, etc.	H <sub>2</sub> O, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , alcoholes, dioxano, THF, MIBK, ác. acético, líquidos iónicos, etc., 0.1-10 Mpa H <sub>2</sub> .	Alcoholes aromáticos, aldehídos y ácidos.

El presente trabajo se enfoca principalmente en la aplicación de despolimerización catalizada por ácido y/o base, también conocida como hidrólisis ácida y/o básica, y que se ha estudiado y aplicado durante mucho tiempo para la despolimerización y generación de monómeros aromáticos simples a partir de lignina en condiciones relativamente suaves. Actualmente, la mayoría del trabajo reportado en este campo se ha centrado en la ruptura hidrolítica de los enlaces predominantes tipo aril- alquil-éter (por ejemplo, enlaces  $\beta$ -O-4), ya que estos son los enlaces más débiles en la estructura de la lignina en comparación con otros como: aril-aril éter, C-O fenólicos y enlaces C-C entre restos aromáticos, por lo que, la ruptura de los enlaces aril- alquil-éter de la lignina representa una reacción dominante en la deslignificación ácida y/o básica de la madera y otras biomásas lignocelulósicas.

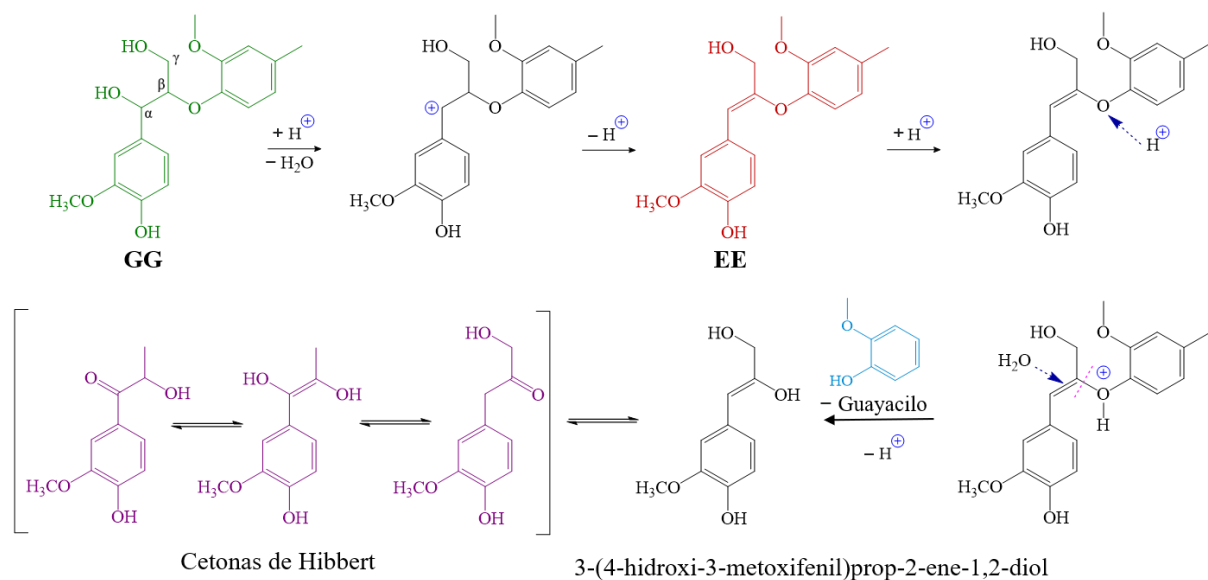
#### 2.4.4 Despolimerización catalizada por un ácido

Históricamente, la DCA se utilizó principalmente para el aislamiento de fracciones de lignina de la matriz de lignocelulosa, más que para despolimerizar la lignina en valiosos monómeros aromáticos. La primera reacción de hidrólisis de lignina catalizada por ácido se informó en 1924, cuando Hägglund y Björkman destilaron lignina con ácido clorhídrico al 12% para obtener ácido tiobarbitúrico, floroglucinol y ácido barbitúrico.

En la despolimerización catalizada por ácido las rupturas hidrolíticas de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$  aril-éter desempeñan un papel dominante ya que los enlaces aril-aril éter, C-O fenólico y C-C entre las unidades de lignina aromática son más estables. La hidrólisis del enlace  $\alpha$ -aril-éter es, cerca de 100 veces mucho más rápida que el enlace  $\beta$ -aril-éter debido a que la energía de activación del enlace  $\alpha$ -aril-éter (80-118 kJ/mol) es más baja que la energía de activación del enlace  $\beta$ -aril-éter (148-151 kJ/mol).[5] Adicionalmente, los grupos hidroxilo y metoxilo, en los anillos aromáticos y los sustituyentes en las cadenas laterales de alquilo, pueden afectar las actividades de hidrólisis de los enlaces aril-éter. Diversos estudios señalan que durante la despolimerización catalizada por ácido la velocidad de reacción de la ruptura del enlace C-O, en el enlace  $\beta$ -O-4, puede acelerarse en dos órdenes de magnitud cuando el sustrato tiene un grupo hidroxilo fenólico; este aumento significativo de la velocidad se debe a la estabilización de los carbocationes intermedios críticos.

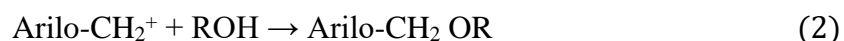
Conjuntamente, el grupo metoxilo, que es un sustituyente común en la lignina nativa, puede bloquear la formación de un compuesto fenildihidrobenzofurano estable que facilita la ruptura del enlace  $\beta$ -O-4. También se informó que la metilación de los grupos hidroxilo de carbono  $\alpha$  en las cadenas laterales de alquilo de la lignina aumenta la velocidad de la reacción de hidrólisis del enlace  $\alpha$ -O-4 en un orden de magnitud.[56]

Con el fin de aclarar el mecanismo de despolimerización catalizada por ácido, se han llevado a cabo varios estudios sobre compuestos modelo tanto fenólicos como no fenólicos. Así, mientras que en la despolimerización catalizada por base la unidad de fenolato se convierte primero en la quinona de metida intermediaria, en la despolimerización catalizada por ácido, Figura 2.9, el paso principal es una reacción de deshidratación que produce un aril enol éter (EE). Esta etapa de deshidratación es el paso determinante de la velocidad de reacción para la hidrólisis del enlace  $\beta$ -fenil-éter. Posteriormente, el intermedio EE se puede hidrolizar rápidamente para formar guayacilo y  $\alpha$ -cetocarbinol, este último se convierte gradualmente, a través de reordenamiento alílico, en una mezcla de cuatro compuestos llamados "Cetonas de Hibbert".[5][6] Cabe destacar que en este proceso los ácidos son los encargados de proporcionar la fuente de hidrógeno ( $H^+$ ) en la hidrólisis con el propósito de formar el ion hidronio ( $H_3O^+$ ) en el enlace  $\beta$ -O-4 o los anillos aromáticos catiónicos.[57]



**Figura 2.9** Mecanismo de reacción de la despolimerización catalizada por ácido del enlace  $\beta$ -fenil éter de la lignina, adaptado Ref. [5][6].

Para los enlaces  $\alpha$ -aril éter, las reacciones de despolimerización catalizadas por ácido siguen principalmente un mecanismo de sustitución nucleofílica de tipo  $SN_1$  con cinética de primer orden como se plantea en la ecuación 1 y 2, donde ROH es agua o alcohol de bajo peso molecular. Así, la cinética de las reacciones es comúnmente más rápida en fenoles o alcoholes que en medio acuoso, debido al efecto del solvente, sin embargo, los solventes fenólicos deben ser seleccionados cuidadosamente ya que son especies activas que pueden iniciar una reacción de sustitución nucleofílica con los cationes presentes en la reacción y formar los subproductos fenolados correspondientes.[5]



Paralelamente a la estructura de la lignina, la despolimerización catalizada por ácido también depende de la estructura del sustrato y del disolvente. Como ya se mencionó, el uso de alcoholes, fenoles y, adicionalmente, alquilbencenos como disolventes, generalmente puede mejorar el rendimiento del monómero de lignina y cambiar la distribución del producto. Para que estos sistemas de disolventes muestren una mejor solubilidad en los productos de degradación de la lignina, algunos de ellos pueden actuar como agentes de captura *in situ* para estabilizar los compuestos intermedios de degradación de la lignina.

En la Tabla 2.2, se muestran las condiciones de reacción y los productos que pueden ser obtenidos durante el proceso de despolimerización de lignina y compuestos modelo catalizada por un ácido, en general, la reacción finaliza en las primeras dos a cuatro horas de reacción y se requieren condiciones de reacción (presión y temperatura) severas, lo que puede aumentar el costo de la instalación y manejo del proceso, también se demostró que el uso de co-catalizadores, como el paladio (Pd) y platino (Pt), no disminuye la energía de activación de la despolimerización.[57] Recientemente, se han probado diferentes tipos de ácidos minerales, ácidos de Lewis, zeolitas, LIs, y ácidos orgánicos para la hidrólisis de lignina y los compuestos modelo relacionados. En este sentido, los catalizadores ácidos como los ácidos de Lewis en los LIs y los LIs funcionales, que sirven tanto como disolvente como catalizadores, han sido probados para la ruptura hidrolítica de la lignina y sus compuestos modelo, enfocados predominantemente en la ruptura de los enlaces  $\beta$ -O-4.[11]

**Tabla 2.2.** Degradación de lignina y compuestos modelo por despolimerización catalizada por ácido Ref. [5], [57].

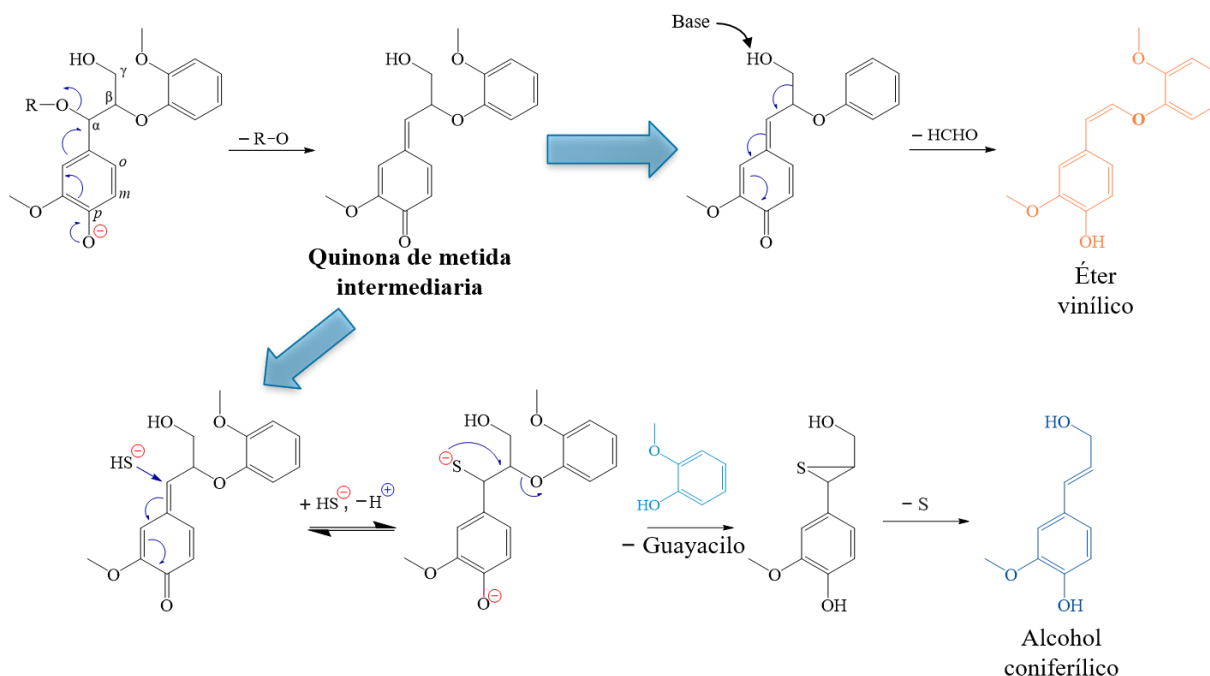
Lignina	Catalizador ácido	Condiciones de Reacción	Principales Productos	Rendimiento % p
Lignina de paja de trigo	10 % p ác. fórmico	360 °C; 25 Mpa	<sup>a</sup> Metoxifenol <sup>b</sup> Catecol <sup>c</sup> Fenoles	<sup>a</sup> 1.3, <sup>b</sup> 0.5, <sup>c</sup> 0.3
	77 % p etanol	380 °C; 25 Mpa		<sup>a</sup> 2.0, <sup>b</sup> 1.7, <sup>c</sup> 1.5
	10 % p ác. fórmico	380 °C; 25 Mpa; 3 hr.		<sup>a</sup> 2.9, <sup>b</sup> 1.5, <sup>c</sup> 2.0
Lignina Organosolv	10 %p Catalizador (NiCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub> ) Agua como solvente	305 °C; 1 hr.	Productos solubles en éter	26-30
Lignina de paja de trigo	Ga(OTf) <sub>3</sub> Etanol acuoso como solvente (EtOH 65%, H <sub>2</sub> O 35%)	160°C, 2 hr.	Productos solubles en etanol	47±2
VG	Ác. clorhidrico en DMSO	150 °C, 2 hr.	Guayacilo	98.3 conver. 39.1 rend.
Lignina Björkman	Ácido mineral	Reflujo de lignina en dioxano/agua (9 a 1) con 0.2 N HCL	Productos solubles en éter	55

#### 2.4.5 Despolimerización catalizada por una base

La hidrólisis de lignina catalizada por base es una ruta excepcional para la producción de sustancias químicas aromáticas simples en condiciones suaves. Los reactivos catalíticos son bases baratas y disponibles comercialmente como LiOH, NaOH y KOH. Dado que los enlaces aril- alquil-éter, incluidos los enlaces  $\beta$ -O-4, son los enlaces más débiles en la estructura de la lignina, la ruptura de los enlaces éter es una reacción dominante en los procesos de deslignificación alcalina.[5] Gierer *et al.* resumió estos enlaces éter en dos grupos:[7], [8]

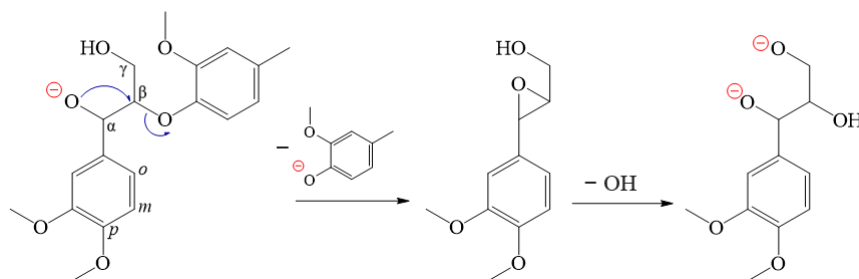
- (i) Enlaces  $\alpha$ -aril-éter si contienen un grupo hidroxilo OH libre en el átomo de *p*-carbono o un ion del grupo hidroxilo OH libre en la posición *para* del grupo  $\alpha$ -aril éter. Estos enlaces se rompen fácilmente mediante la conversión de la unidad fenolato en la correspondiente quinona metida intermediaria, como se observa en la Figura 2.10. Este intermedio se puede transformar adicionalmente en guayacilo y alcohol de coniferílico, en una solución acuosa alcalina, con un nucleófilo tal como sulfuro de hidrógeno. Alternativamente, la quinona metida puede generar formaldehído reactivo y éter vinílico estable en álcalis mediante una reacción de desalquilación catalizada por una base.





**Figura 2. 10.** Mecanismo de ruptura del enlace  $\alpha$ -aril-éter en compuestos fenólicos modelo con despolimerización catalizada por una base, adaptado Ref. [5], [7].

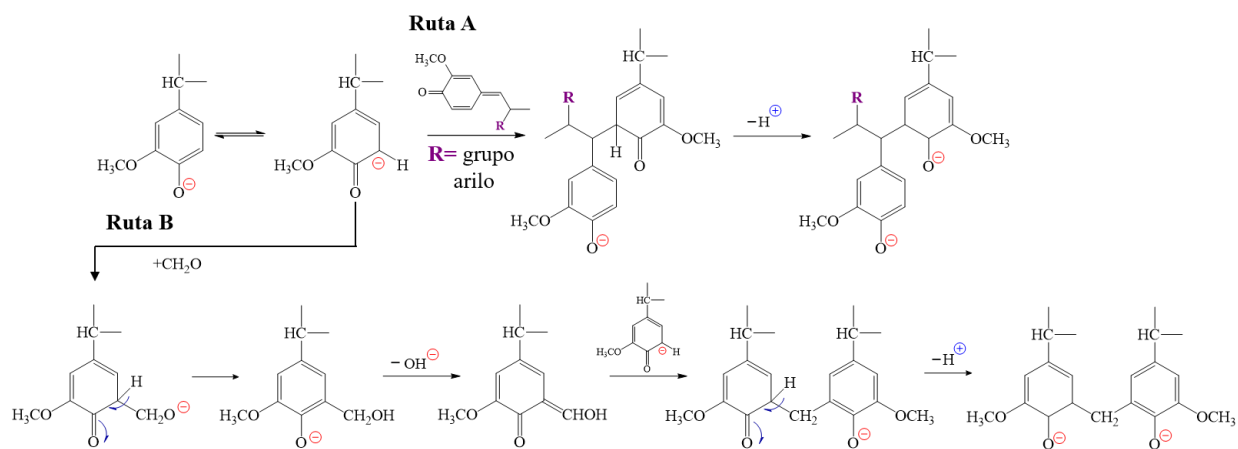
- (ii) Enlace  $\beta$ -aril-éter siempre que esté en la posición  $\alpha$  de la cadena lateral de propano y que posea un grupo hidroxilo OH libre y si el grupo hidroxilo OH fenólico en la posición *para* del enlace  $\beta$ -aril-éter la cadena lateral está eterificado. La ruptura de los enlaces  $\beta$ -aril-éter en unidades no fenólicas involucra la desprotonación de grupos hidroxilo desprotonados en carbonos  $\alpha$  o  $\gamma$ , que sirven como nucleófilos para reemplazar el sustituyente aroxi (Ar-O) vecino formando un anillo oxirano, que después se abre mediante la adición de un ion hidroxilo para formar grupo de glicol, como se observa en la Figura 2.11.



**Figura 2.11.** Mecanismo de ruptura del enlace  $\beta$ -aril-éter en compuestos modelos no fenólicos con despolimerización catalizada por una base, adaptado Ref. [5][8].

Así, una despolimerización catalizada por una base ideal sería una reacción que proporcione altos rendimientos de monómeros aromáticos y al mismo tiempo permita su fácil separación de la mezcla de reacción. En la reacción de despolimerización de lignina catalizada por una base, la selectividad y el rendimiento de los productos dependen particularmente de la presión, la temperatura, el tiempo, la concentración de la base y la relación lignina/disolvente, es por ello que el rendimiento de aceite y la composición de los productos varía mucho con la naturaleza química de la base. Por lo general, una base más fuerte proporciona una conversión más alta, ya que la polarización de la base gobierna la cinética y el mecanismo de la reacción de despolimerización. Adicionalmente, la cinética de la reacción es más rápida en fenoles o alcoholes que en agua, debido al efecto de solvólisis de los enlaces éter, y una temperatura más alta y un tiempo de reacción más largo favorecen la generación de monómeros.[5], [56]

La formación de residuos sólidos aumenta debido a las reacciones de condensación/repolimerización de los intermedios/productos de degradación, en consecuencia, este tipo de reacciones son uno de los principales problemas en la producción de monómeros. Estas reacciones de condensación/repolimerización tienen lugar simultáneamente con las reacciones de despolimerización y ambas vías de reacción comparten el mismo estado intermedio, por lo que, la disminución de la velocidad de las reacciones de repolimerización y oligomerización durante la despolimerización de la lignina catalizada por una base es una cuestión clave para mejorar los rendimientos de los productos. En la Figura 2.12 se ilustran las reacciones de condensación promovidas por álcalis en unidades fenólicas.[5][54]



**Figura 2.12.** Reacciones de condensación en unidades fenólicas ocurridas en la despolimerización catalizada por una base, adaptado Ref. [5].

Puesto que en las reacciones de condensación las quinonas de metida no son los únicos aceptores, se describen dos rutas de condensación. En la ruta A, la reacción de condensación de la quinona metida procede mediante la adición de Michael, mientras que el mismo intermediario generado en la Figura 2.9 se degrada a guayacol y alcohol coniferílico con nucleófilo. En la ruta B se observa la reacción entre el formaldehído (generado a partir de la reacción de desalquilación, que se presenta en la Figura 2.9) y dos unidades de fenolato, así, un alcohol hidroxibencílico, el cual se obtiene de la adición del ion fenólico y formaldehído, se convierte en una quinona de metida intermediaria que, posteriormente, reacciona con el ion fenólico y genera la estructura final de diarilmetano.[5]

Otros puntos que deben considerarse a fin de ajustar la selectividad de la reacción para la despolimerización de la lignina catalizada por una base incluyen el desarrollo de catalizadores más activos que permitan condiciones más suaves, así como el diseño de reactores multifásicos que permitan extraer los monómeros antes de que se produzcan reacciones no deseadas. Los catalizadores básicos más utilizados son NaOH, KOH, Mg (OH)<sub>2</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub> y su objetivo principal es romper los enlaces predominantes  $\beta$ -O-4 dando como resultado compuestos fenólicos como alcoholes, aldehídos y ácidos.[57][56] El tratamiento de lignina usando hidróxido de sodio acuoso a altas temperaturas es el proceso más sencillo de despolimerización catalizada por una base y del que pueden ser obtenidos compuestos fenólicos y sus derivados. En estos tratamientos, el ion de sodio ayuda a la formación de cationes aductos, los cuales catalizan la formación de estructuras aromáticas de seis carbonos a partir de la ruptura del enlace  $\beta$ -O-4 en la reacción.[57]

En 2002, Miller *et al.* investigó el mecanismo de despolimerización catalizada por una base de la lignina probando varios modelos de lignina, fenol, anisol y siringol en soluciones de agua alcalina, y reveló que el siringol con grupos más altamente sustituidos parecía ser menos estable que el anisol con menos sustituyentes. Además, se demostró que la relación de NaOH a lignina era el factor principal que gobernaba el grado de conversión de lignina, la descomposición máxima de lignina se obtuvo con una relación molar de NaOH:lignina de 1.5:2.[58]

Posteriormente, en 2011, Lavoie *et al.* utilizaron madera blanda y lignina de cáñamo pretratada con 5% en peso de NaOH acuoso a una temperatura entre 300-330 °C, bajo una presión que oscilaba entre 9 y 13 MPa. Bajo estas condiciones de reacción, se lograron identificar un total de 26 compuestos por GC-MS, de los que el guayacol, el catecol y la vainillina fueron los más abundantes. Los diferentes rendimientos de los compuestos obtenidos se debieron principalmente a las diferentes proporciones de enlaces de éter en la lignina de madera blanda y cáñamo.[59]

En ese mismo año Roberts *et al.* usaron la despolimerización catalizada por base, con NaOH, para tratar lignina organosolv comercial a 300 °C y 25 MPa. Siringol, hidroxiacetofenona y catecol fueron los principales productos obtenidos, además, se encontró que el rendimiento de fenoles se incrementó al agregar ácido bórico en el siguiente tratamiento de productos catalizados por bases.[60] Paralelamente, Beauchet *et al.* llevó a cabo un tratamiento similar para el tratamiento de la lignina kraft, optimizando la temperatura y el tiempo de reacción y encontró que el pirocatecol era el producto más abundante a 315 °C con una selectividad de hasta el 25.8%. [61]

En conjunto, estos estudios demuestran la efectividad de la despolimerización catalizada por NaOH, como base, para romper los enlaces presentes en la lignina y reducirla a sus componentes monoméricos fundamentales y compuestos fenólicos derivados de ellos; en la Tabla 2.3, se muestran algunos procesos de despolimerización de lignina catalizada por una base donde los principales productos obtenidos son catecol, siringol y derivados. En general, el proceso es simple, pero es necesario llevarse a cabo a temperaturas superiores a los 300 °C (debido a que la ruptura de enlaces aril- alquil- ocurre a temperaturas cercanas a los 270 °C) y a presiones altas, por lo que, es importante analizar el desarrollo de nuevas estrategias que permitan condiciones de operación más suaves, sin afectar la selectividad de la reacción. Con este enfoque, se ha incorporado el uso de solventes donadores de hidrógeno y compuestos estabilizadores, como el ácido fórmico y los líquidos iónicos, que han reportado buenos rendimientos, así como, una disminución en las condiciones de presión y temperatura.

**Tabla 2.3.** Degradación de lignina y compuestos modelo por despolimerización catalizada por una base Ref. [5], [57].

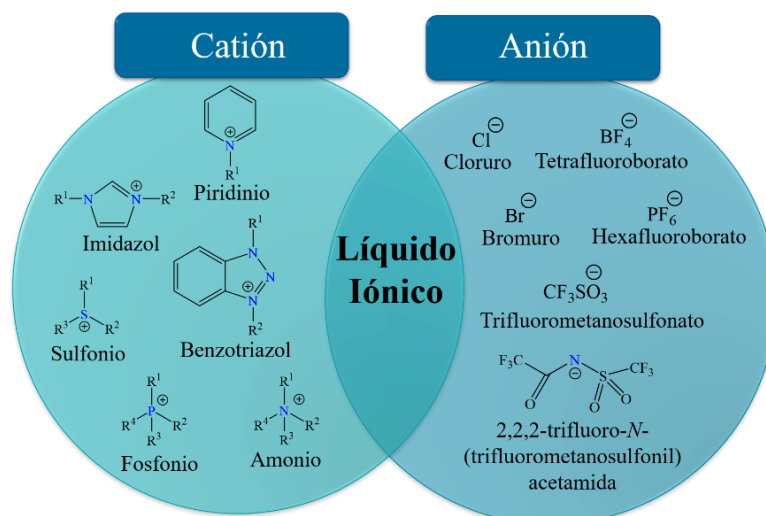
Lignina	Catalizador ácido	Condiciones de Reacción	Principales Productos	Rendimiento %
*Lignina de montón	5 % p NaOH	300-330 °C; 3.5 Mpa	<sup>a</sup> Guayacilo <sup>b</sup> Catecol <sup>c</sup> Vanilina	<sup>a</sup> 0.9-2.8, <sup>b</sup> 0.8-3.0, <sup>c</sup> 0.5-0.8
*Lignina de madera blanda				<sup>a</sup> 1.2-2.1, <sup>b</sup> 0.1-3-2, <sup>c</sup> 0.3-0.5
Lignina Organosolv	2 % p NaOH	300 °C; 25 MPa.	<sup>a</sup> Siringilo <sup>b</sup> Hidroxiacetofenona <sup>c</sup> Guayacilo	<sup>a</sup> 4.1, <sup>b</sup> 1.6, <sup>c</sup> 1.1
Lignina Kraft	5 % p NaOH	270-315°C, 13 MPa.	Pirocatecol	0.5-4.9
Dímeros con enlace β-O-4	NaOH	Medio anaeróbico	Fenoles monoméricos	Arriba de 80
VG	NaOt-Bu	m-xileno, 100°C, 2 hr.	Guayacilo	89
Compuestos modelo β-O-4	NaOH sólido	Libre de solvente, 12 hr	Fenoles monoméricos	57-91
Lignina Kraft de madera blanda	NaOH	315 °C, reactor de flujo continua	Monómeros aromáticos	19.1

\* Proceso explosión de vapor catalizado por una base

## 2.5 Líquidos iónicos

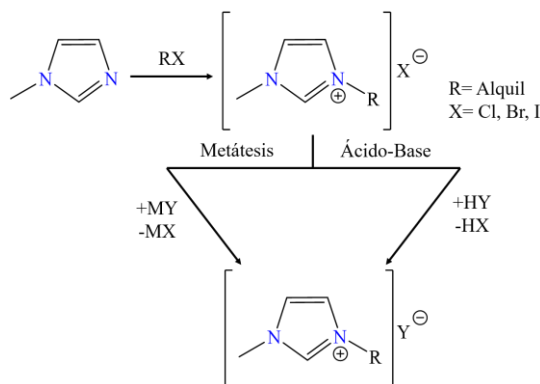
El término LIs ha sido usado recientemente para describir a una clase de sales orgánicas que son líquidas a temperaturas menores a los 100 °C; se caracterizan por tener un amplio número de propiedades fisicoquímicas, tales como baja presión de vapor, no inflamabilidad, estabilidad química a altas temperaturas y miscibilidad con solventes polares y no polares.[62], [63]

Debido a sus propiedades únicas, el interés en los LIs, tanto en la comunidad académica como industrial, se ha incrementado en años recientes.[64] Los LIs están compuestos enteramente por iones. El catión es una estructura orgánica de baja simetría que generalmente contiene heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo cargados positivamente, los aniones son usualmente bases inorgánicas o compuestos orgánicos que tienen una difusa o protegida carga negativa, Figura 2.13.



**Figura 2.13.** Cationes y aniones más utilizados para formar líquidos iónicos.

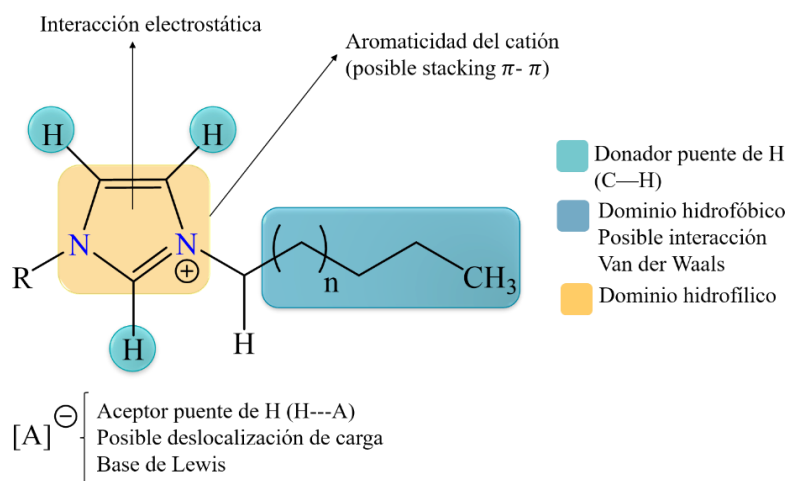
Las propiedades únicas de los LIs se deben, en gran medida, a la naturaleza iónica del sistema que resulta en una serie de interacciones débiles como los puentes de hidrógeno, apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de dispersión van der Waals. El amplio número de combinaciones posibles catión-anión permite una significativa flexibilidad a la hora de diseñar nuevos LIs y de optimizar sus propiedades físicas y químicas para aplicaciones particulares; de esta manera, los LIs son conocidos ampliamente como *solventes de diseño*. [62], [63], [65], [66] A medida que la investigación en el diseño y aplicación de los LIs ha avanzado, su síntesis ha sido adaptada para obtener estructuras más complejas. Así, de manera general, la síntesis de LIs supone dos etapas bien definidas: la formación del catión, a través de reacciones de cuaternización y alquilación, y reacciones de intercambio iónico para introducir al anión deseado, que normalmente ocurre por reacciones de metátesis y ácido de Lewis, Figura 2.14. [67][9]



**Figura 2.14.** Típicas rutas de síntesis para la preparación de líquidos iónicos, adaptada Ref. [9].

En sus inicios más tempranos, los LIs fueron usados como electrolitos en baterías, sin embargo, no fue hasta 1996 que Bonhôte *et al.* analizaron cationes de alquilpiridinio y 1-alkil-3-alkylimidazolio con aniones como el tetrafluoroborato, *bis*(trifluorosulfonil)amiduro y trifluoroacetato, y encontraron que esos líquidos poseen una amplia ventana electroquímica que los hace solventes ideales.[68] A raíz de esto, la aplicación de los líquidos iónicos ha sido explorada en diversos campos de la ciencia, por mencionar algunos ejemplos, se ha reportado su uso como solventes para reacciones de síntesis[69], catálisis [70] o biocatálisis [71], en la extracción de compuestos como fenoles, fármacos o tierras raras de agua contaminada [72]–[74]. También se han usado en la extracción de lignina para la obtención de biomasa [75], como una alternativa para la extracción de ADN de muestras biológicas [76], para la elaboración de ingredientes farmacéuticos [77] y como medio para la captura de CO<sub>2</sub> [78], como fase estacionaria en la cromatografía de gases [79] o como electrolitos de soporte y medio para experimentaciones electroquímica [80], entre otros.

Los LIs base imidazol se encuentran entre los sistemas más estudiados, la selección del anillo imidazol como catión a menudo se debe a su estabilidad en condiciones oxidativas y reductivas, baja viscosidad y fácil síntesis. Estos LIs son ampliamente usados como catalizadores en muchas reacciones orgánicas para mejorar el tiempo de reacción, rendimiento y selectividad, además, su estructura química, Figura 2.15, le permite interactuar a través de diferentes interacciones débiles con estructuras poliméricas de alto peso molecular, facilitando su fragmentación y posterior disolución o conversión a productos de interés.[10], [81]



**Figura 2.15.** Esquema representativo de los diferentes tipos de interacciones presentes en los LIs base imidazolil, adaptado Ref. [10].

### 2.5.2. Disolución de lignina en líquidos iónicos

Los LIs han emergido recientemente como solventes populares para disolver lignocelulosa; uno de los pioneros de la inclusión de los LIs en esta nueva área fue Rogers *et al.*, quien en 2002 estudió diversos LIs, entre ellos el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], encontrando que el LI es capaz de disolver cerca del 10% de la celulosa, esto, debido a que los puentes de hidrógeno formados con el [Cl<sup>-</sup>] y los grupos hidroxilo de los azúcares rompen los puentes de hidrógeno propios de la celulosa, permitiendo de esta manera su disolución.[82] A partir de este estudio, innumerables trabajos se han enfocado en la investigación de la disolución de lignocelulosa, y sus principales componentes, usando LIs.

En 2007, Fort *et al.* utilizaron este mismo LI para disolver la madera, siguiendo el mecanismo de disolución por espectrometría de RMN <sup>13</sup>C, encontrando que este líquido iónico era capaz de disolver tanto la celulosa como la lignina, por lo que utilizaron a los LIs como disolventes de precipitación para aislar la celulosa de los otros componentes de la biomasa.[27] Estos autores encontraron que el LI [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], es capaz de disolver tanto la celulosa como la lignina.

En 2009, Lee *et al.* observaron que el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], era capaz de extraer selectivamente la lignina de la madera con menos residuo de celulosa cristalina restante.[83] También en 2009, Zavrel *et al.* utilizaron un método de alto rendimiento para probar la capacidad para disolver celulosa y biomasa de madera con 21 LIs diferentes. De estos LIs investigados, se encontró que el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], disuelve mejor la celulosa, mientras que el cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, [AMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], disuelve mejor la biomasa de madera. Según estos autores, esto es debido a que los electrones  $\pi$  en la cadena lateral del catión 1-alil-3-metilimidazolio contribuyen a interacciones  $\pi$ - $\pi$  con la lignina aromática y que el anión perturba los enlaces de hidrógeno encontrados en la lignocelulosa, rompiendo así las estructuras tridimensionales y permitiendo la disolución.[84]



Posteriormente, Sievers *et al.* y Li *et al.* estudiaron la hidrólisis ácida de la madera de pino en líquidos iónicos con la finalidad de convertir materiales lignocelulósicos en monosacáridos más sencillos, que luego pueden convertirse en combustibles y otros productos químicos.[85], [86]. Por último, en 2010 Li *et al.* mostraron que el pretratamiento ácido de las especies de madera cruda con el LI [AMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], resultó no sólo en la hidrólisis completa de celulosa y hemicelulosa, sino también en la despolimerización de lignina para obtener fenoles.[87]

Actualmente, se ha comprobado que los LIs son solventes ventajosos para la conversión de lignina debido a su habilidad para romper los enlaces  $\beta$ -O-4 bajo condiciones leves (temperaturas menores a los 250 °C) y disolverla fácilmente, además de favorecer las reacciones de formación de carbocationes.[25], [26] Las recientes investigaciones sobre el uso de LIs para la disolución de lignina y compuestos modelo se centran en el estudio de los diversos tipos de reacciones utilizadas para su conversión a productos químicos útiles, reduciendo los costos de operación y aumentando el rendimiento y la selectividad. Las reacciones de despolimerización catalizada por un ácido o una base son el principal interés en este trabajo, por lo que a continuación se mostrará el estado del arte de las investigaciones pioneras en esta área.

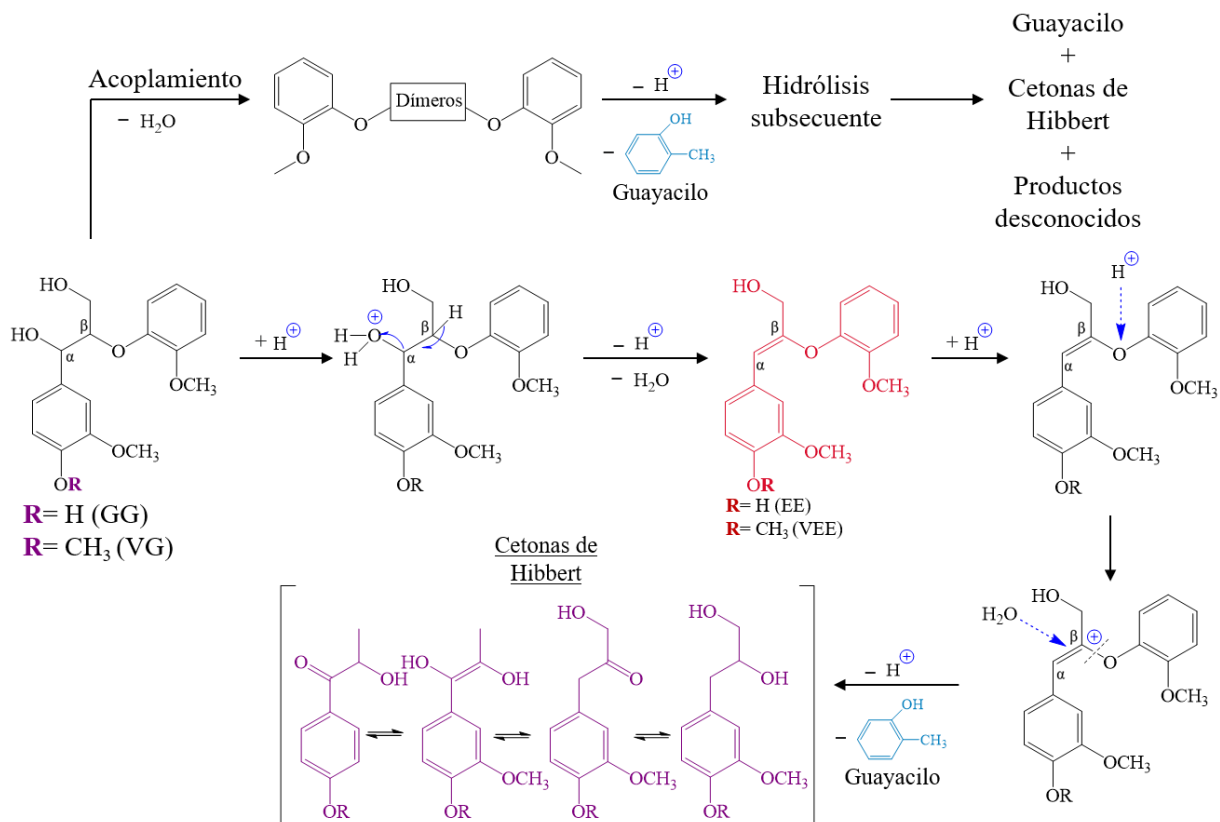
En 2008, Kubo *et al.*, observó y estudió a detalle la conversión del compuesto modelo de lignina guaiacilglicerol- $\beta$ -guaiacil éter (GG), el cual contiene el predominante enlace  $\beta$ -O-4, usando los líquidos iónicos base dialquilimidazol [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], [AMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] y [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] y calor. El producto principal obtenido fue el enol-éter de tipo glicerol 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-(2-metoxifenoxi)-2-propenol (EE) el cual, anteriormente, se creía que era un intermedio inestable en la degradación de la lignina, no obstante, se pudo obtener como un compuesto estable con los LIs y las condiciones de reacción utilizadas.[11], [88]

Inicialmente se esperaba tener como producto principal guayacilo, sin embargo, se observó que estos LIs no ácidos no son capaces de romper el enlace  $\beta$ -O-4 en el compuesto modelo GG sin el apoyo de catalizadores adicionales. Impulsados por este descubrimiento, en 2010 Stärk *et al.*, probó la despolimerización de lignina organosolv de árbol de haya en presencia de LI trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazol [EMIM<sup>+</sup>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] asociado con nitrato de magnesio, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, como catalizar a 100 °C y 8.4 Mpa, el mayor atractivo de su investigación fue la separación como sustancia pura del 2,6-dimetoxi-1,4-benzoquinina

(DMBQ) con un 11.5%p de rendimiento; el DMBQ es de relevancia en el contexto de los fármacos antitumorales.[89]

En ese mismo año, Binder *et al.* seleccionó una amplia gama de catalizadores heterogéneos y homogéneos para la conversión de los compuestos modelos de lignina eugenol (2-metoxi-4-(2-propenil) fenol, 4-etil-2-metoxifenol y 2-feniletilfeniléter usando LIs base imidazol como solvente. Los LIs proporcionaron un medio adecuado para la desalquilación catalizada por ácido de Brønsted y permitieron la formación de guayacilo a partir de los compuestos modelo eugenol y 2-feniletilfeniléter con hasta un 11.6 % molar de rendimiento en líquidos iónicos con aniones moderadamente básicos, como el [EMIM<sup>+</sup>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>], a temperaturas menores a los 200 °C, demostrando que los líquidos iónicos no ácidos asociados con el catalizador adecuado puede resultar en procesos con altos porcentajes de selectividad y conversión.[57], [90]

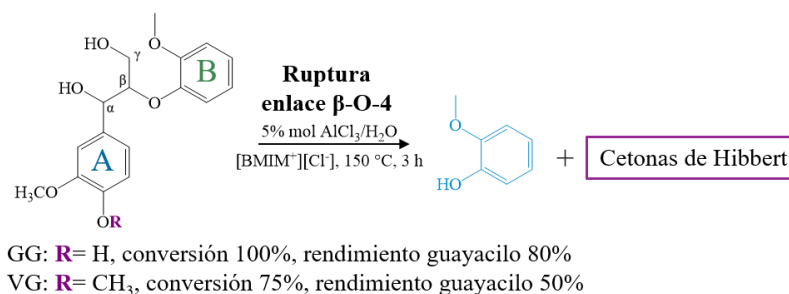
Posteriormente, el grupo de investigación liderado por Ekerdt y Jia, llevaron a cabo serie de trabajos con el propósito de estudiar la hidrólisis de compuestos modelo de lignina utilizando diversos líquidos iónicos como catalizador y como solvente. Primeramente, en 2010, probaron el del LI ácido de Brønsted cloruro de 1-H-3-metilimidazolio, [hMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], en la hidrólisis ácida de los compuestos modelo de lignina base fenol GG y base anisol veratrilglicerol-β-guaiacil éter (VG). Más del 70% de los enlaces β-O-4 del GG y VG reaccionaron con agua para producir guayacilo a 150 °C. Durante la hidrólisis del GG se formó EE como producto intermediario, y en el caso del VG, un EE análogo (VEE) fue producido, por lo que se especuló que tanto los monómeros como los dímeros intermediarios están involucrados antes de la liberación de guayacilo. Con base a esto, se propuso un posible mecanismo catalizado por ácido para la hidrólisis de enlaces β-O-4 de GG y VG a través de los posibles intermedios EE, VEE y dímeros, Figura 2.16. En las vías propuestas, la deshidratación y el acoplamiento catalizados por ácido ocurren primero, lo que explica por qué los enlaces β-O-4 pueden hidrolizarse en el LI; el agua ataca el carbono β de los intermedios propuestos, lo que provoca la ruptura del enlace β-O-4, así, los dímeros GG y VG sufren hidrólisis para producir guayacol y cetonas de Hibbert. [6], [11]



**Figura 2.16.** Mecanismo catalizado por ácido propuesto para la hidrólisis de enlaces  $\beta$ -O-4 de GG y VG, adaptado Ref. [6], [11].

Un año después, analizaron las hidrólisis de los mismos compuestos modelo de lignina, GG y VG, utilizando el LI [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] en presencia de agua y cloruros metálicos, Figura 2.17. El sistema catalítico ácido de Lewis/H<sub>2</sub>O/LI usando FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> y CuCl<sub>2</sub> resultó con alta efectividad para el rompimiento de los enlaces  $\beta$ -O-4 en el modelo GG con un 100% de conversión a 150 °C para obtener un 80% de guayacilo como producto final; el modelo VG fue más resistente a la degradación, cerca de un 75% del enlace  $\beta$ -O-4 reaccionó bajo las mismas condiciones; además, se formaron cetonas de Hibbert debido a reacciones de repolimerización y condensación.

El hecho de que GG sea más susceptible a la hidrólisis se atribuye parcialmente a su naturaleza fenólica (grupo OH en el anillo A) puede servir como un donante de protones adicional e interactuar con los cloruros metálicos para generar ácido clorhídrico, HCl, *in situ* durante la reacción de hidrólisis, aumentando así la acidez del sistema catalizador.[11], [12]



**Figura 2.17.** Disociación del enlace  $\beta$ -O-4 de los compuestos modelo de lignina GG y VG, adaptado Ref. [5], [12].

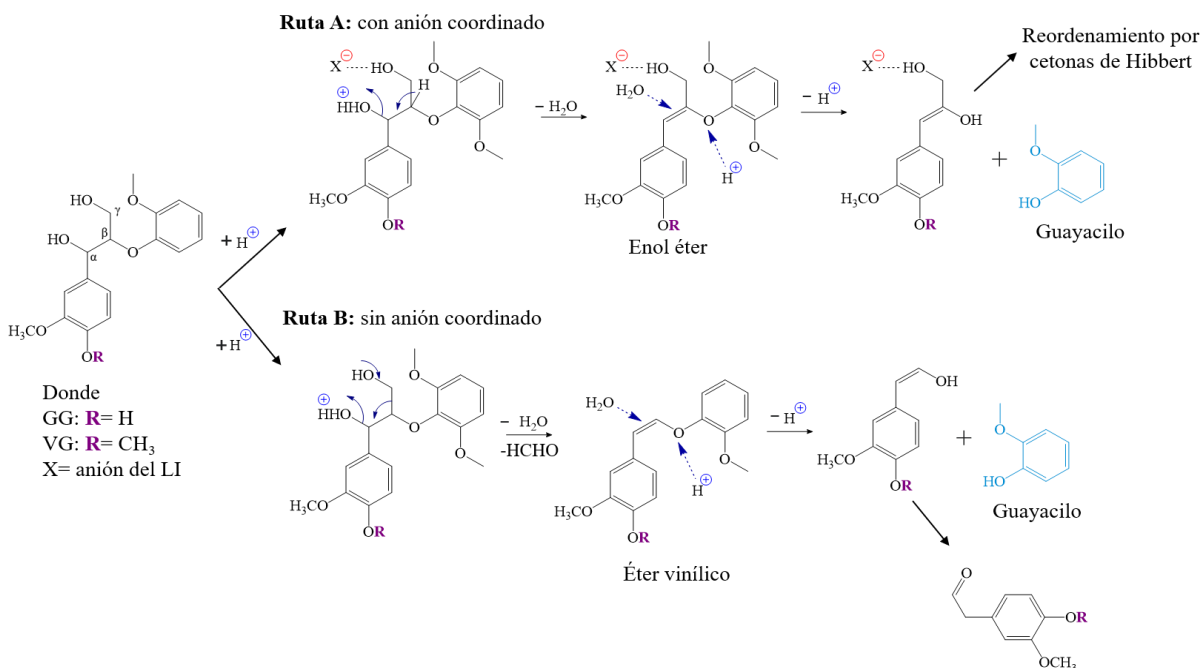
Posteriormente, en 2012 Cox *et. al.* probó la despolimerización de la lignina derivada de madera de roble (extraída con [EMIM][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]) con el líquido iónico [hMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] y observó que el aumento en la temperatura de procesamiento de 110 a 150 °C conduce a una velocidad de reacción acelerada sin la reducción de los tamaños de los fragmentos de lignina restantes, además, demostró mediante el análisis RMN e IR que la lignina se despolimerizó mediante la hidrólisis de los enlaces alquil-aril éter. Estos resultados de hidrólisis fueron consistentes con la literatura sobre la despolimerización catalizada por ácido de lignina en solventes convencionales y con los estudios de compuestos modelo que involucran GG y VG realizados en líquidos iónicos ácidos.[11], [91]

Gracias a estos estudios se descubrió que la hidrólisis de lignina y sus compuestos modelo en líquidos iónicos siguen el típico mecanismo de reacción catalizado por ácido de Brønsted donde inicialmente el ácido de Lewis reacciona con el agua para generar ácidos de Brønsted que después promueven la hidrólisis de los enlaces éter, posteriormente, el centro del metal del ácido de Lewis interactúa con el oxígeno de los enlaces éter y promueve la despolimerización de la lignina.[56] Sin embargo, la reactividad y mecanismo de los compuestos modelos en los líquidos iónicos no depende solo de la acidez, sino también de la naturaleza química de los cationes y aniones y de su interacción con el sustrato.[42] En este contexto, en 2007 Pu *et al.* estudió específicamente el efecto de varios aniones sobre la solubilidad de la lignina kraft y encontraron que cerca de un 20% en peso de lignina es soluble en aniones como el trifluorometanosulfonato, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>], o metilsulfato, [MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], y en cationes como el [BMIM<sup>+</sup>], formando el correspondiente LI, y encontró que el anión del líquido iónico domina el comportamiento de disolución. Los iones [Cl<sup>-</sup>] y bromuro, [Br<sup>-</sup>], en combinación con el imidazol fueron menos

potentes para disolver la lignina kraft, en comparación con los aniones que contienen azufre, y tanto los  $[\text{BF}_4^-]$  como los hexafluorofosfato,  $[\text{PF}_6^-]$ , no disolvieron el polímero, el orden de solubilidad fue  $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-] \approx [\text{MeSO}_4^-] > [\text{Cl}^-] \approx [\text{Br}^-]$ , resaltando la ineficiencia del  $[\text{PF}_6^-]$  para disolver la lignina. Sin embargo, la naturaleza química de la lignina Kraft, que contiene residuos de azufre del proceso de pulpa, no se puede comparar con la lignina de madera nativa, y se requiere precaución al interpretar estas observaciones.[9], [85]

También, en 2011 Cox *et. al.*[13] exploró la reactividad de los compuestos modelo GG y VG, para obtener guayacilo, en una variedad de LIs ácidos base imidazol 1-H-3-metilimidazol,  $[\text{hMIM}^+]$ , con los aniones  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{Br}^-]$  e hidrogenosulfato,  $[\text{HSO}_4^-]$ , y el LI dialquilimidazol  $[\text{BMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ . Así, la capacidad de los LIs para romper el enlace  $\beta$ -O-4 y producir guayacilo fue:  $[\text{hMIM}^+][\text{Cl}^-] > [\text{BMIM}^+][\text{HSO}_4^-] > [\text{hMIM}^+][\text{Br}^-] > [\text{hMIM}^+][\text{HSO}_4^-] > [\text{hMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ , comprobando que la selectividad de los LIs no es paralela a la acidez de Hammett de los LIs ( $[\text{hMIM}^+][\text{Cl}^-] > [\text{hMIM}^+][\text{BF}_4^-] > [\text{hMIM}^+][\text{HSO}_4^-] \approx [\text{hMIM}^+][\text{Br}^-] \approx [\text{BMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ ) y se concluyó que la habilidad de los aniones para coordinarse con el grupo OH en los compuestos modelo a través de puentes de hidrógeno tiene un impacto significativo en la eficiencia de la reacción. De esta manera, se descubrió que el efecto de coordinación puede estabilizar y generar productos intermediarios que faciliten la disociación de los enlaces tipo éter y resulte en la liberación de guayacilo.

En la Figura 2.18 se ilustran dos rutas de mecanismo de reacción en el proceso de degradación del enlace  $\beta$ -O-4 en modelos de lignina GG y VG. Cuando se usa como medio de reacción LIs con aniones coordinados fuertes, como el  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{Br}^-]$  y  $[\text{HSO}_4^-]$ , el grupo OH de los compuesto modelos se estabiliza previniendo la desprotonación mediante la coordinación, así, la hidrólisis sigue un mecanismo típico catalizado por ácido de Brønsted, Ruta A. En el caso donde los LIs contienen aniones menos coordinados, como el  $[\text{BF}_4^-]$ , se forman cantidades significativamente más altas de vinil éter (VE) en lugar de EE. Tanto el VE como el formaldehído se producen producidos a través de la desprotonación del grupo hidroxilo  $\gamma$  seguido por la disociación del enlace en al carbono  $\gamma$ , Ruta B. Como la estabilidad de VE es más grande que la estabilidad de EE, los LIs que promueven la formación de EE, es decir, aquellos con capacidades de coordinación más fuertes, tienen a producir mayores cantidades de guayacilo.[5], [11]

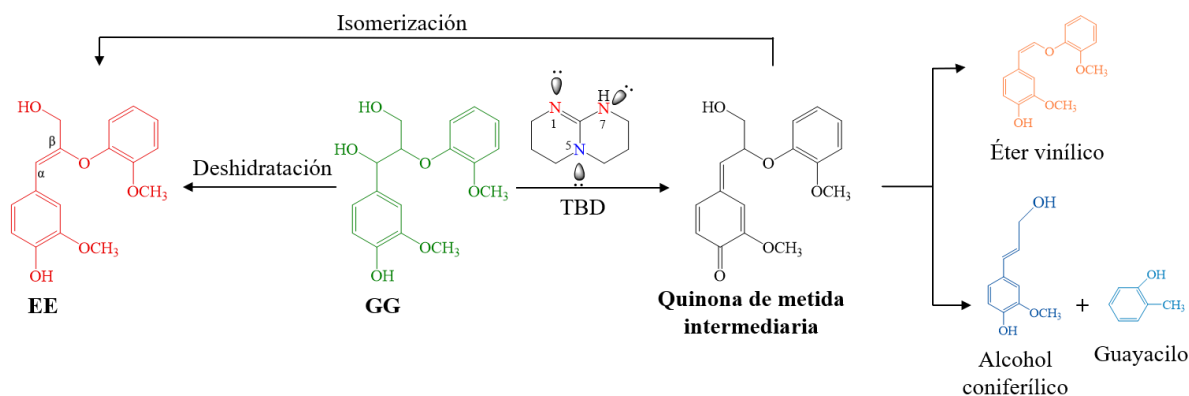


**Figura 2.18.** Mecanismo de reacción en la degradación de los compuestos modelo de lignina GG y VG en LIs, adaptado Ref. [13].

Los estudios que hacen referencia a la despolimerización de lignina y compuestos modelo catalizada por una base son mucho menores debido, en gran medida, a la inestabilidad de los LIs base imidazol en condiciones básicas.[11] La investigación más sobresaliente fue llevada a cabo en 2010 por Jia *et. al.*[14] donde usó las N-bases orgánicas no acuosas de basicidad y estructura variada para la despolimerización del compuesto modelo de lignina GG en el LI cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio [BDMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]. El sistema catalítico 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD)/[BDMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] fue el más efectivo para la conversión de GG, obteniendo una disociación de enlaces  $\beta$ -O-4 mayor al 40%.

Posteriormente, se probaron relaciones TBD/GG más bajas con tiempos de reacción más largos sin obtener mayores rendimientos de guayacilo, demostrando que la reacción de disociación de enlaces  $\beta$ -O-4 no era catalizada por el TBD, y que, en el mecanismo de reacción, de manera similar a la conversión de  $\beta$ -aril y  $\gamma$ -aril éter promovida por un ácido, la formación de la quinona de metida es el paso intermediario clave para la conversión de GG y que el EE es un producto de descomposición primario en todos los sistema de reacción producidos.

Así, se especuló que además de tener un papel como base en la formación de quinona de metida, el TBD también actúa como nucleófilo dibásico en la reacción debido a la presencia de los dos átomos de nitrógeno expuestos N1 y N7 que atacan tanto al carbono  $\gamma$  como  $\beta$  de la quinona de metida ayudando así a la disociación de GG, Figura 2.19 [5], [11], [14].



**Figura 2.19.** Posible mecanismos de reacción de la conversión de GG a productos primarios mediante despolimerización catalizada por una base con TBD, adaptado Ref. [14].

Como se puede observar, los LIs muestra una capacidad importante para elevar los rendimientos de estas reacciones, cuyo objetivo principal es la despolimerización de la lignina y su posterior conversión, la cuestión, dadas las propiedades de diseño de los LIs, es encontrar el o los LIs que potencialicen al máximo estos resultados y permitan obtener productos de alto valor agregado derivados de este recurso.

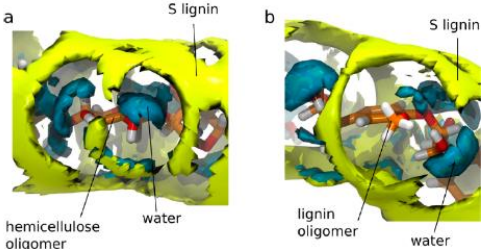
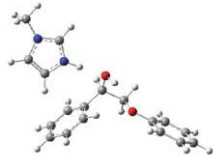
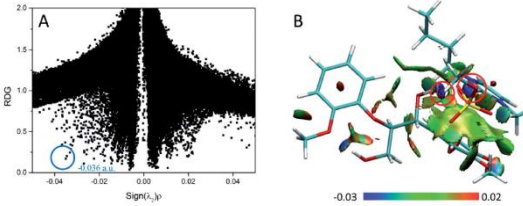
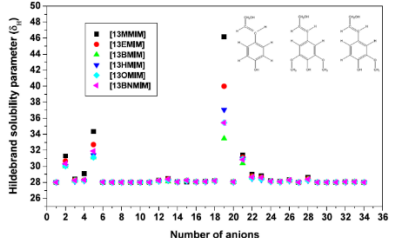
## 2.6 Aplicaciones de la química teórica y computacional en el estudio de material lignocelulósico y líquidos iónicos

Adicional a las investigaciones experimentales, un gran número de investigadores se han concentrado en el estudio de características intrínsecas por modelado computacional y simulación aplicando conocimientos de química teórica y computacional (Anexo B), de los cuales se es capaz obtener una visión perspicaz a nivel atómico. Así, técnicas de simulación molecular, incluidos métodos de mecánica cuántica (MC) y dinámica molecular (DM), han permitido la investigación de estructuras exactas, energías, orbitales de interacción y propiedades dinámicas a lo largo de todo el proceso de transformación de biomasa lignocelulósica, mismas que no pueden lograrse utilizando las técnicas experimentales

convencionales. Cabe destacar que, debido a la complejidad de la estructura química de la lignina, implica un desafío considerar una estructura con todos los enlaces presente en la lignina, por esta razón, en los estudios teóricos son utilizados compuestos modelo basados en lignina (como VG, GG, dilignoles, dibenzodioxina, etc.), para aplicar cálculos de química cuántica.

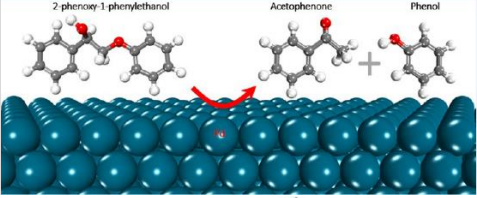
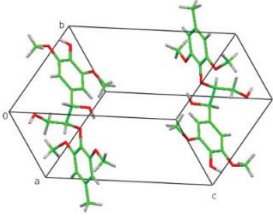
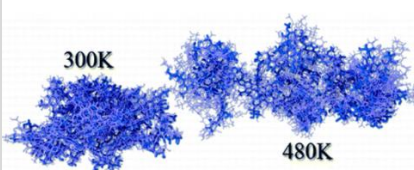
De manera general, la mayoría de los estudios han tenido como objetivo dilucidar el comportamiento de disolución con sistemas de LIs, pues, se ha informado, que la disolución de lignina es favorecida cuando se utilizan iones que tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno fuertes y una interacción no covalente con el modelo de lignina y el disolvente. [92] En la Tabla 2.4, se muestra un breve resumen de los estudios teóricos y computacionales pioneros en la aplicación de esta área al estudio del procesamiento de lignina y LIs.

**Tabla 2.4.** Estudios teóricos y computacionales aplicados en lignocelulosa, adaptado Ref. [93].

Aspectos destacados del estudio	Estructura	Referencia
Interacciones termodinámicas hidrófobas, de lignina-lignina y lignina-hemicelulosa, impulsadas por entropía; interacciones carbohidratos- $\pi$ y fuerzas de apilamiento $\pi$ - $\pi$ en lignina y celulosa		[94]
Disociación de enlace $\beta$ -O-4 por catalización ácida del 2-hidroxietil fenil éter en el modelo del solvente del [hMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ].		[95]
Efecto de la contribución de las interacciones puente de hidrógeno y de apilamiento $\pi$ - $\pi$ para la disolución de lignina en LIs base imidazol.		[96]
Parámetros de solubilidad de Hildebrand ( $\delta_H$ ) de lignina (tres monómeros) en 1156 LIs		[97]



**Tabla 2.4.** (Continuación) Estudios teóricos y computacionales aplicados en lignocelulosa, adaptado Ref. [93].

Aspectos destacados del estudio	Estructura	Referencia
Mecanismo de disociación de enlace $\beta$ -O-4 del 2-fenoxi-1-feniletanona sobre superficie de Pd por cálculos DFT		[98]
Construcción de un especial campo de fuerza para estudiar lignina		[99]
Conformaciones dinámicas de polímeros de lignina bajo diferentes temperaturas		[100]

Dado que los LIs se consideran solventes verdes para la disolución de la biomasa, han surgido muchas investigaciones sobre la disolución de material lignocelulósico en LIs por lo que es de gran importancia la investigación de parámetros termodinámicos, como la solubilidad, la constante de la ley de Henry y el coeficiente de actividad de varias soluciones con o sin depender de los datos experimentales, para ello, el empleo de herramientas computacionales rápidas y precisas para predecir la capacidad disolvente de un LI para la celulosa y la lignina resulta extremadamente beneficioso. En este contexto, el modelo COSMO-RS, (abreviatura de *Conductor like Screening Model for Real Solvents*), que es un método funcional para la predicción de propiedades termodinámicas de mezclas sobre la base de cálculos químicos cuánticos unimoleculares para las moléculas individuales, se ha empleado con éxito en la literatura para realizar estudios computacionales preliminares que permiten predecir propiedades como coeficientes de actividad y entalpías en exceso de los LIs y, que posteriormente, ayudan en la selección de los LIs más apropiados para una determinada aplicación. En el campo de la disolución de biomasa en LIs, las simulaciones COSMO-RS han sido aplicadas para estudiar la solubilidad de la celulosa en una amplia variedad de LIs.[93]

Así, en 2012 Casas *et al.*[101] estudiaron las interacciones de aproximadamente 320 LIs, resultado de la combinación de 20 cationes y 16 aniones diferentes, con glucosa y pinosinol como modelos de celulosa y lignina, respectivamente, mediante predicciones COSMO-RS para después obtener sus mecanismos de disolución. Para ello, introdujo el exceso de entalpía como una nueva propiedad de referencia para predecir las solubilidades de la lignina y la celulosa en los LIs. Los compuestos estudiados se optimizaron con nivel de teoría funcionales de la densidad, TFD, B3LYP/6-31++G\*\*. y, posteriormente, se utilizó el nivel de teoría BVP86/TZVP/DGA1. De esta manera, demostraron que los valores de exceso de entalpía presentan tendencias similares a los resultados proporcionados por los coeficientes de actividad, pero con la ventaja adicional de proporcionar una descripción cuantitativa de las interacciones intermoleculares que determinan el comportamiento de la mezcla.

Un año más tarde, Casas *et al* [102] diseñó una serie de estructuras modelo de lignina 3×3 que constó de nueve monómeros cortados de manera diferente, M1 a M9, y 5 estructuras de lignina (pinosinol, guaiacilglicerol-2-coniferol éter y los alcoholes p-coumarílico, coniferílico y sinapílico) para ser utilizadas por COSMO-RS y representar celulosa y lignina. Las estructuras fueron optimizadas con nivel de TFD B3LYP/6-31++G\*\*. y, posteriormente, se utilizó el nivel de teoría BVP86/TZVP/DGA1. Con base en los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ) calculados, los excesos de entalpías y los resultados experimentales de 12 LIs, el modelo M4 y el alcohol p-coumarílico fueron seleccionados como los mejores modelos de celulosa y lignina, respectivamente, pues fueron capaces de describir adecuadamente la disolución de moléculas reales de celulosa y lignina en LIs.

Además, se pudieron describir tres regiones de solubilidad para celulosa y lignina en LIs a partir de la predicción de COSMO-RS: (i) cuando  $\gamma_{\text{celulosa}}$  y  $\gamma_{\text{lignina}} < 0.85$ , la celulosa y la lignina son solubles en el LI; (ii) cuando  $\gamma_{\text{celulosa}} \geq 0.85$  y  $\gamma_{\text{lignina}} < 0.97$ , la celulosa es insoluble y la lignina es soluble y (iii) cuando  $\gamma_{\text{celulosa}}$  y  $\gamma_{\text{lignina}} > 0.97$ , tanto la celulosa como la lignina son insolubles. La explicación de estas regiones de solubilidad se basó en el análisis de las contribuciones de las interacciones intermoleculares en los diferentes sistemas. Posteriormente, los resultados de las simulaciones con los modelos de celulosa y lignina, M4 y alcohol p-coumarílico, se amplió a una muestra de 750 LIs.

También en 2012, Balaji *et al.* [97] usaron como modelo de lignina el alcohol p-coumarílico, alcohol sinapílico y alcohol de coniferílico para estudiar la solubilidad de la lignina en 1156 LIs mediante la predicción COSMO-RS. El coeficiente de actividad de dilución infinita fue predicho primero por COSMO-RS, y luego se utilizó el coeficiente de actividad de dilución infinita predicho para calcular el parámetro de solubilidad de Hildebrand para predecir la solubilidad de la lignina. El resultado mostró que un tamaño de catión más grande promovía la disolución de la lignina debido a que tiene un área de van der Waals más grande, ya que los parámetros de solubilidad disminuyeron en el orden: [MMIM<sup>+</sup>] > [EMIM<sup>+</sup>] > [HMIM<sup>+</sup>] > [BNIM<sup>+</sup>] > [OMIM<sup>+</sup>], y los parámetros de [OMIM<sup>+</sup>] estaban más cerca de la lignina. Los cinco grupos de LIs basados en los cationes de imidazolio, piridinio, pirrolidinio, amonio y fosfonio con aniones como [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], [B(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>], [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [DBP<sup>-</sup>], [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], [MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], [SCN<sup>-</sup>], entre otros, mostraron alta solubilidad en la lignina, lo anterior se atribuyó al hecho de que los valores de sus parámetros de solubilidad de Hildebrand eran básicamente iguales a los de la lignina (28.0) a 303.15 K.

En conjunto, estos estudios demostraron que los componentes del catión y el anión en los LIs se pueden modificar para ajustar las propiedades fisicoquímicas que afectan su desempeño en la disolución y regeneración de la lignina. Sin embargo, el mecanismo de disolución y regeneración de la lignina en los LIs no se conoce exactamente, en este contexto, los cálculos de estructura electrónica son un efectivo método que es ampliamente usado para el estudio de estructura molecular y para predecir intermediarios de reacción química, barreras de reacción, frecuencias vibracionales y otros parámetros termodinámicos. Para ello, se ha utilizado un nuevo prospecto diferente de las propiedades termodinámicas macroscópicas para revelar las interacciones entre las LIs y el biopolímero a nivel molecular con típicos cálculos de la teoría funcional de la densidad, los cuales se ha popularizado en los últimos años pues proporcionan información significativa para comprender y evaluar la interacción fundamental involucrada en el sistema que contiene lignina con diferentes disolventes; los funcionales más ampliamente para el estudio de LIs y biomasa lignocelulósica incluyen B3LYP, PBE0, M06-2X, entre otros.[93]

A la fecha, existen algunos estudios sobre la disolución de lignina en los LIs, que demuestran que las interacciones no covalentes, predominantemente los puentes de hidrógeno,

tiene un papel muy importante en la capacidad de los LIs para disolver la lignina. En 2011, Janesko *et al.* [29] realizó un estudio detallado de estructura electrónica aplicando TFD corregida por dispersión en nivel de teoría B97-D/6-311++G\*\* para dilucidar las interacciones no covalentes entre diferentes LIs base imidazol y los modelos de celulosa y lignina (1,4)-dimetoxi- $\beta$ -D-glucopiranososa (Glu) y 1-(4-metoxifenil)-2-metoxietanol (LigOH), respectivamente. Destacó la importancia de los cationes de los LIs para ajustar las solubilidades relativas de la lignina y la celulosa y encontró que los LIs con cationes  $\pi$ -conjugados son favorables para mejorar la solubilidad de la lignina. Por último, concluyó que el modelo de lignina tenía interacciones significativas de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y tipo puente de hidrógeno con el catión imidazolio y que estas desempeñan un papel importante en la disolución de lignina en el LI

Posteriormente, en 2012, Ji *et al.* [103] empleó TFD, teoría de átomos en moléculas (AIM, *atoms in molecules*), análisis del orbital de enlace natural (NBO, *natural bond order*) y el índice de enlace de Wiberg (WBI, *Winberg bong order*) con el nivel de teoría B3LYP/6-31+G\* para investigar el mecanismo de disolución y regeneración de la lignina en el LI [AMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], usando LigOH como modelo de lignina para investigar la interacción LI-lignina a nivel molecular. Los resultados teóricos indicaron que el LI interactuaba con la lignina principalmente a través de interacciones tipo puente de hidrógeno. La interacción del sistema [AMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-lignina resultó más fuerte que en el sistema lignina-lignina, por lo que el LI es capaz de romper las interacciones del polímero de lignina. Además, se encontró que la adición de agua a las soluciones redujo los enlaces de hidrógeno del sistema [AMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-lignina, lo que condujo a la regeneración de lignina a partir del LI.

Después, en 2017 Zhang *et al.* [96] empleó TFD, AIM, NBO y el análisis de gradiente de densidad reducido (RDG, *reducen density gradient*) para investigar el mecanismo de disolución de la lignina en LIs base imidazol. Para ello, calculó las interacciones entre diferentes LIs y el compuesto modelo de lignina GG con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G\*\*. Los resultados teóricos indicaron que el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre cationes base imidazol y anillos aromáticos es un factor importante que afecta la disolución de la lignina, y que los aniones siguen desempeñando un papel clave a la hora de formar interacciones de tipo puente de hidrógeno. También, en este estudio se analizó la influencia del anión y del catión en la eficiencia del LI para solubilizar lignina variando los aniones ([Cl<sup>-</sup>], [OAc<sup>-</sup>], [MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] y [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) y la longitud de

cadena del sustituyente alquilo en el catión ([MMIM<sup>+</sup>], [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>]). Los análisis mostraron que los aniones tienen las interacciones más fuertes en la posición  $\alpha$ -OH de GG y los cationes tienen las interacciones más fuertes en  $\gamma$ -OH de GG. Además, las interacciones anión-GG son más fuertes que las interacciones catión-GG, y las longitudes cambiantes de las cadenas de alquilo de los cationes no influyen significativamente en las interacciones de tipo puente de hidrógeno de las interacciones catión-GG. En las interacciones de pares de iones-GG, los aniones desempeñaron un papel clave al proporcionar interacciones de tipo puente de hidrógeno, y los cationes promovieron la interacción de apilamiento con el compuesto modelo GG y de enlaces H con aniones simultáneamente. Comparando las energías de interacción de las estructuras, el orden de los aniones y los cationes para formar puentes de hidrógeno con GG quedó: [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] > [Cl<sup>-</sup>] > [MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] > [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] y [MMIM<sup>+</sup>] > [EMIM<sup>+</sup>] > [BMIM<sup>+</sup>] > [HMIM<sup>+</sup>]

Las técnicas de simulación computacional también han apoyado en la determinación y estudio de los mecanismos de despolimerización de la lignina, pues han proporcionado información importante sobre los enlaces químicos en la lignina y sus compuestos modelo. En virtud de que la despolimerización catalizada por ácido se considera muy eficaz para degradar la lignina, en 2014 Sturgeon *et al.* [104] investigó la ruptura del enlace aril-éter  $\beta$ -O-4 considerando el efecto de la funcionalidad mediante estudios teórico-experimentales. Para ellos propuso diferentes mecanismos de reacción aplicando TFD y el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\*, el cual ha mostrado una excelente concordancia con pruebas de referencia realizadas a compuestos modelo de dímeros de lignina. Los resultados demostraron que la presencia de un grupo hidroxilo fenólico o alifático aceleraba enormemente la reacción de ruptura del enlace. Además, se encontró que la presencia de grupos metoxilo podría proteger al carbocatión intermedio de una rápida auto condensación.

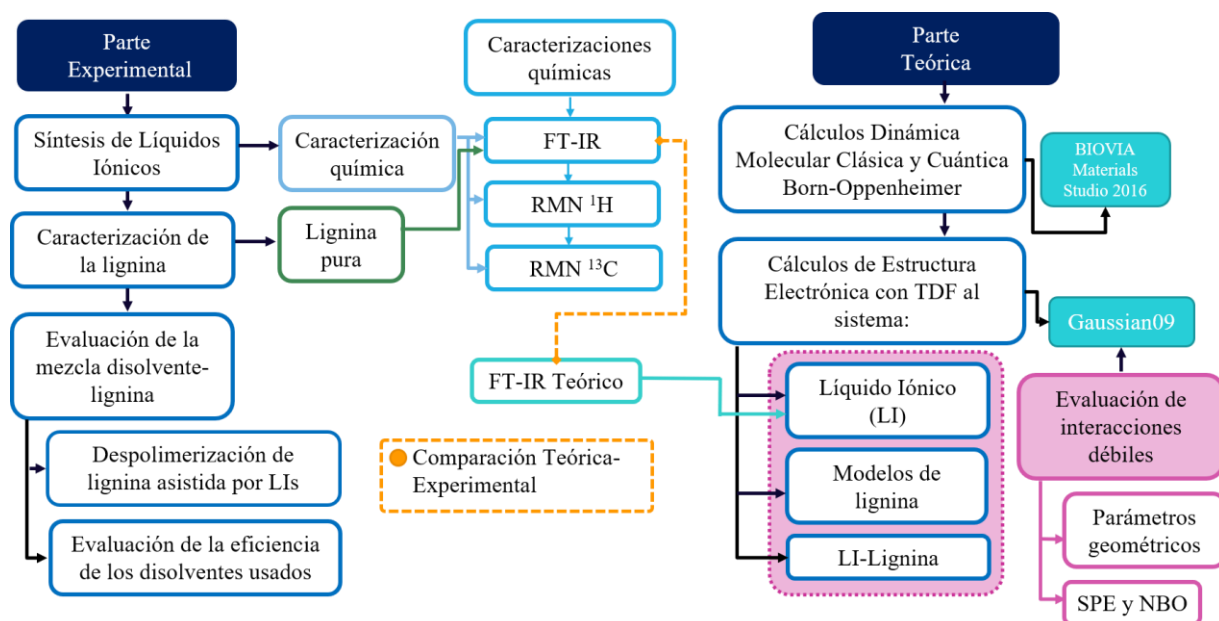
Un año más tarde, Qu *et al.* [105] dilucidó la despolimerización de la lignina catalizada por ácido fórmico aplicando cálculos de TFD y los niveles de teoría B3LYP/6-31G\*\* y M06-2X/6-311++G\*\*, sus resultados mostraron que la reacción procede vía formilación, eliminación y por último la hidrólisis. El mecanismo propuesto se caracteriza por pasar por un intermediario estabilizado por un protón compartido conocido como enlace 3c-4e (3 centros, 4 núcleos;

HCOO<sup>-</sup> ... H<sup>+</sup> ... <sup>-</sup>O=C<sup>α</sup>) que tiene una barrera más baja que los casos conocidos de eliminación E1 y E2. Posteriormente, Qin *et al.* [106] estudió la estabilidad de los enlaces comunes de la lignina en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O aplicando cálculos de TFD. Para ello, obtuvo la estructura de equilibrio del modelo de lignina en diferentes soluciones mediante simulaciones de dinámica molecular con el paquete de programa LAMMPS usando la reparametrización de campo de fuerza ReaxFF, los cálculos TFD se realizaron usando la paquetería DMol, el nivel el funcional PBE y el conjunto de bases numéricas dobles con polarización, DNP, que son equivalente en precisión al conjunto de bases orbitales gaussianas 6-31G\*\* comúnmente utilizado. Los resultados confirmaron que los enlaces β-O-4 y α-O-4 eran los más vulnerables al daño en los pasos de pretratamiento ácido, donde el enlace α-O-4 era más energéticamente accesible para la fosforilación. También en 2015, Mar *et al.* [107] presentó un enfoque de cribado teórico y computacional para identificar posibles vías de escisión y fragmentos resultantes que se forman durante la despolimerización de diferentes oligómeros de lignina que contienen de dos a seis monómeros y encontró que la primera ruptura del enlace β-O-4 causó la ruptura posterior de los enlaces C-C aromáticos al desestabilizar los enlaces adyacentes.

Un año más tarde, Janesko *et al* [95] realizó un estudio computacional de la hidrólisis catalizada por ácido de enlaces de lignina β-O-4 usando como disolventes líquidos iónicos aplicando TFD y los niveles de teoría B3LYP/6-31+G\*\* y ωB97X-D/6-311++G++. Los resultados fueron consistentes con mecanismos propuestos anteriormente [6], Figura 2.15, que implican la deshidratación de E1 o E2 a un vinil fenil éter, seguida de hidrólisis catalizada por ácido a través de un hemiacetal protonado a fenol y "cetonas de Hibbert" Los resultados proporcionaron una idea más clara del mecanismo por la que se lleva a cabo la disociación de enlaces β-O-4 mediante la reacción de hidrolisis, por lo que es, un punto de partida para estudios más sofisticados de los pasos de reacción individuales.

# III. METODOLOGÍA

En este trabajo se plantea una metodología teórico-experimental para evaluar el efecto de los cambios estructurales, propios de los LIs, en su eficiencia para producir productos de valor agregado a partir de derivados de la lignina, Figura 3.1. En una primera etapa, se sintetizaron los disolventes propuestos y se caracterizaron por técnicas espectroscópicas; posteriormente, a modo de conocer la naturaleza química de la lignina con la que se trabajó, esta fue caracterizada químicamente por técnicas espectroscópicas cuyo uso ha sido reportado con anterioridad para el mismo fin.[56] Después, se analizó la capacidad de los LIs para llevar a cabo el proceso de despolimerización de la lignina y convertirla a producto de valor agregado.



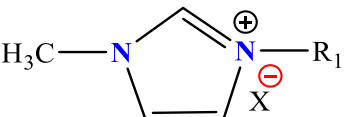
**Figura 3.1.** Metodología teórico-experimental planteada.

Con respecto a la parte teórica, primeramente se llevaron a cabo cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO) en el programa BIOVIA 2016 Materials Studio,[108] variando las condiciones de presión y temperatura con los ensambles micro canónicos NVE y NVT a modo de observar los cambios estructurales de cada sistema. Además, se realizaron cálculos de estructura electrónica para optimizar los sistemas LI, modelo de lignina y LI-Lignina propuestos. Los conformeros de menor energía obtenidos de los sistemas LI y Lignina-LI fueron analizados a través de parámetros geométricos, resultados termodinámicos, potencial electrostático (PE) y análisis de cargas con NBO en la búsqueda de las posibles

interacciones débiles participantes en los sistemas, lo anterior haciendo uso del programa HyperChem[109] y Gaussian 09[110], aplicando el método semiempírico PM3[111], [112] y teoría funcionales de la densidad.

Entre los disolventes considerados en este trabajo están los LIs derivados del catión del anillo imidazolio, cuyo uso ha sido reportado en el tratamiento y disolución de biomasa lignocelulósica, lignina y compuestos modelos de lignina. Para evaluar el efecto de la longitud del sustituyente alquílico en el anillo imidazolio, se considerarán cadenas de dos, cuatro y seis carbonos. Para evaluar el efecto del anión en las propiedades del LI, los cationes serán combinados con los aniones  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{BF}_4^-]$  y  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$  cuyo uso se ha reportado en el pretratamiento industrial de ligninacelulosa, Tabla 3.1.[22], [23], [27]

**Tabla 3.1.** Líquidos iónicos propuestos

Líquidos Iónicos			
		Donde: $X^- = [\text{Cl}^-], [\text{BF}_4^-], [\text{CH}_3\text{COOH}^-]$	
R <sub>1</sub>	Anión (X <sup>-</sup> )	Nombre	Abreviación
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	Acetato de 1-etil-3-metilimidazol	[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	[CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	Acetato de 1-butil-3-metilimidazol	[BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	[CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	Acetato de 1-hexil-3-metilimidazol	[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[Cl <sup>-</sup> ]	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazol	[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	[Cl <sup>-</sup> ]	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazol	[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	[Cl <sup>-</sup> ]	Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazol	[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Tetrafluoroborato de 1-metil-3-metilimidazol	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	[BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazol	[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	[BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazol	[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]

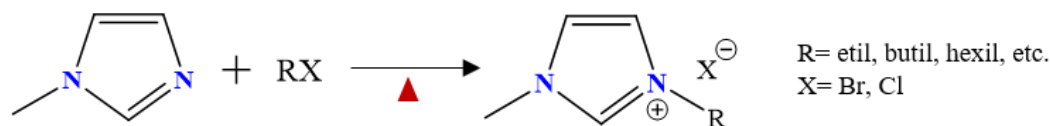


### 3.1 Metodología experimental

En esta sección se explica detalladamente la metodología experimental llevada a cabo en la elaboración de este trabajo; los reactivos utilizados en la síntesis de los LIs: 1-metilimidazol ( $C_4H_6N_2$ ), 1-cloroburano ( $C_4H_9Cl$ ), 1-bromohexano ( $C_6H_{13}Br$ ), cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ( $C_8H_{15}ClN_2$ ), acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ( $C_{10}H_{19}N_2O_2$ ), tetrafluoroborato de sodio ( $NaBF_4$ ), sulfato de magnesio anhidrido ( $MgSO_4$ ) e hidróxido de potasio (KOH), y los solventes: acetonitrilo ( $C_2H_3N$ ), etanol ( $C_2H_5OH$ ), óxido de deuterio ( $D_2O$ ), acetona grado reactivo ( $C_3H_6O$ ) y agua desionizada ( $H_2O$ ), fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Para el proceso de despolimerización de la lignina se usó ácido clorhídrico (HCl) y lignina alkali, adquirida también en Sigma-Aldrich.

#### 3.1.1 Síntesis de líquidos iónicos

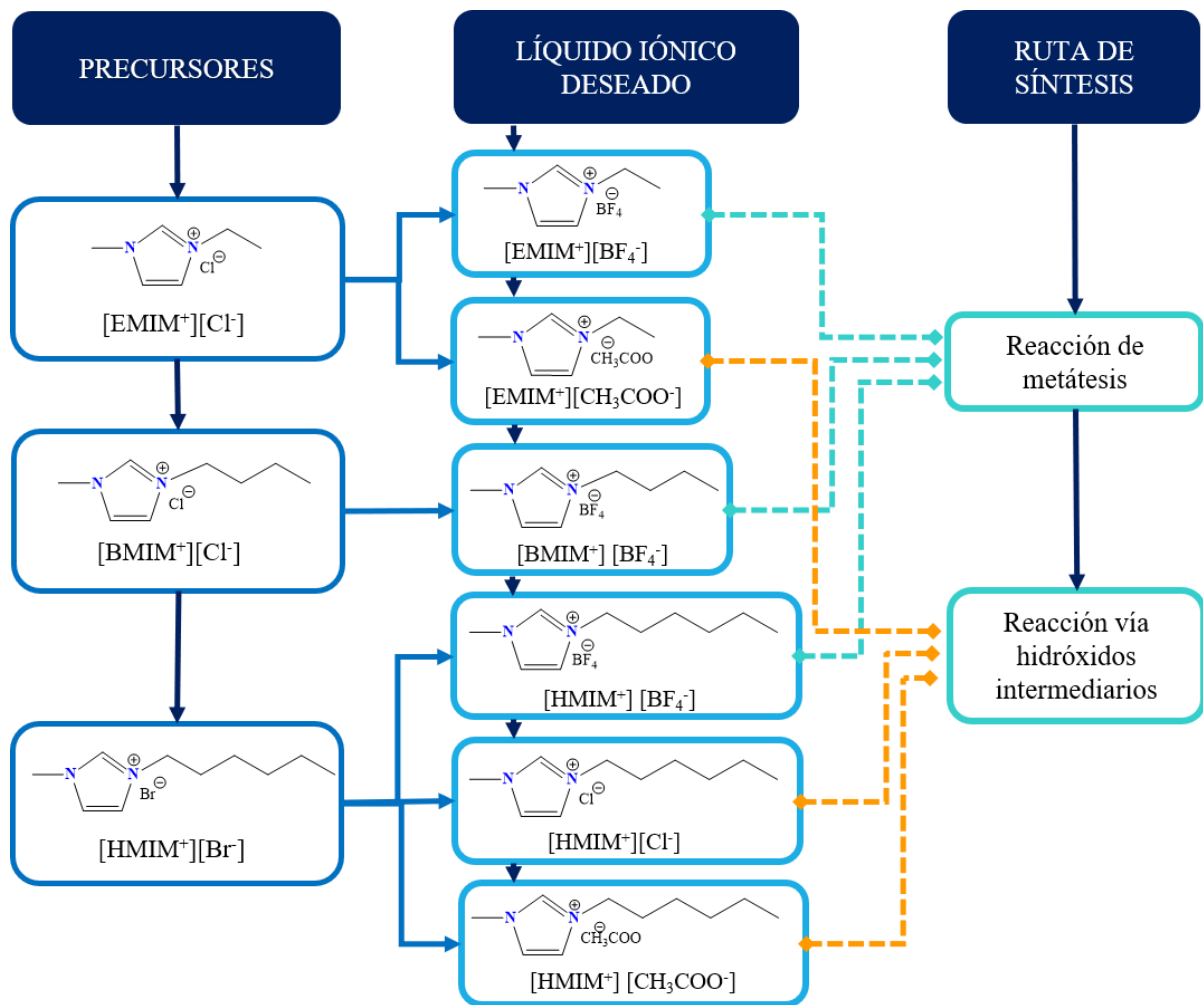
La síntesis de líquidos iónicos está dada por dos etapas. La primera tiene como objetivo formar el par iónico catión-anión. Mediante reacciones de protonación o alquilación de un producto de partida. La segunda involucra reacciones de intercambio aniónico o metátesis para incorporar el anión de interés al sistema, siempre y cuando este lo requiera. Los LIs base imidazolio usados en este estudio son derivados de un común precursor, haluro de 1-alkil-3-metilimidazolio. La ruta de síntesis para la preparación de los precursores comienza con la alquilación del 1-metilimidazolio con el haluro de alquilo correspondiente, Figura 3.2.[113]–[116]



**Figura 3.2.** Ruta de síntesis del haluro de 1-alkil-3-metilimidazol.

Posteriormente se llevaron a cabo reacción de metátesis y de intercambio aniónico vía hidróxidos intermediarios para introducir el anión de interés y obtener los sistemas propuestos, lo anterior, a partir de los LIs precursores: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio,  $[EMIM^+][Cl^-]$ , cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio,  $[BMIM^+][Cl^-]$ , y bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio,  $[HBMIM^+][Br^-]$ , Figura 3.3. Cabe destacar que el LI,  $[EMIM^+][Cl^-]$ , con un 98% de pureza, fue

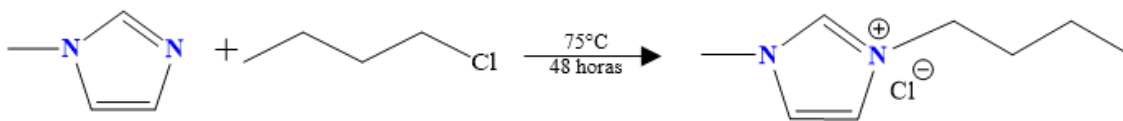
abastecido por Sigma-Aldrich, mientras que los LIs  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$  y  $[\text{HMIM}^+][\text{Br}^-]$  fueron sintetizados como se presenta a continuación.



**Figura 3.3.** Ruta de síntesis utilizada para la preparación de los líquidos iónicos en estudio.

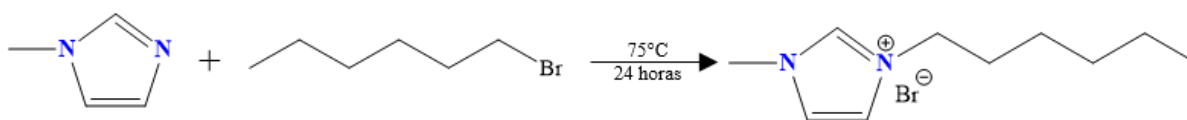
### 3.1.1.1 Síntesis precursores

El LI  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$  fue sintetizado llevando a cabo una alquilación al 1-metilimidazol con el 1-clorobutano. Para ello, el sistema fue calentado a  $75^\circ\text{C}$  por 48 horas, con agitación constante y atmosfera inerte de nitrógeno, Figura 3.4. Para remover el exceso de 1-clorobutano en la muestra, esta fue lavada con acetonitrilo. El remanente de acetonitrilo fue removido por calentamiento al vacío a  $70^\circ\text{C}$  por 12 horas. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el producto resultante obtenido fue el LI  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$  de interés.[117]–[119]



**Figura 3.4.** Ruta de síntesis del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio.

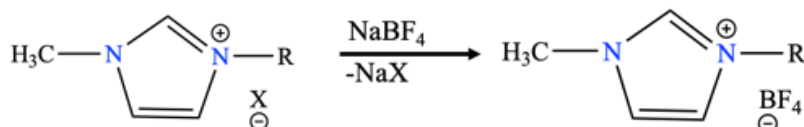
Para la síntesis del LI [HMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] cantidades equimolares de 1-metilimidazol y 1-bromohexano reaccionaron a una temperatura a 75°C por 24 horas, con agitación constante y atmosfera inerte de nitrógeno, Figura 3.5. Para remover el exceso de 1-bromohexano en la muestra, esta fue lavada con acetonitrilo. El remante de acetonitrilo fue removido por calentamiento al vacío a 70°C por 12 horas. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el producto resultante obtenido fue el LI [HMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] de interés.[113]



**Figura 3.5.** Ruta de síntesis del bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio.

### 3.1.1.2 Reacciones de metátesis

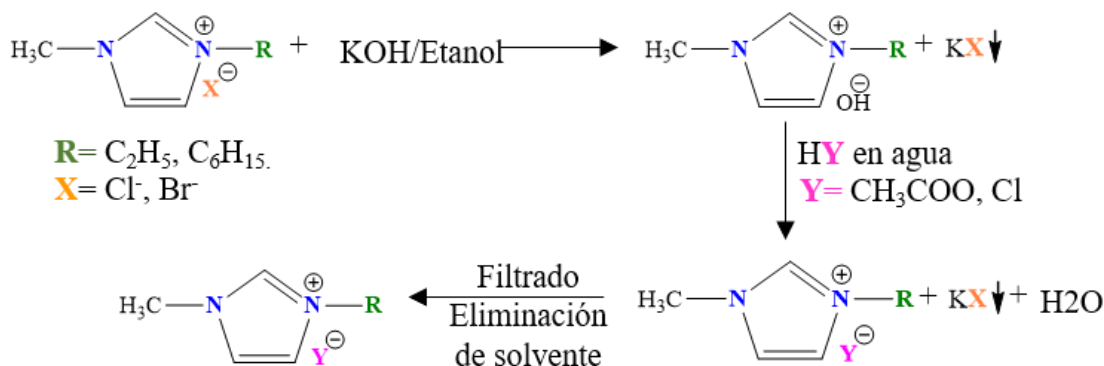
Los LIs con anión tetrafluoroborato, [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], fueron sintetizados aplicando la ruta de síntesis por reacción de metátesis, Figura 3.6. Para ellos, se agregó una cantidad equimolar de tetrafluoroborato de sodio, NaBF<sub>4</sub>, al LI precursor en acetona como medio de reacción, la mezcla fue agitada por 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente filtrada, posteriormente, el exceso de acetona fue removido por calentamiento al vacío.[120], [121] Para retirar el exceso de sal de haluro en la muestra, el sistema fue disuelto en diclorometano y secado sobre sulfato de magnesio anhidrido, MgSO<sub>4</sub>. Posteriormente se filtró y el exceso de solvente fue retirado con calentamiento al vacío.[122]–[124]



**Figura 3.6.** Ruta de síntesis por reacción de metátesis para la preparación de los líquidos iónicos con anión [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

### 3.1.1.3 Reacción de intercambio iónico vía hidróxidos intermediarios.

Este método consiste en la metátesis de sales de haluro con hidróxido de potasio, KOH, en etanol para formar el LI precursor hidróxido de 1,3-dialquilimidazol,  $[\text{CnCl1IM}^+][\text{OH}^-]$ , el cual es inestable en su forma pura, pero relativamente estable en solución acuosa a bajas concentraciones. Posteriormente se lleva a cabo una neutralización al LI con el ácido correspondiente con el anión deseado. [125]–[127] Debido a la reactividad de los iones acetato y cloruro, los LIs  $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ ,  $[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}[\text{Cl}^-]]$  y  $[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , fueron sintetizados por este método. Para ello, se agregaron cantidades equimolares de LI y KOH en etanol. La mezcla de reacción fue agitada por 2 horas a una temperatura controlada menor a los  $10^\circ\text{C}$ . Posteriormente fue filtrada y neutralizada con el ácido correspondiente diluido en agua. Se filtró para eliminar en exceso de sal KY en la muestra, después, el exceso de solvente (agua y etanol) fue retirado con calentamiento al vacío, Figura 3.7. [126], [128]



**Figura 3.7.** Ruta de síntesis por reacción vía hidróxidos intermediarios utilizada para sintetizar los LIs:  $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}[\text{Cl}^-]]$ ,  $[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}[\text{Cl}^-]]$  y  $[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]$ .

### 3.1.2 Caracterización espectroscópica de los líquidos iónicos.

Los experimentos de RMN de protón ( $^1\text{H}$ ) y carbono ( $^{13}\text{C}$ ) se realizaron utilizando  $\text{D}_2\text{O}$  como disolvente a  $25^\circ\text{C}$  en un espectrómetro Ascend 400 de Consola Bruker Avance III con una intensidad de campo magnético de 400 MHz, el tamaño de la muestra fue de aproximadamente 25 mg de LI disueltos en 0.55 ml de solvente deuterado. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportaron en partes por millón (ppm) usando como referencias internas el desplazamiento químico del tetrametilsilano para los experimentos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN. Los valores de las constantes de acoplamiento ( $J$ ) en hertz (Hz).

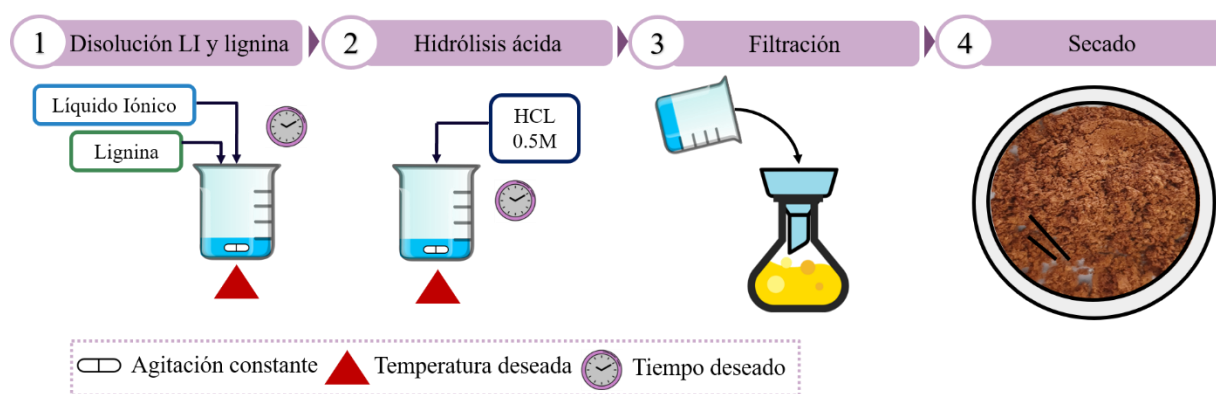
La multiplicidad de las señales se denotó con las siguientes abreviaturas: s para señales simples, d para señales dobles, t para señales triples y m para señales múltiples. Con respecto a los experimentos de espectroscopia de infrarrojo, estos se llevaron a cabo en un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier y reflexión total atenuada (FTIR-ATR) Perkin Elmer Spectrum 100 a temperatura ambiente, con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 16 escaneos y sin ningún acondicionamiento previo de la muestra.

### **3.1.3 Despolimerización de lignina catalizada por ácido asistida con líquidos iónicos.**

La despolimerización o hidrólisis de la lignina en productos intermedios más susceptibles a la transformación química o biológica es un primer paso para la producción de biocombustibles o químicos de mayor valor. La hidrólisis ácida se realiza generalmente con soluciones diluidas o concentradas de ácidos a elevadas y bajas temperaturas respectivamente; a lo largo de los años, se han efectuado una serie de tratamientos con el objetivo de obtener un mejor rendimiento en la reacción de hidrólisis ácida, experimentado la influencia de diferentes variables, tales como: tiempo, temperatura y concentración de ácido. Generalmente se usan concentraciones de ácido con rangos de temperatura y tiempos de reacción amplios ( $80\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 4 a 274 minutos); actualmente, además, se han aplicado LIs como medio de reacción y catalizador para aumentar los rendimientos alcanzados al aplicar las técnicas tradicionales de hidrólisis.

En este trabajo se llevó a cabo una despolimerización ácida asistida por LIs de interés y cuyo uso ha sido reportado con anterioridad en procesos de despolimerización de biomasa lignocelulósica, el proceso llevado a cabo se ilustra en la Figura 3.8. En un primer paso, se disolvió la lignina en el líquido iónico en solución acuosa (70% peso de LI-30% peso de agua) en una relación lignina:LI 1:10; para ello, el LI acuoso se calentó a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , posteriormente se agregó la cantidad deseada de lignina y se dejó con agitación constante por 30 minutos. Una vez disuelta la lignina en el LI, se llevó a cabo la reacción de hidrólisis ácida; se tomaron en cuenta 2 temperaturas diferentes,  $80$  y  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; una vez alcanzada la temperatura deseada se agregaron 30 ml de HCl 0.5 M y se dejó reaccionar por 40 minutos bajo agitación constante con una atmósfera controlada de nitrógeno.

Una vez concluido el tiempo de reacción se agregó agua destilada a la mezcla para detener la reacción y se niveló el pH a neutro con una solución de NaOH 0.1M, para facilitar la separación de fases la mezcla se enfrió por 48 horas. Posteriormente, la mezcla se filtró con ayuda de una bomba de vacío, el residuo sólido se lavó 3 veces con agua destilada para asegurar separar completamente el LI de la fase sólida; después el residuo sólido se secó a temperatura constante de 70 °C en por 24 horas para asegurar la completa eliminación de agua en la lignina seca. Una vez seca la lignina se obtuvieron los rendimientos obtenidos en la reacción y fue caracterizada con técnicas espectroscópicas; los experimentos fueron repetidos 3 veces para disminuir el porcentaje de error en los resultados.



**Figura 3.8.** Esquema de la hidrólisis ácida de lignina asistida con líquidos iónicos

### 3.1.4 Caracterización química de la lignina

Las fracciones de monolignol encontradas en la matriz de la lignina están unidas por diferentes enlaces (aril- o alquil-éter, éster y C-C) con varios grupos funcionales (-OH, -OCH<sub>3</sub>, C=O, -C-OH, fracciones propil, etc.) resultado en estructuras de lignina altamente complejas.[129] Para ello, técnicas espectroscópicas como la espectroscopia FT-IR, son de gran utilidad para la caracterización y el seguimiento de los cambios estructurales que sufre en procesos de extracción, derivatización y despolimerización (Anexo A). Las ligninas obtenidas después del proceso de despolimerización ácida asistida por los LIs en estudio fueron analizadas con espectroscopía FT-IR, para ello, las muestras de lignina seca, así como la lignina kraft, fueron analizadas en una pastilla de KBr de 1 mm de espesor dentro de una celda cerrada, los experimentos fueron realizados con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y 24 escaneos.

### 3.2 Metodología teórica

Dentro de la metodología teórica empleada en este trabajo se investigación destacan tres áreas generales; primeramente, los cálculos de estructura electrónica aplicados para la optimización de los líquidos iónicos en estudio; después, el análisis de interacciones débiles, y por último, los cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO) aplicados a los sistemas formados entre los LIs en estudio y dímeros los dímero de lignina *etrythro* y *threo*. El procedimiento a detalle es explicado a continuación.

#### 3.2.1 Cálculos de estructura electrónica

Los cálculos de estructura electrónica fueron utilizados para optimizar las estructuras de los LIs en estudio, para ello, los LIs fueron optimizados en fase gas empleando herramientas computacionales. Inicialmente se llevó a cabo una optimización con el método semiempírico PM3 utilizando el programa HyperChem, sin embargo, ya que este método tiende a sobreestimar las interacciones débiles (Anexo B), se realizaron reoptimizaciones de los sistemas aplicando los niveles de TFD, B3LYP/ DGDZVP2 y M06-2X/6-311++G\*\*, con el programa NWChem. La optimización de los sistemas en estudio fue llevada a cabo en el orden que se muestra a continuación.

- i) Los cationes, [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], así como los aniones, [Cl<sup>-</sup>], [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] y [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] fueron optimizados con el método semiempírico PM3.
- ii) Una vez optimizados los cationes y los aniones mencionados anteriormente, se optimizaron, también con el método semiempírico PM3, los sistemas completos de LIs: [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], obteniéndose así los confórmeros de menor energía para cada uno de ellos.
- iii) Posteriormente, los sistemas del inciso ii) fueron reoptimizadas con el nivel de TFD, B3LYP/DGDZVP2.
- iv) Después, las estructuras obtenidas en el inciso iii) fueron nuevamente reoptimizadas empleando el nivel M06-2X/6-311++G\*\* de TFD, con el objeto de mejorar la descripción de las posibles interacciones débiles.

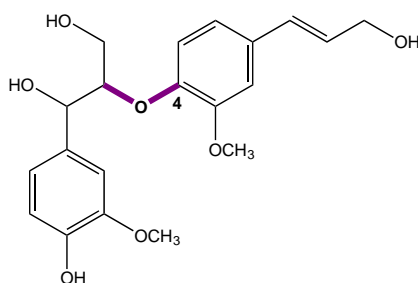
Cabe destacar que en cada optimización se analizaron los conformeros que presentaron menor energía, tomando en cuenta cálculos de frecuencia en TFD para asegurar la obtención de una estructura de mínima energía. Para validar el nivel de teoría usado en la optimización de los LIs se compararon los espectros infrarrojo teóricos (obtenidos en los cálculos de frecuencia) con los espectros infrarrojos experimentales obtenidos en la síntesis de los LIs (Sección 3.1.2).

### 3.2.2 Análisis de interacciones débiles

Las interacciones débiles de tipo puente de hidrógeno presentes en los sistemas LI y LI-Lignina fueron analizadas mediante parámetros geométricos (Anexo E, Sección 6.5.2); además, teniendo como finalidad principal corroborar los resultados obtenidos en dicho análisis, se realizaron cálculos de potencial electrostático (PE) y análisis de cargas con NBO (Anexo B) para poder analizar la nube electrónica y las cargas atómicas de los sistemas en estudio. Lo anterior fue realizado con el nivel de cálculo M06-2X/6-311++G\*\* de TFD con el programa Gaussian09.

### 3.2.3 Cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer

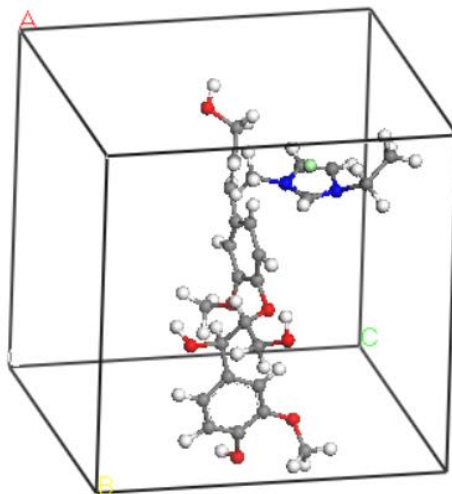
A modo de observar los cambios estructurales presentes en los sistemas LI-lignina, se llevaron a cabo cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO) con el programa BIOVIA Materials Studio 2016. Los líquidos iónicos usados en la dinámica molecular fueron los obtenidos en la sección 3.2.1; como modelo de lignina se usaron los dímeros de lignina *erythro* y *threo* mostrado en la Figura 3.9, el cual tiene el característico enlace  $\beta$ -O- y el monolignol guayacilo, ambos presentes en mayor abundancia en la lignina kraft estudiada en este trabajo.



**Figura 3.9.** Modelo de lignina usado en los cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer



En cada sistema LI-lignina se corrió una dinámica molecular de 1000 pasos en una caja triclínica de  $20 \times 20 \times 20$  Å, como se observa en la Figura 3.10, a 300 K, con el funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA), Perdew-Wang 91 (PW91), el conjunto de funciones numéricas de base doblemente polarizada (DNP) y los ensambles NVE (energía y volumen constante) y NVT (temperatura y volumen constante). Las estructuras más estables para cada sistema fueron seleccionadas de los perfiles de energía obtenidos en cada dinámica.



**Figura 3.10** Modelo de caja triclínica construida para los sistemas LI-lignina.

# IV. RESULTADOS

---

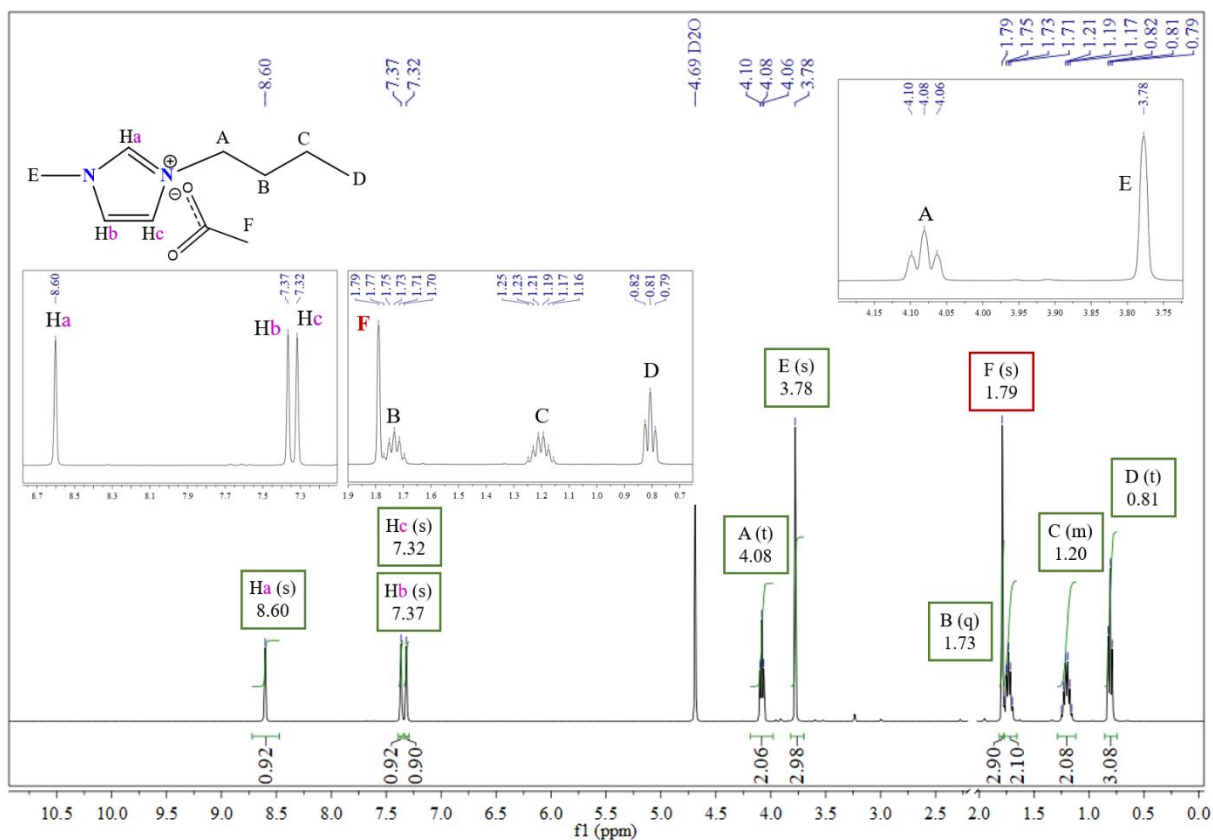
## 4.1 Caracterización espectroscópica de líquidos iónicos

Los LIs propuestos en la Tabla 3.1 del capítulo III, presente en este documento, fueron sintetizados de acuerdo con la metodología presentada en la Sección 3.1.1, después de su síntesis, los LIs fueron caracterizados espectroscópicamente mediante experimentos resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y espectroscopia de infrarrojo (IR), los resultados obtenidos se presentan a continuación.

La asignación de las señales de RMN se llevó a cabo de forma idéntica para todos los sistemas, las principales diferencias entre los espectros corresponden a las señales alifáticas de los grupos alquílicos de la cadena del anillo imidazol, y de las señales correspondientes al ion acetato, por lo que en este apartado se describe únicamente la asignación de señales para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ , que contiene el catión 1-butil-3-metilimidazol y el anión acetato. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz) y  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz) se muestran en la Figura 4.1 y 4.2, respectivamente. El espectro  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  muestra las señales características para los hidrógenos del anillo imidazol, dos señales singulete a 7.37 y 7.32 ppm con una integral de 1, que corresponden a los hidrógenos Hb y Hc, respectivamente, y una señal singulete a 8.60 ppm, con una integral de 1, que corresponde al hidrogeno del grupo metino que se encuentra entre los dos nitrógenos del anillo imidazol, Ha, y que se encuentra desplazada a campo bajo. El desplazamiento a campo bajo de esta señal indica la presencia de la interacción entre los iones que conforman el líquido iónico.

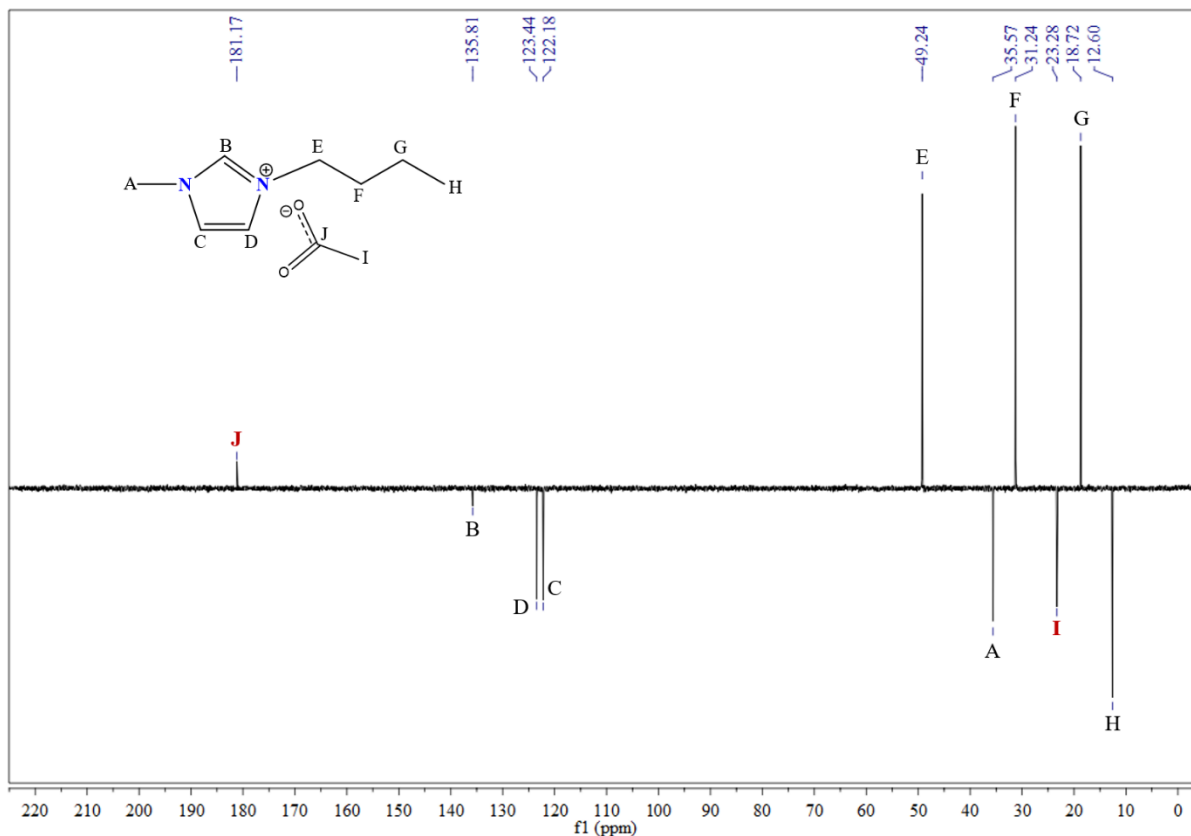
A campo alto se observan las señales de los protones de la cadena alquílica: un triplete a 0.81 ppm que integra a 3 protones y una constante de acoplamiento  $^3J_{\text{HH}}=7.3$  Hz correspondiente al grupo metilo (D); una señal multiplete a 1.20 ppm que integra a 2 protones, correspondiente al grupo metileno (C), de la cadena alquílica; una señal quintuplete a 1.73 ppm que integra a 2 protones correspondiente al grupo metileno (B) de la cadena alquílica; una señal triplete que integra a 2 protones a 4.08 ppm y una constante de acoplamiento  $^3J_{\text{HH}}=7.1$  Hz que corresponde al grupo metilo (E) cercano el nitrógeno del heterociclo. A 3.78 ppm se observa una señal singulete que integra a 3 protones y que corresponde al grupo metilo (A) unido al nitrógeno del

anillo imidazol. Finalmente, a 1.79 ppm se observa una señal singlete que integra a 3 protones correspondiente al grupo metilo del ion acetato.



**Figura 4.1.** Espectro RMN <sup>1</sup>H del líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolio en D<sub>2</sub>O a 400 MHz.

Por otra parte, en el espectro <sup>13</sup>C-RMN del [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], se observan las señales a 135.81, 123.44 y 122.18 ppm que corresponden a los carbonos del anillo imidazol B, C y D, respectivamente. Las señales a 49.24, 31.24 y 18.72 ppm corresponden a los carbonos de los grupos metileno de la cadena alquílica. Las señales a 35.57 y 12.60 ppm corresponden al grupo metilo unido al nitrógeno del anillo imidazol y la cadena alquílica, respectivamente. Por último, observamos las señales correspondientes al ion acetato: a 23.28 ppm la señal del carbono del grupo metilo y a 181.17 ppm la señal del carbono cuaternario del ion. La asignación de señales, tanto en los espectros <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN, coinciden con datos reportados en los que líquidos iónicos pertenecientes a la familia del imidazol han sido caracterizados para su posterior aplicación.[128]

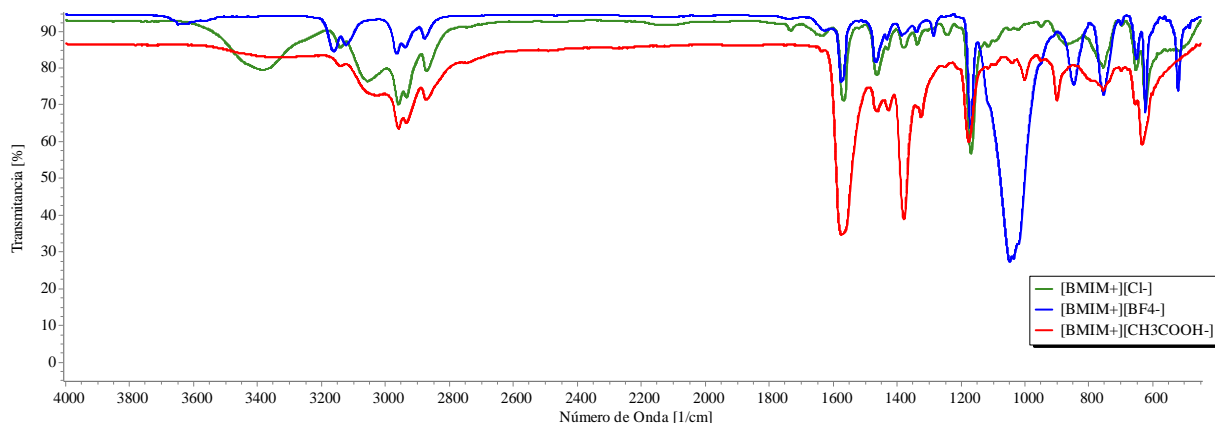


**Figura 4.2.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$  a 100 MHz.

De manera similar se llevó a cabo la interpretación de los espectros de infrarrojo de los líquidos iónicos sintetizados, encontrando bandas comunes entre ellos, debido a su similitud estructural. Para su análisis, los sistemas fueron clasificados de acuerdo al catión en común, de manera representativa, se presenta la interpretación de los espectros infrarrojos de los líquidos iónicos: cloruro de 1-butil-3-metilimidazol  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol  $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]$  y acetato de 1-butil-3-metilimidazol  $[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ , Figura 4.3, los cuales tienen en común el catión 1-butil-3-metilimidazolio. De acuerdo con la literatura, las bandas entre  $3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $1567\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los modos vibracionales del anillo imidazolio (estiramientos simétricos y asimétricos); las bandas entre  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  corresponden los modos vibracionales de las cadenas alquílicas del catión (estiramientos y flexiones simétricos y asimétricos).[130],[117] Estas bandas están presentes en los espectros infrarrojos de los tres líquidos iónicos analizados. Las principales diferencias entre los espectros corresponden a los modos vibracionales de los

aniones. Para el líquido iónico [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] se observa una banda ancha entre 3330-3450 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la sal de amina cuaternaria formada con el cloro. La formación de esta banda es debido a la interacción de puente de hidrógeno formada entre el hidrógeno ácido del anillo imidazol y el ion cloruro, C-H····Cl<sup>-</sup>, la cual debilita el enlace C-H y disminuye la frecuencia de ubicación resultando en un aumento de la intensidad de la señal y una ampliación en la banda.[131]

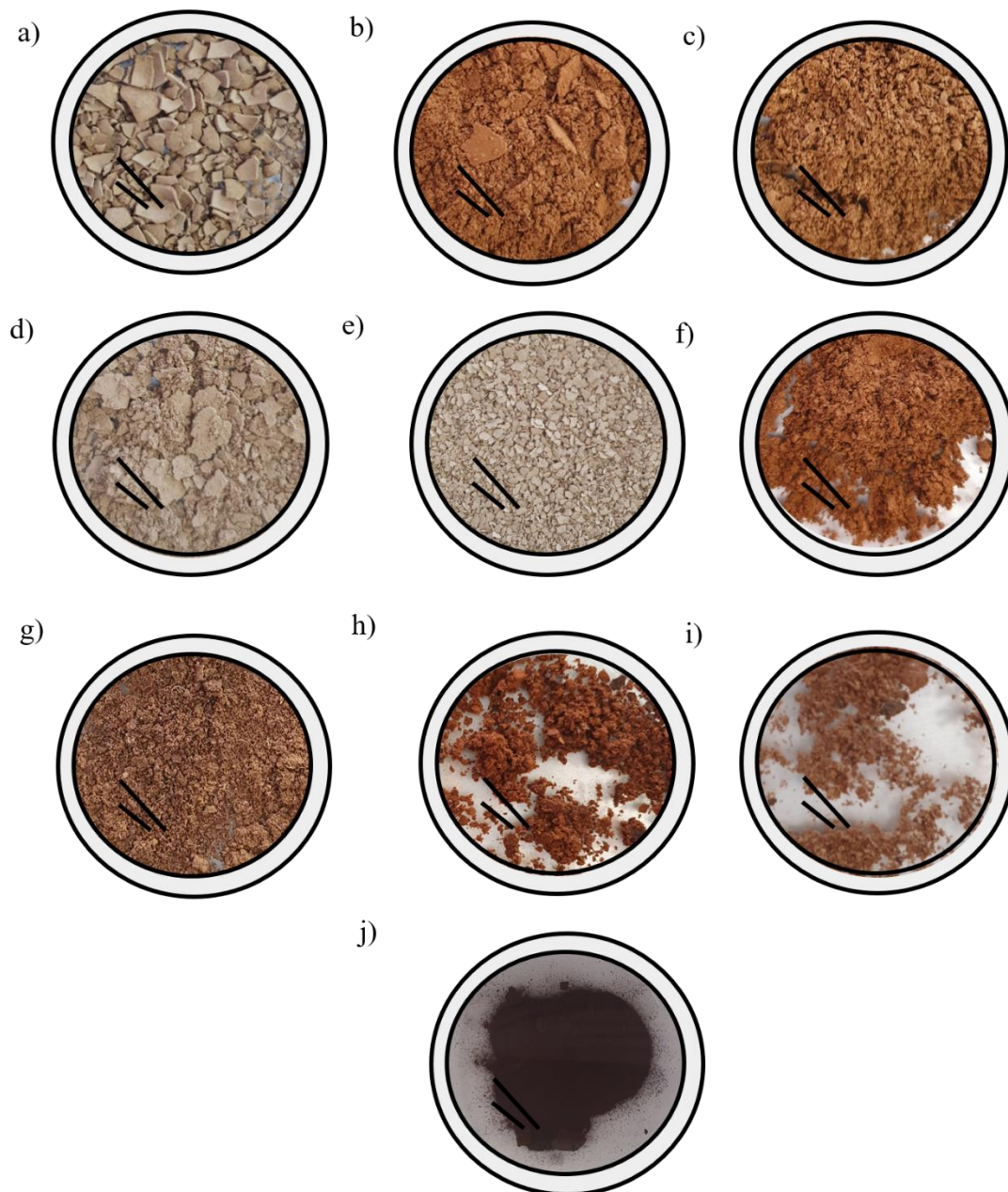
Para el líquido iónico [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], las bandas a 522 cm<sup>-1</sup>, 754 cm<sup>-1</sup> y la banda ancha a 1045 cm<sup>-1</sup> corresponden a los modos vibracionales de flexión, estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente, del ion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].[132] Finalmente, las bandas 1568 cm<sup>-1</sup> y 1377 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a los modos vibracionales de los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo carboxílico del ion [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>].[133] En el apartado Anexo C se presenta la caracterización espectroscópica completa de los 9 líquidos iónicos sintetizados que incluyen los espectros IR y RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.



**Figura 4.3.** Espectro de infrarrojo de los líquidos iónicos: cloruro de 1-butil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (—) y acetato de 1-butil-3-metilimidazol (—).

#### 4.2 Despolimerización ácida asistida por líquidos iónicos

Después de llevar a cabo la hidrólisis ácida de la lignina asistida con los líquidos iónicos deseados, la lignina fue secada y pesada para obtener los rendimientos obtenidos en cada reacción. Las ligninas secas obtenidas se presentan en la Figura 4.4; comparando con la lignina kraft original que presenta una coloración café oscuro y una consistencia fina, Figura 4.5, se observan cambios en la coloración y conformación física del sólido



**Figura 4.4.** Ligninas secas obtenidas durante la hidrólisis ácida asistida con los LIs:  
 a) [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]; b) [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]; c) [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]; d) [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>];  
 e) [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]; f) [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]; g) [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]; h) [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>];  
 i) [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]; y j) lignina kraft

Para obtener los porcentajes de conversión de lignina durante la reacción de hidrólisis ácida asistida con líquidos iónicos se aplicó la ecuación 3:

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{grs.de lignina} - \text{grs.de lignina seca}}{\text{grs.de lignina}} * 100 \quad (3)$$

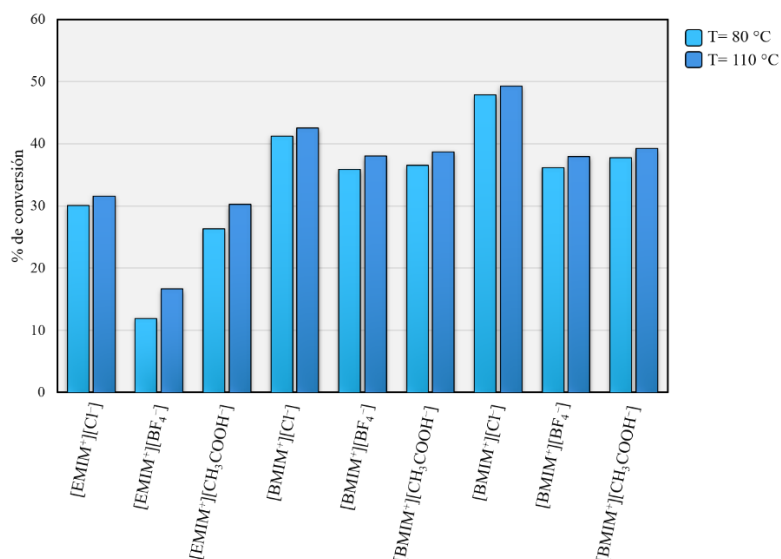
Donde los gramos de lignina corresponden a los gramos de lignina kraft agregados para realizar la reacción de hidrolisis y que satisficían la relación 1:10 lignina:LI; los gramos de lignina seca corresponden a los gramos de lignina obtenidos después del secado del residuo sólido obtenido durante la reacción de despolimerización; este dato se obtuvo restando el peso del papel filtro con la lignina seca y el peso del papel filtro limpio y seco antes de filtrar la lignina de la mezcla de reacción; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla4.1.

**Tabla 4.1** Porcentajes de conversión de lignina obtenidos durante la despolimerización ácida asistida con líquidos iónicos a diferentes temperaturas.

Líquido Iónico	% de conversión	
	T= 80 °C	T= 110 °C
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	30.02	31.52
[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	11.84	16.57
[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	26.23	30.16
[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	41.2	42.43
[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	35.81	37.95
[BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	36.49	38.67
[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	47.81	49.24
[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	36.10	37.90
[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	37.65	39.15

En los porcentajes de conversión de lignina para ambas temperaturas se observa un efecto del anión en la eficiencia del líquido iónico para despolimerizar la lignina kraft, la tendencia que rigue la eficiencia del LI es:[Cl<sup>-</sup>]>[CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]>[BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], el anión con menor facilidad para despolimerizar la lignina es el ion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] lo cual es congruente con los resultados obtenidos por Cox *et. al.*[13] donde descubrió que el efecto de coordinación es capaz de desestabilizar y generar productos intermediarios que faciliten la disociación de los enlaces tipo éter y resultan en la liberación de guayacilo, por lo que LIs que contienen aniones menos coordinados, como el [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], forman cantidades significativamente más altas de vinil éter (VE) en lugar de EE, reduciendo su capacidad para despolimerizar la lignina. Los aniones desempeñan un papel clave a la hora de formar interacciones de tipo puente de hidrógeno, por lo que es posible que los mayores porcentajes de eficiencia presentes en el ion [Cl<sup>-</sup>] se deban a que los LIs con dicho ion son capaces de romper y formar más fácilmente interacciones de esta naturaleza química.

Aunque se esperaría que el ion  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$  tuviera más capacidad que el ion  $[\text{Cl}^-]$  para formar puentes de hidrógeno con los grupo hidroxilo de la lignina (pues tiene dos átomos de oxígeno cargados negativamente) y, por consecuencia, resultar en porcentajes de conversión más altos que los obtenidos con el  $[\text{Cl}^-]$ , es posible que el impedimento estérico del  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$  le impida romper y penetrar la estructura molecular de la lignina y formar los puentes de hidrógeno estabilizadores necesarios para descomponerla en la misma medida que el los LIs con  $[\text{Cl}^-]$ . Además, se observa el efecto de la longitud de cadena en el sustituyente alquilo del catión imidazolio en los porcentajes de eficiencia en el proceso de despolimerización ácida de lignina asistido por LIs ya que esta es mayor con el ion  $[\text{HMIM}^+] > [\text{BMIM}^+] > [\text{EMIM}^+]$ , lo anterior es consistente con Balaji *et al.* [97] donde sus resultados teóricos mostraron que un tamaño de catión más grande promovía la disolución de la lignina debido a que tiene un área de van der Waals más grande, por lo que al haber más área de interacción, el catión puede romper más fácilmente las interacciones de tipo puente de hidrógeno y de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  naturales de la lignina para formar nuevas y más fuertes interacciones, de esta misma naturaleza química, con el anillo aromático del imidazol y los sustituyentes alquilo. Por último, se observa pequeño incremento en los porcentajes de conversión de lignina en el proceso de despolimerización ácida asistida con los LIs en estudio al haber un incremento en la temperatura de reacción, pero las tendencias en el efecto del catión y del anión en los porcentajes de conversión se siguen manteniendo constantes, Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Porcentajes de conversión de lignina obtenidos durante la despolimerización ácida asistida con líquidos iónicos a diferentes temperaturas.



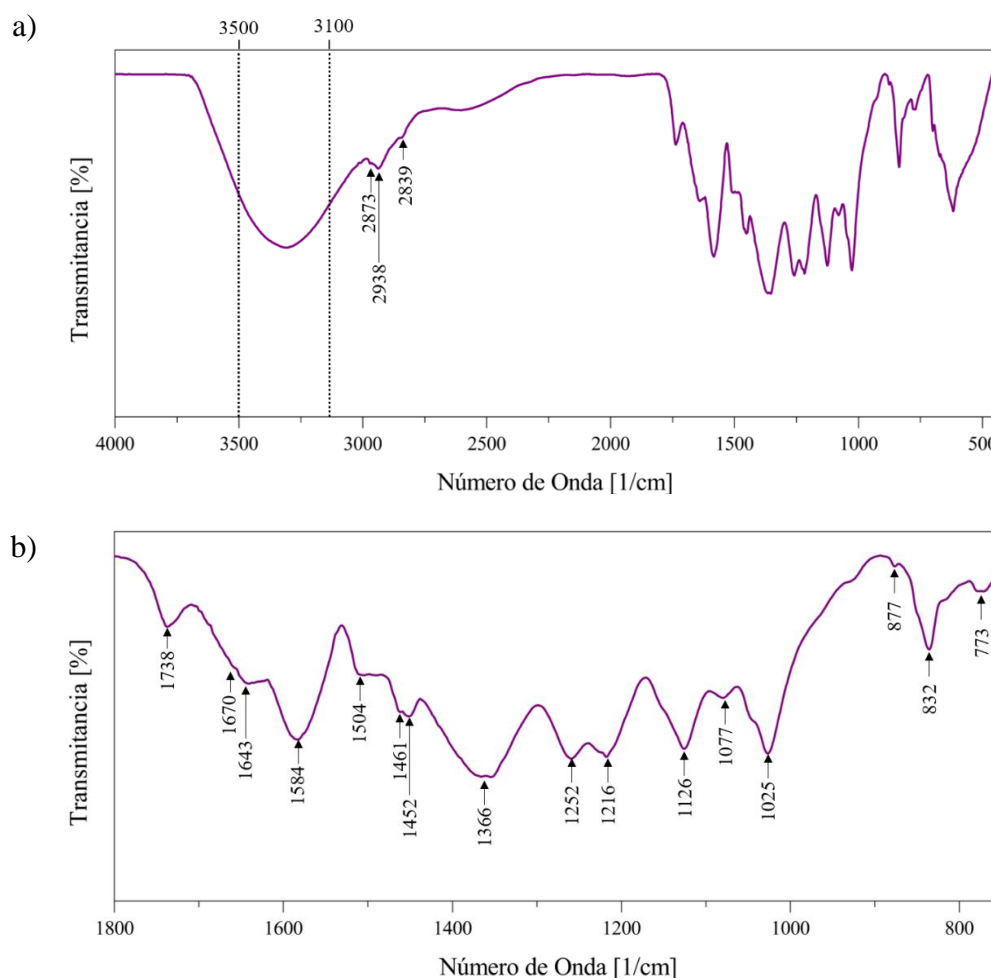
### 4.3 Caracterización espectroscópica de la lignina con espectroscopía infrarroja.

La lignina Kraft y las ligninas obtenidas durante el tratamiento de hidrólisis ácida con los LIs en estudio fueron analizadas para evaluar los cambios estructurales obtenidos en el proceso de despolimerización aplicado. A continuación, se presentan los resultados obtenidos, primeramente, se explica detalladamente la caracterización de la lignina kraft y después se observaron los cambios obtenidos por cada familia de LI estudiada en este trabajo.

En la Figura 4.6 a) se muestra el espectro infrarrojo de la lignina kraft, para fines prácticos se presenta una ampliación de la región espectral que abarca los 1800 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 4.6 b). En el espectro se observa que la lignina kraft muestra una amplia banda entre los 3500 y 3100  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a los estiramientos OH de los grupos fenólicos y alifáticos; los picos a 2973 y 2938  $\text{cm}^{-1}$  de la banda contraída en esa zona del espectro corresponden a los estiramientos C-H del grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) y metileno ( $\text{CH}_2$ ). Asimismo, el pico a 2839  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los estiramientos C-H del grupo  $\text{O-CH}_3$ ; la banda débil a 1738  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al estiramiento del grupo carbonilo no conjugado  $\text{C=O}$  con un pequeño brazo a 1670  $\text{cm}^{-1}$  que se asocia al estiramiento  $\text{C=O}$  conjugado de los aldehídos coniferílico y sinapílico. Además, las vibraciones esqueléticas aromáticas en combinación con estiramientos C-H en la región entre 1643 y 1452  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los picos característicos de la lignina kraft; el pico 1643  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento  $\text{C=C}$  del anillo aromático conjugado de los alcoholes coniferílico y sinapílico; los picos a 1584 y 1504  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidos a los estiramientos del anillo aril simétricos y asimétricos, respectivamente.

Adicionalmente, los picos a 1461 y 1452  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las flexiones asimétricas de los grupos C-H y C-C, respectivamente. La región espectral debajo de los 1400  $\text{cm}^{-1}$  es más difícil de analizar ya que la mayoría de las bandas son complejas contribuciones de diferentes modos vibracionales, sin embargo, esta región contiene vibraciones que son específicas para las diferentes unidades de monolignoles y permite la caracterización estructural de la lignina, así, los picos a 1366 y 1354  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las flexiones asimétricas C-H y  $\text{O-CH}_3$  del alcohol fenólico no esterificado de la unidad guayacilo; el pico a 1252  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del anillo guayacilo, mientras que el pico a 1216  $\text{cm}^{-1}$  es atribuido a los estiramientos C-O, C-C y  $\text{C=O}$ , además, el pico a 1126  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la flexión aromática C-H en el plano del anillo guayacilo

El pico a  $1077\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C=O del éter alifático y el alcohol secundario; el pico a  $1025\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional C-O del anillo guayacilo y siringilo; y por último, los picos a  $877$ ,  $832$  y  $773\text{ cm}^{-1}$  a las flexiones fuera del plano de los anillos aromáticos de las unidades guayacilo y siringilo; estos resultados son consistentes con datos reportados en la bibliografía, así como tablas de asignación de señales de espectroscopía infrarroja encontradas en la literatura que hace referencia a la caracterización estructural de la lignina y sus compuestos modelo más representativos

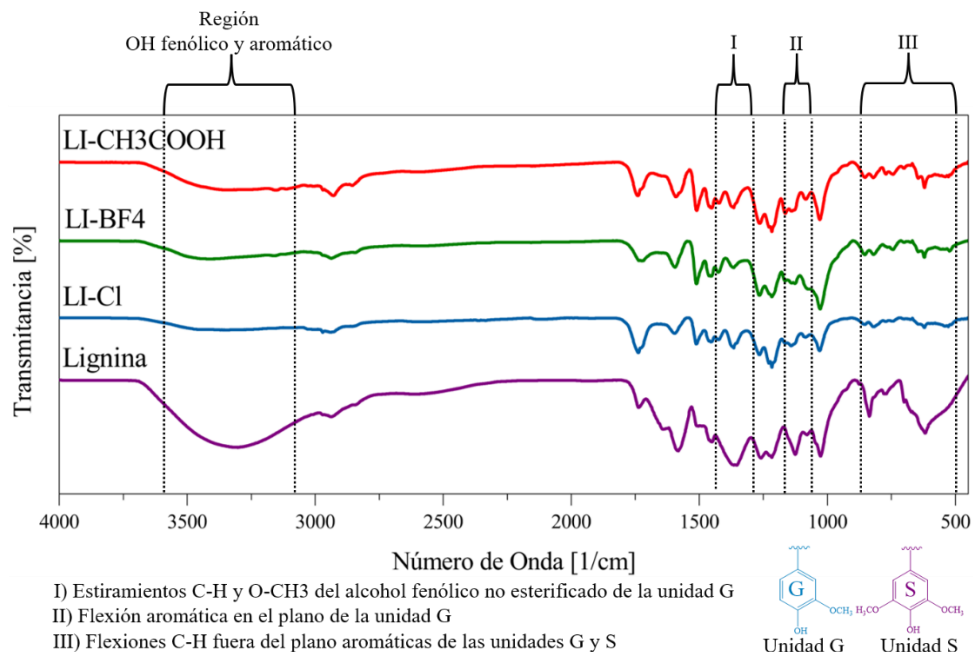


**Figura 4.6.** a) espectro de infrarrojo de la lignina kraft; b) ampliación de la región espectral de 1800 a  $750\text{ cm}^{-1}$  del espectro infrarrojo de la lignina kraft.

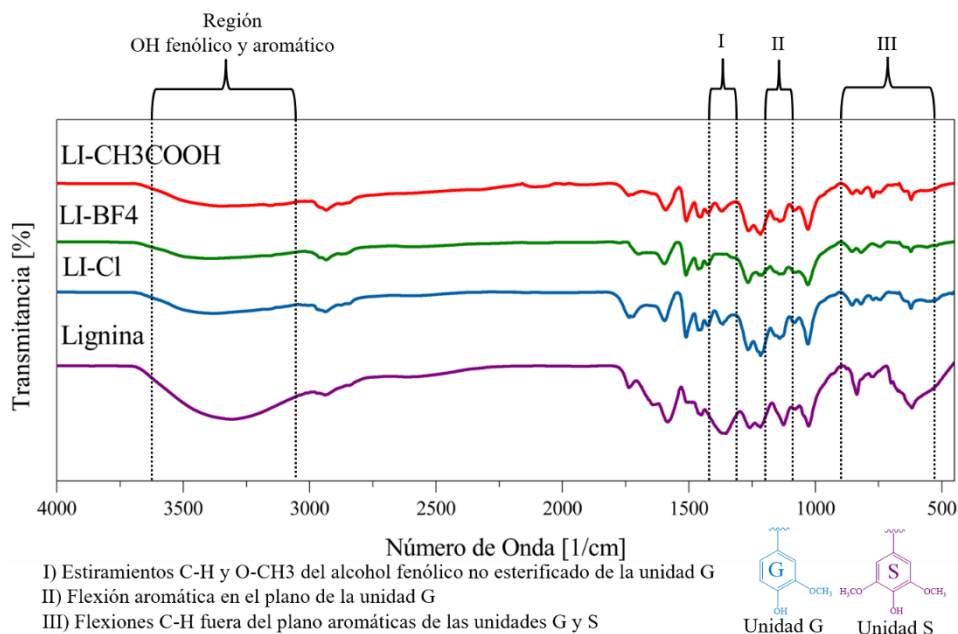
Posteriormente, fueron analizados los espectros de las ligninas secas obtenidas durante la despolimerización ácida asistida por los líquidos iónicos en estudio, para una mejor comprensión de los datos, los resultados fueron clasificados por el tipo de catión que conformaba al LI

aplicado, es decir, familia [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>]; los espectros obtenidos para cada familia se presentan en las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9; para las tres familias de LIs se observa que se siguen conservando a lo largo del espectro ciertas señales características de la lignina, como los picos a 2973 y 2938 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los estiramientos C-H del grupo metilo (CH<sub>3</sub>) y metileno (CH<sub>2</sub>), el pico a 2839 cm<sup>-1</sup> que corresponde a los estiramientos C-H del grupo O-CH<sub>3</sub> y las vibraciones esqueléticas aromáticas en combinación con estiramientos C-H en la región entre 1643 y 1452 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los picos característicos de la lignina kraft. Peso a esto, se observa una disminución en la intensidad de la amplia banda entre los 3500 y 3100 cm<sup>-1</sup> atribuida a los estiramientos OH de los grupos fenólicos y alifáticos, lo que sugiere que cierta cantidad de fracciones de compuestos fenólicos aromáticos y alifáticos fueron desprendidas de la estructura molecular de la lignina kraft durante el proceso de hidrólisis ácida asistida con los líquidos iónicos en estudio.

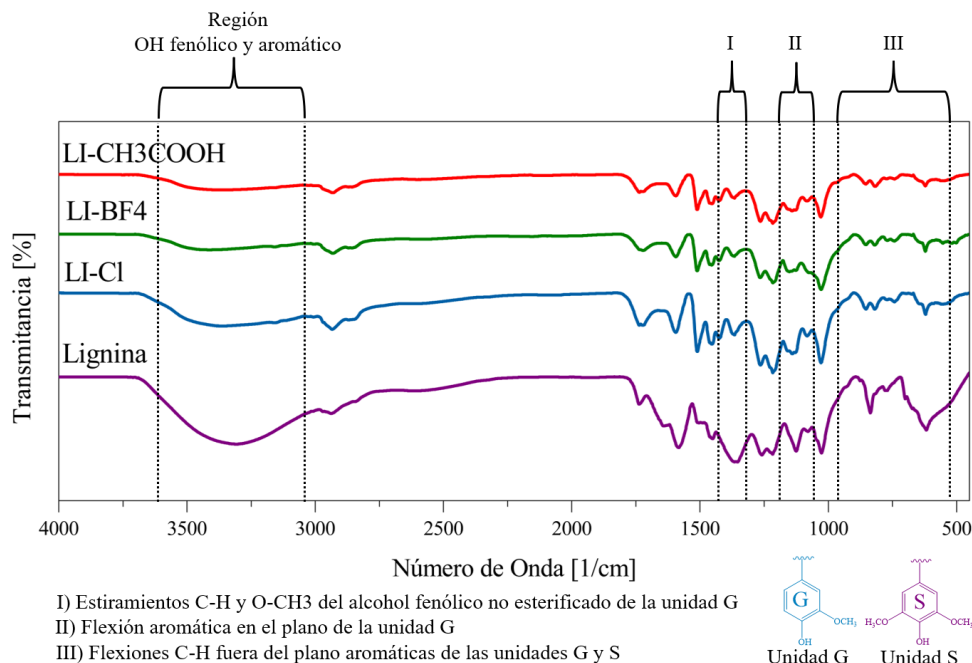
También, se encontró una disminución en la intensidad de las señales que son características para identificar a las unidades de monolignol guayacilo y siringilo (G y S, respectivamente) en la lignina; primeramente, se observó la disminución de la intensidad del pico a 1366 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las flexiones asimétricas C-H y O-CH<sub>3</sub> del alcohol fenólico no esterificado de la unidad guayacilo, posteriormente, la señal a 1126 cm<sup>-1</sup> atribuida a la flexión aromática C-H en el plano del anillo guayacilo, y por último, la disminución de las señales a 877 y 773 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las flexiones fuera del plano de los anillos aromáticos de las unidades guayacilo y siringilo. Si bien, los picos débiles a 853 y 817 cm<sup>-1</sup> que corresponden a flexiones fuera del plano de los anillos aromáticos de las unidades guayacilo y siringilo siguen evidenciando la presencia de estas unidades en la lignina tratada, la disminución en la intensidad de estas señales en las regiones marcadas en las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 como I, II y III advierten que una cantidad determinada de fracciones de estos monolignoles ha sido desprendida de la estructura molecular inicial; lo anterior se debe, en gran medida, a la facilidad que tiene los líquidos iónicos en estudio para romper enlaces característicos y abundantes en el biopolímero, como lo es el enlace β-O-4. Además, estos resultados sugieren que el mecanismo de reacción llevado a cabo en la ruptura del enlace β-O-4 durante la hidrólisis ácida aplicada en este trabajo es similar al típico mecanismo de reacción catalizado por ácido de Brønsted por Jia y Cox [12], [13] donde unidades de guayacilo son liberadas durante la hidrólisis de los modelos de lignina analizados (Figuras 2.16, 2.17 y 2.18, Sección 2.5)



**Figura 4.7.** Espectros infrarrojos de las ligninas obtenidas en la despolimerización ácida asistida por los líquidos iónicos en estudio con catión [EMIM<sup>+</sup>] donde: acetato de 1-etil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol (—), cloruro de 1-etil-3-metilimidazol (—) y lignina kraft (—).



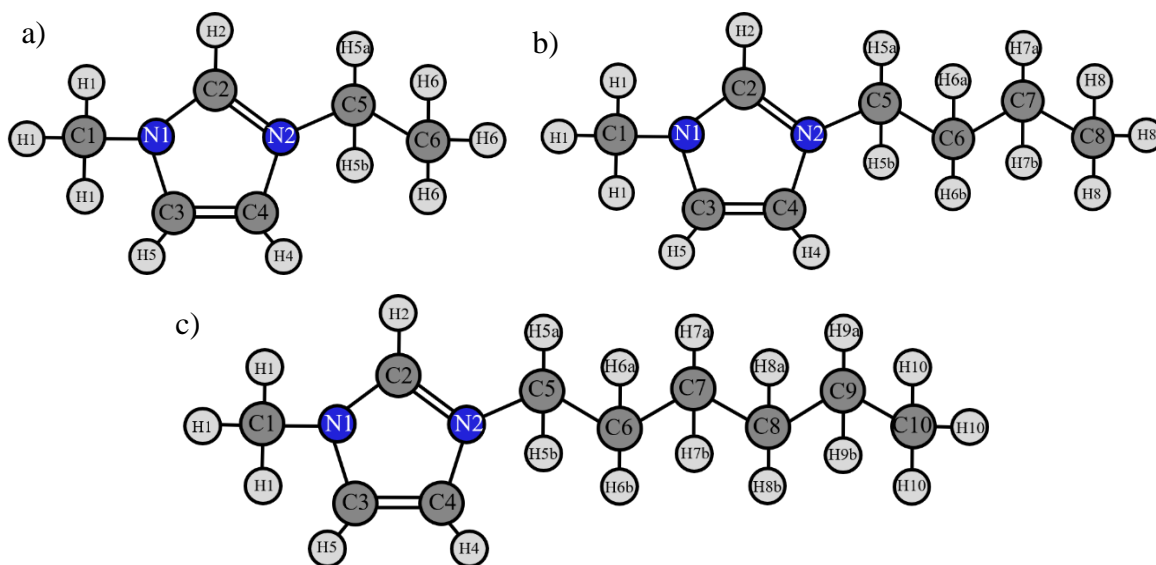
**Figura 4.8.** Espectros infrarrojos de las ligninas obtenidas en la despolimerización ácida asistida por los líquidos iónicos en estudio con catión [BMIM<sup>+</sup>] donde: acetato de 1-butil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (—), cloruro de 1-butil-3-metilimidazol (—) y lignina kraft (—).



**Figura 4.9.** Espectros infrarrojos de las ligninas obtenidas en la despolimerización ácida asistida por los líquidos iónicos en estudio con catión [HMIM<sup>+</sup>] donde: acetato de 1-hexil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazol (—), cloruro de 1-hexil-3-metilimidazol (—) y lignina kraft (—).

#### 4.4 Estructura electrónica

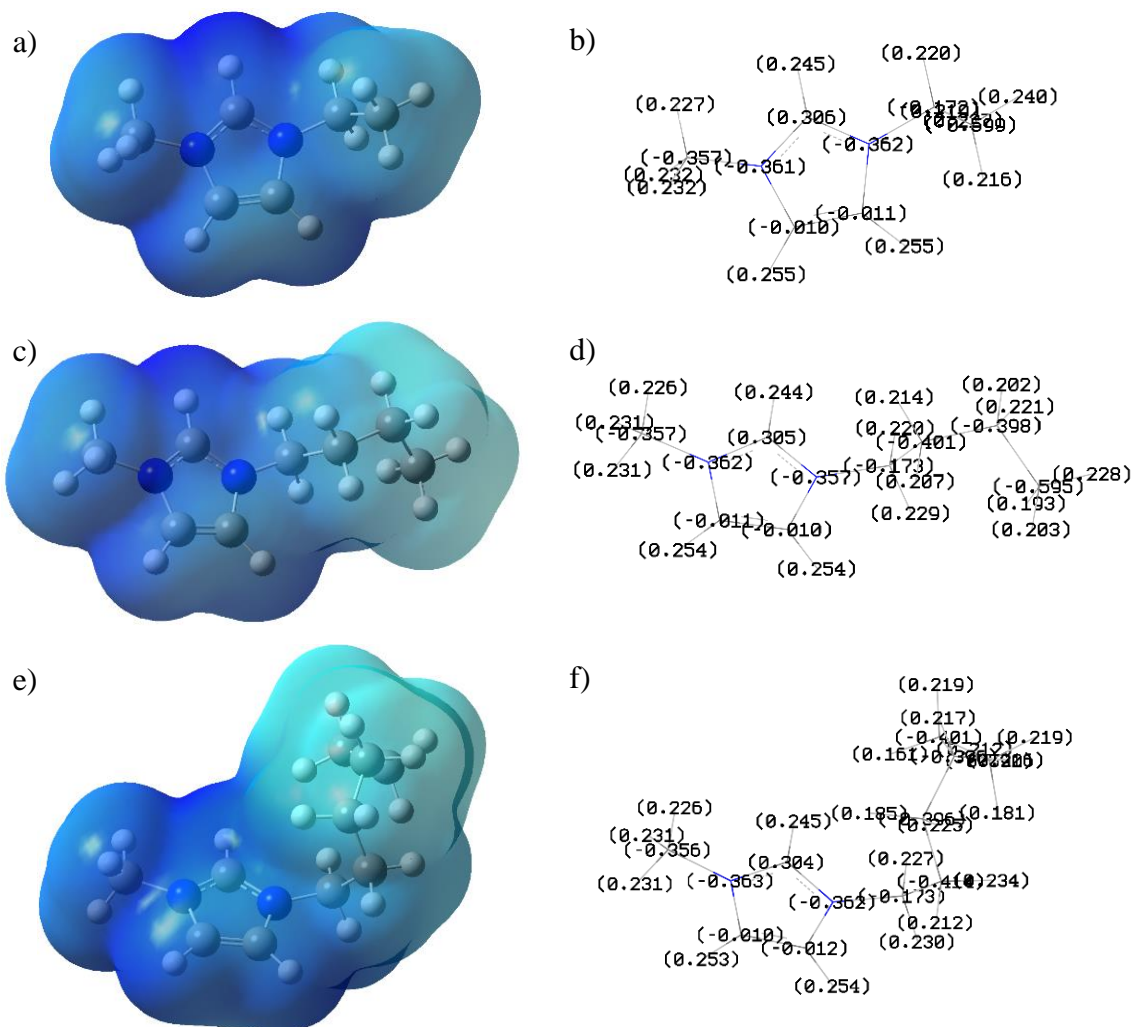
En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en los cálculos de estructura electrónica aplicando TFD a los LIs en estudio los cuales fueron optimizados en fase gas empleando herramientas computacionales. Inicialmente se llevó a cabo una optimización con el método semiempírico PM3 utilizando el programa HyperChem y posteriormente se realizaron reoptimizaciones de los sistemas aplicando los niveles de TFD, B3LYP/ DGDZVP2 y M06-2X/6-311++G\*\* con el programa Gaussian 09. Cabe destacar que en cada optimización se analizaron los conformeros que presentaron menor energía, tomando en cuenta cálculos de frecuencia en TFD para asegurar la obtención de una estructura de mínima energía. Los resultados obtenidos en la preoptimización de los sistemas con los niveles PM3 y B3LYP se encuentran reportados en el Anexo D, para uso posterior, considere la nomenclatura presentada en la Figura 4.10 de los cationes: 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM<sup>+</sup>], 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM<sup>+</sup>] y 1-hexil-3-metilimidazolio [HMIM<sup>+</sup>].



**Figura 4.10** Nomenclatura usada para los cationes: a) [EMIM<sup>+</sup>], b) [BMIM<sup>+</sup>] y c) [HMIM<sup>+</sup>].

#### 4.4.1 Optimización y análisis de población con cargas NBO y potencial electrostático de los componentes iónicos de los sistemas en estudio

Los conformeros de menor energía de los componentes iónicos, obtenidos después de la optimización con el nivel TFD B3LYP/ DGDZVP2 (Anexo D, Sección 6.2.2), fueron analizados utilizando cargas NBO y PE, con el nivel M06-2X/6-311++G\*\*, para entender las propiedades electrónicas y las cargas de los componentes individuales de cada LI. Estudios previos, enfocados al entendimiento de la estructura electrónica de cationes imidazolio[134], corroboran la aromaticidad de la molécula y deslocalización de carga en el heterociclo. Además, los reportes indican la presencia de fuertes interacciones tipo puente de hidrógeno que dichos sistemas tienden a formar con su contraparte iónica debido a la relativa acidez de los átomos de hidrógeno en el anillo imidazolio.[135]–[137] Lo anterior, fue observado en el análisis de población con cargas NBO y potencial electrostático de los iones derivados de imidazol presentado en la Figura 4.11.

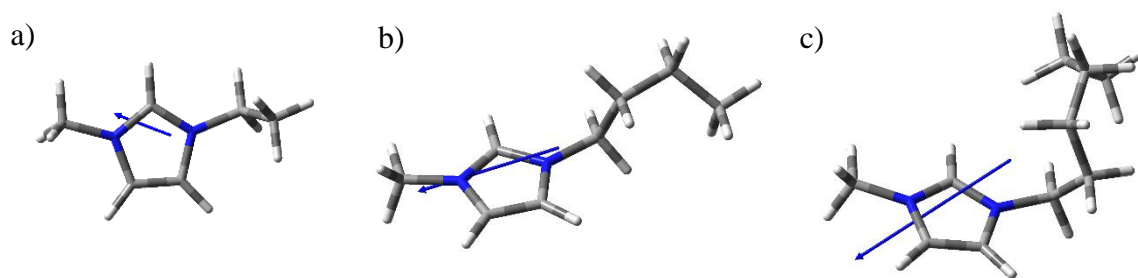


**Figura 4.11.** Análisis de población de los cationes [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>]: a), c) y e) corresponden al potencial electrostático con valor de isosuperficie de 0.0004 u.a.; y b), d) y f) al análisis de cargas NBO, respectivamente.

En los potenciales electrostáticos de los cationes en estudio, se observa cómo la carga positiva se distribuye a lo largo de los sustituyentes alquílicos, y se concentra mayormente en el anillo imidazolio. Por otro lado, en el análisis de cargas de los cationes, se observa que la carga en los hidrógenos del anillo es positiva y esencialmente la misma. Con respecto a las cargas de los átomos de carbono que soportan los hidrógenos estas difieren, siendo C2 el átomo más positivo del sistema, con  $+0.306e$ ,  $+0.305e$  y  $+0.304e$  para el [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], respectivamente, y los carbonos C4 y C5 esencialmente neutrales, con cargas entre  $-0.010e$  y  $-0.012e$ ; aunado a esto, los átomos de nitrógeno presentan una alta carga negativa advirtiendo

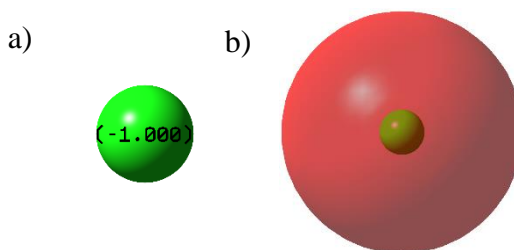
que, si bien la deslocalización de carga se presenta a lo largo de todo el anillo, ésta tiene un mayor efecto en el componente N1-C2-N3.

La evidencia experimental sugiere que el H2 es más ácido que los hidrógenos H4 y H5,[138] si bien los datos de cargas NBO por sí solos no ofrece una medida relativa de la acidez de los hidrógenos en el anillo, la carga positiva presente en el par C2-H2, que se debe a la proximidad de los dos átomos de N y al déficit electrónico en el enlace C=N, sugiere que este sitio es más susceptible a establecer una fuerte interacción electrostática con el anión. Por otro lado, el vector de momento dipolar es de 1.68 D y 5.49 D para los cationes [EMIM<sup>+</sup>]y [BMIM<sup>+</sup>] y está orientado al enlace N1-C2, y para de 6.29 D para el catión [HMIM<sup>+</sup>] y está orientado al enlace N1-C2, Figura 4.12.

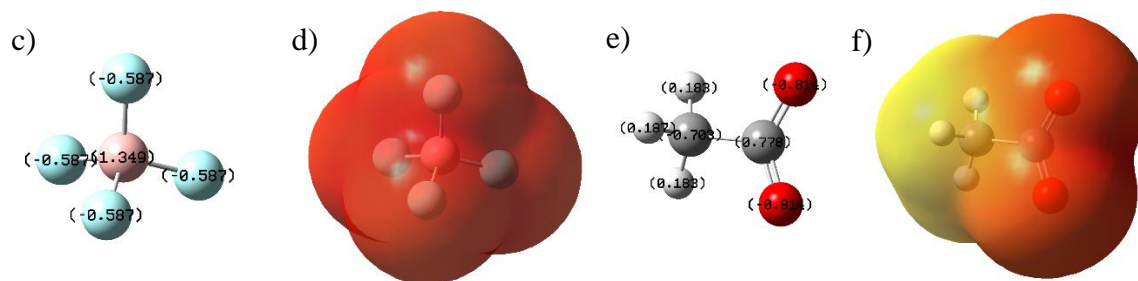


**Figura 4.12.** Momento dipolar de los cationes: a) [EMIM<sup>+</sup>], b) [BMIM<sup>+</sup>] y c) [HMIM<sup>+</sup>].

Los resultados obtenidos en el análisis de cargas NBO y potencial electrostático de los aniones en estudio se presentan en la Figura 4.13. Como se aprecia, para el ion [Cl<sup>-</sup>], la nube electrónica de carga negativa rodea al heteroátomo; mientras que para el ion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] esta se encuentra esparcida en los átomos de flúor que lo componen indicando una distribución homogénea de la carga y una alta simetría del sistema. Para el ion [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>], se observa que la carga negativa está concentrada en los heteroátomos de oxígeno del grupo carboxilo del ion, esto es debido al exceso de electrones presente en este sitio.







**Figura 4.13.** Análisis de población de los aniones  $[Cl^-]$ ,  $[BF_4^-]$  y  $[CH_3COOH^-]$ : a), c) y e) análisis de cargas NBO, y b), d) y f) potencial electrostático con valor de isosuperficie de 0.0004 u.a., respectivamente.

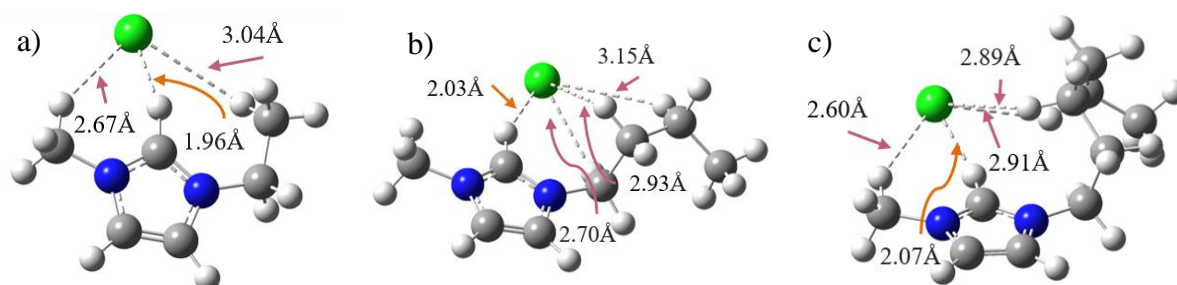
#### 4.4.2 Análisis de resultados de los líquidos iónicos.

Existe un gran número de posibles combinaciones catión-anión para diseñar LIs, y, se sabe que las extraordinarias propiedades que presentan estos sistemas, están ampliamente relacionadas con su estructura y composición química, de esta manera, el entendimiento de dicha relación nos permitirá diseñar LIs óptimos para una necesidad específica. En consecuencia, uno de los aspectos más importantes, es entender los diferentes tipos de interacciones débiles (Anexo E) presentes entre los iones, así como la estructura electrónica del sistema. Los resultados obtenidos con su respectivo análisis se presentan a continuación, para ello, los sistemas fueron clasificados de acuerdo al anión en común.

##### 4.4.2.1 Optimización y análisis de interacciones débiles con parámetros geométricos.

Los LIs en estudio:  $[EMIM^+][Cl^-]$ ,  $[EMIM^+][BF_4^-]$ ,  $[EMIM^+][CH_3COOH^-]$ ,  $[BMIM^+][Cl^-]$ ,  $[BMIM^+][BF_4^-]$ ,  $[BMIM^+][CH_3COOH^-]$ ,  $[HMIM^+][Cl^-]$ ,  $[HMIM^+][BF_4^-]$  y  $[HMIM^+][CH_3COOH^-]$  fueron optimizados en fase gas con el nivel M06-2X/6-311++G\*\* de TFD. A pesar de que muchos estudios sugieren que la posición del anión con respecto al catión puede cambiar con el tipo del anión,[139] los conformeros de menor energía para los líquidos correspondieron a los sistemas donde el anión estaba posicionado cerca del hidrógeno H2 de los anillos imidazolio. Los puentes de hidrógeno se encuentran en las principales fuerzas que gobiernan las estructuras y propiedades de los líquidos iónicos y su fuerza y naturaleza emergen como una interacción compleja entre contribuciones electrostáticas, covalentes y de dispersión.

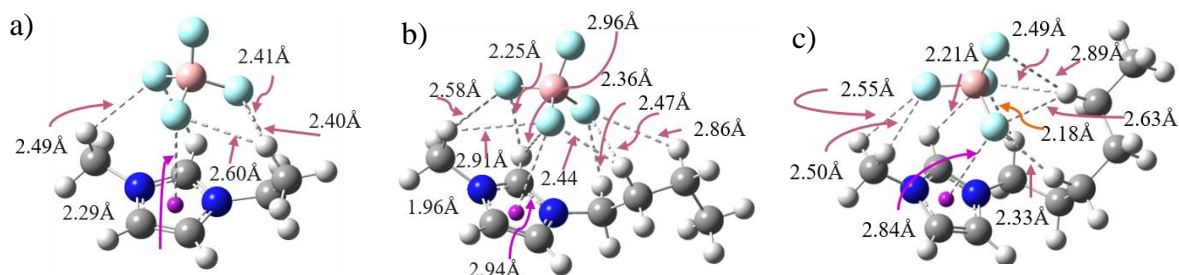
Las interacciones presentes entre los hidrógenos del catión, con los átomos del anión, pueden ser clasificadas como puentes de hidrógeno, para ello, la estructura optimizada del LI fue analizada siguiendo parámetros geométricos en busca de interacciones de este tipo (Anexo E). Las interacciones tipo puente de hidrógeno propuestas mediante parámetros geométricos para los sistemas con el ion  $[\text{Cl}^-]$  se presentan en la Figura 4.14 y van de orden débil (flechas en color anaranjado ●) a moderado (flechas en color rosa ●). Obedeciendo estos criterios, la interacción más fuerte de 1.96, 2.03 y 2.07 Å de distancia para el  $[\text{EMIM}^+][\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$  y  $[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , respectivamente, está presente entre el H2 del anillo imidazolio y el ion  $[\text{Cl}^-]$ ; seguida de ésta, se observan una serie de interacciones débiles entre el anión y los sustituyentes alquílicos etil, butil y hexil de cada sistema.



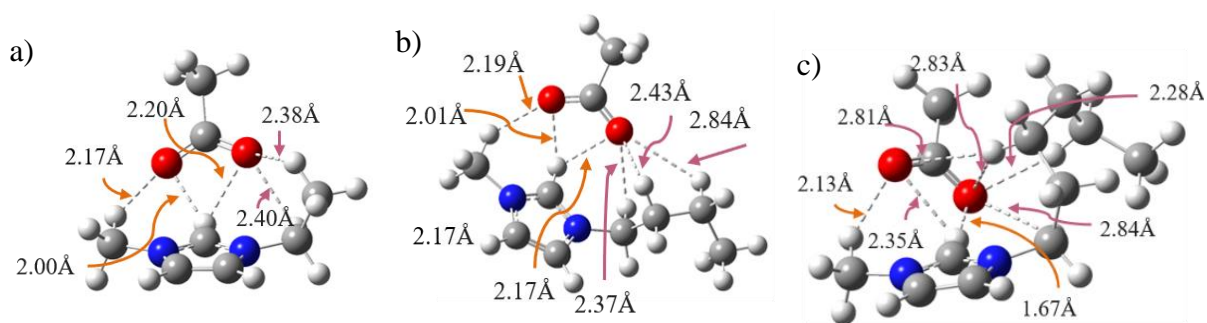
**Figura 4.14.** Análisis de interacciones de tipo puente de hidrógeno (líneas discontinuas) propuestas a partir de parámetros geométricos de la estructura optimizada con el nivel M06-2X/6-311++G\*\* de los líquidos iónicos: a)  $[\text{EMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , b)  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$  y c)  $[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]$ .

Para los sistemas de LIs con anión  $[\text{BF}_4^-]$ , la interacción más fuerte que se observa es entre el átomo de flúor y el hidrógeno del grupo metileno, adyacente al heteroátomo de nitrógeno, de la cadena hexílica, con una distancia de 2.18 Å, Figura 4.15 a). El resto de las interacciones observadas son de orden débil y se forman entre los átomos del flúor del ion y el H2 del anillo imidazol y los hidrógenos de los diferentes sustituyentes alquílicos que conforman al catión, Figura 4.9. En los conformeros de menor energía obtenidos en la optimización de los LIs con anión  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ , Figura 4.16, se observa que el grupo carboxilo del ion se encuentra interactuando con el H2 del anillo imidazolio. En las interacciones tipo puente de hidrógeno propuestas con parámetros geométricos se observan que estas se forman entre los heteroátomos de oxígeno del ion  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$  y los hidrógenos de los cationes y van del orden débil a moderado. Las interacciones más fuertes corresponden a los puentes de hidrógeno formados

entre el H2 del anillo imidazol y el heteroátomo de oxígeno, con distancias entre los 2.00 y 2.20 Å. La formación de estos puentes de hidrógeno se debe principalmente al par de electrones libres que posee el grupo carboxilo en sus átomos de oxígeno y que resulta en potencializar su capacidad como átomo donador.



**Figura 4.15.** Análisis de interacciones de tipo puente de hidrógeno (líneas discontinuas) propuestas a partir de parámetros geométricos de la estructura optimizada con el nivel M06-2X/6-311++G\*\* de los líquidos iónicos: a) [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], b) [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] y c) [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

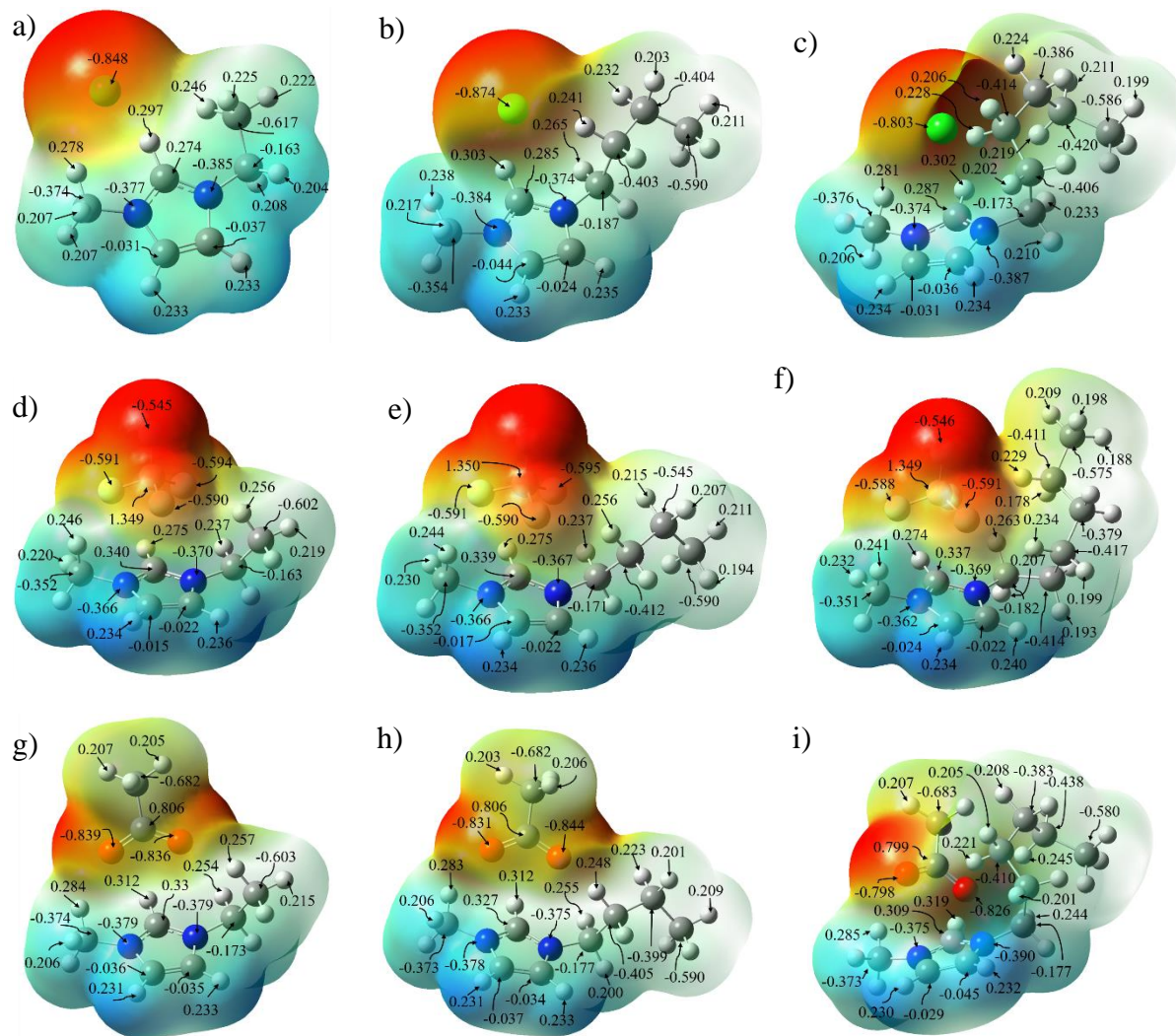


**Figura 4.16.** Análisis de interacciones de tipo puente de hidrógeno (líneas discontinuas) propuestas a partir de parámetros geométricos de la estructura optimizada con el nivel M06-2X/6-311++G\*\* de los líquidos iónicos: a) [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], b) [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] y c) [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>].

#### 4.4.2.2 Análisis de población con cargas NBO, potencial electrostático y momento dipolar.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el análisis de población con cargas NBO, potencial electrostático y momento dipolar de los sistemas LI en estudio, para entender de mejor manera características inherentes a su naturaleza química. En el análisis de cargas NBO, Figura 4.17, se sigue observando como el C2 y el H2a del anillo imidazolío soporta la mayor carga positiva en el sistema, mientras que en el potencial electrostático las nubes electrónicas de los iones participantes interactúan en la región del C2 del anillo imidazolío

debido a atracciones electrostáticas entre ambas especies neutralizando de esta manera la carga del LI, sin embargo, pese a esta interacción, el sistema conserva zonas con una densidad de carga positiva en los hidrógenos H4 y H5 del anillo imidazol y una mayor densidad de carga negativa en la región del anión que no está participando en la interacción catión-anión, siendo esta información de vital importancia para los fines de este trabajo.



**Figura 4.17.** Potencial electrostático, con valor de isosuperficie de 0.0004 u.a., y análisis de cargas NBO de la estructura optimizada con el nivel M06-2X/6-311++G\*\* de los líquidos iónicos: a) [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], b) [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], c) [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], d) [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], e) [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], f) [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], g) [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], h) [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] y i) [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>].

Por otro lado, la dirección del vector de momento dipolar se encuentra orientada hacia los H4 y H5 del anillo imidazolio en todos los sistemas analizados, además, se observa que existe un efecto del anión y de la longitud de cadena en la polaridad de los sistemas, Tabla 4.2; para el efecto del anión los LIs obedecen la siguiente tendencia:  $[\text{Cl}^-] > [\text{BF}_4^-] > [\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ , donde los sistemas con  $[\text{Cl}^-]$  son más polares y con  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$  menos polares; para el efecto de la longitud de cadena se observa que la polaridad decrece cuando la longitud de cadena aumenta y aumenta cuando la longitud de cadena decrece.

**Tabla 4.2.** Valor de momento dipolar, en Debye, de los líquidos iónicos en estudio.

Líquido Iónico	Momento Dipolar
$[\text{EMIM}^+][\text{Cl}^-]$	12.40
$[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]$	10.81
$[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$	8.83
$[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$	12.26
$[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]$	10.44
$[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$	8.58
$[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]$	11.53
$[\text{HMIM}^+][\text{BF}_4^-]$	10.60
$[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$	8.32

#### 4.4.2.3 Energía de interacción de los líquidos iónicos en estudio.

Se sabe que tanto la posición como el tipo del anión pueden tener un efecto importante en la energía de interacción del sistema,[137], [138] convirtiéndose en uno de los factores estructurales más importantes que rigen las propiedades físicas y químicas de los LIs.[140] A continuación, se presentan las entalpías ( $\Delta H$ ) y energías de Gibbs ( $\Delta G$ ) calculadas a partir de datos obtenidos en la optimización de los LIs en estudio con el nivel M06-2X/6-311++G\*\* de TFD, Tabla 4.3. Los valores reportados incluyen el error de superposición de base, BSSE (Anexo B, Sección 6.2.1.9), el cual es un valor considerablemente pequeño, entre 0.62-2.34 kcal/mol, en las energías calculadas. Los valores negativos en  $\Delta H$  y  $\Delta G$  advierten que el proceso de formación de los complejos es de carácter exotérmico y exergónico, respectivamente, es decir en la reacción química se libera energía en forma de calor y se lleva a cabo de forma espontánea.

**Tabla 4.3.** Entalpía y energía de Gibbs de los LIs en estudio, calculadas en la optimización la de geometría con el nivel M06-2X/6-311++G\*\*.

Líquido Iónico	$\Delta H_r$ 298 K (kcal/mol)	$\Delta G_r$ 298 K (kcal/mol)
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	-95.72	-88.76
[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	-93.23	-80.90
[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	-103.26	-93.21
[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	-95.12	-87.57
[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	-92.73	-80.26
[BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	-101.68	-92.07
[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	-95.77	-88.52
[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	-93.62	-80.94
[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]	-103.28	-92.42

\*Los resultados reportados incluyen el BSSE.

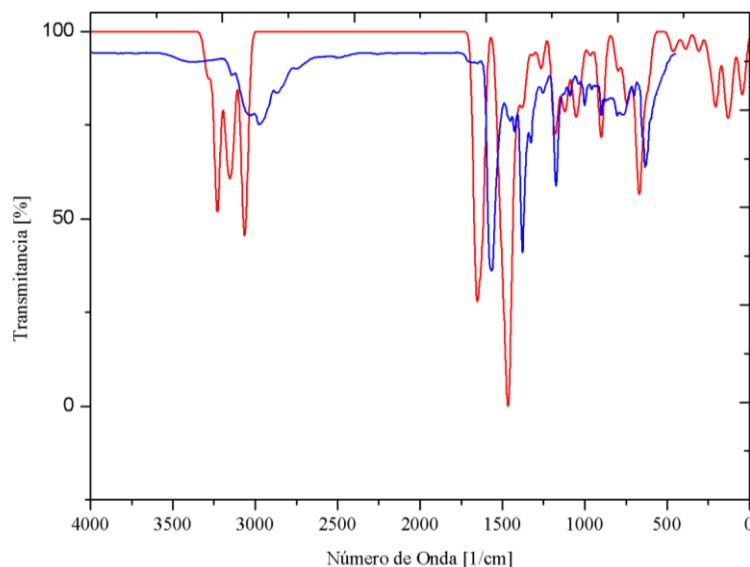
Además, se logra apreciar un efecto del anión y de la longitud de la cadena en el sustituyente alquílico del catión en las energías de interacción de los sistemas, para el efecto del anión los sistemas se rigen por la siguiente tendencia de interacción: [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] > [Cl<sup>-</sup>] > [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], donde los LIs con ion [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] presentan las energías de interacción más fuerte y los LIs con ion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] las energías de interacción menos fuerte. Como observamos en la sección 4.2.2.1, en general, los sistemas con ion [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] presentan mayor número interacciones tipo puente de hidrógeno de magnitud moderada que los sistemas con ion [Cl<sup>-</sup>], mientras con los sistemas con ion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] carecen de ellas y solo dominan interacciones de magnitud débil, por lo que la contribución energética de estas interacciones puede contribuir a explicar la diferencia en energías de interacciones obtenida y la tendencia observada.

No obstante, una apropiada explicación para justificar la diferencia en las energías de interacción inducida por el efecto de la longitud de cadena del sustituyente alquílico es difícil, pues no se observa una tendencia clara en la energía de interacción de los sistemas estudiados. Para los sistemas con ion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] la energía de interacción aumenta con el incremento de la longitud de cadena, mientras que para los sistemas con iones [Cl<sup>-</sup>] y [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] la energía de interacción se rige por la siguiente tendencia: *hexil* > *etil* > *butil*, donde los sistemas con cadena *hexil* presentan las energías de interacción más fuerte y los sistemas con cadena *butil* las energías de interacción menos fuerte.

#### 4.4.2.4 Comparación de espectros infrarrojos.

Una vez finalizados los cálculos de frecuencias para las estructuras de mínima energía de los líquidos iónicos en estudio, se obtuvieron los espectros infrarrojos teóricos con el nivel de teoría M06-2x/6-311++G\*\* y se realizó la comparación de los espectros experimentales obtenidos durante la caracterización espectroscópica de los LIs sintetizados (ver Anexo F).

En la Figura 4.18 se muestra de manera representativa la comparación del espectro teórico y experimental del LI [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]; en ambos espectros se observan las bandas que corresponde a los modos vibracionales del anillo imidazolio (estiramientos simétricos y asimétricos) entre 3000-3200 cm<sup>-1</sup> y las bandas entre 2800-3000 cm<sup>-1</sup>, 1450-1470 cm<sup>-1</sup> y 1350 cm<sup>-1</sup> que corresponden los modos vibracionales de las cadenas alquílicas del catión (estiramientos y flexiones simétricos y asimétricos) [130],[117], además, se observan las bandas de 1568 cm<sup>-1</sup> y 1377 cm<sup>-1</sup> que son atribuidas a los modos vibracionales de los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo carboxílico del ion [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>][133]; por lo que, excepto por un ligero desplazamiento de las bandas debido al error inherente al nivel de cálculo, existe una correlación bastante aceptable entre ambos datos. Un estudio similar fue llevado a cabo por Matic en el 2013[141], en donde tratando de calcular las propiedades físicas y la interacción ion-ion de líquidos iónicos, se logró tener una comparación casi exacta entre los espectros calculados y los experimentales, es decir, ambos espectros lograron tener muy buena corrección.



**Figura 4.18.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>].

## V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

En este trabajo se llevaron a cabo reacciones de hidrólisis ácida para evaluar la capacidad de despolimerizar moléculas de lignina de una serie de líquidos iónicos derivados de imidazol. Para observar el efecto del catión y del anión en la capacidad de despolimerización del líquido iónico se probaron cadenas de dos, cuatro y seis carbonos, así como los iones  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{BF}_4^-]$  y  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$  cuya aplicación en disolución de biomasa lignocelulósica ha sido reportada con anterioridad. Las relaciones LI:lignina, y LI:agua usadas en la reacción de hidrólisis fueron seleccionadas de datos bibliográficos. Una vez concluida la reacción de hidrólisis ácida, se secaron y pesaron las ligninas tratadas; los porcentajes de conversión obtenidos demuestran que existe un claro efecto del anión y del catión en la capacidad para despolimerizar de los líquidos iónicos usados ya que se observa que, a mayor longitud de cadena, mayor porcentaje de conversión y viceversa. Lo anterior, se debe en gran medida a la capacidad que tienen las cadenas alquílicas en el anillo imidazol para formar puentes de hidrógeno estabilizadores entre su contra parte iónica y con al polímero de lignina; ya que catión posee cargas electrostáticas a lo largo de toda la cadena alquílica, al haber mayor área de contacto, la cantidad de puentes de hidrogeno que se puede formar entre el LI y las fracciones de lignina es mayor, además, la evidente capacidad de los LIs en el fraccionamiento es favorecida por los interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  que se forman entre el anillo imidazol del LI y las unidades fenil propano de la lignina.

También se observó en efecto del anión en los resultados obtenidos, los porcentajes de conversión de lignina fueron mayores con el ion  $[\text{Cl}^-]>[\text{CH}_3\text{COOH}^-]>[\text{BF}_4^-]$ . Los resultados concuerdas con trabajos previos donde se plantea que los LIs con aniones altamente coordinados, como el  $[\text{BF}_4^-]$ , tiene menor capacidad para disociar enlaces predominantes de la lignina, se cree que el los altos porcentajes de conversión obtenidos con el ion  $[\text{Cl}^-]$  se deban principalmente al impedimento estérico que presenta el ion  $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$  lo cual le dificultaría interactuar con el polímero de lignina y romper las interacciones naturales de *stacking* que presenta. Además, se probó en efecto de la temperatura en las reacciones de hidrólisis (dos temperaturas, 80 °C y 110 °C) y no se encontró un efecto significativo en los porcentajes de



conversión obtenido, tampoco afectó las tendencias observadas de los efectos del catión y el anión en los porcentajes de conversión.

Los cambios estructurales de la lignina después de la reacción de hidrólisis ácida fueron analizados con espectroscopía infrarroja, y se observó una disminución en las señales que corresponden a los estiramientos OH de los grupos fenólicos y alifáticos de la lignina, lo cual sugiere que hubo una disminución de estos grupos funcionales en la estructura nativa. Así mismo, se observó una disminución en la intensidad de las señales que corresponden a los estiramientos y flexiones aromáticas de las unidades guayacilo y siringilo, con lo que se infiere que una cantidad determinada de estos monolignoles fue liberada durante la hidrólisis ácida y se encuentra en la fase líquida de la reacción, en conjunto con el LI empleado y agua. Sin embargo, para poder determinar con exactitud qué fracciones fenólicas se obtuvieron durante la reacción propuesta es necesario aplicar técnicas de caracterización a la fase líquida obtenida en el proceso, la cual incluye agua, el líquido iónico utilizado y los fenoles de bajo peso molecular. Para ello se propone hacer uso de cromatografía líquida (HPLC) y espectrometría de masas (GC-MS). Además, para poder seguir los cambios estructurales en la molécula de lignina es importante aplicar técnicas espectroscópicas cuantitativas, como lo son RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ .

No obstante, los resultados obtenidos en este trabajo de investigación son un apoyo para el diseño de LIs con la capacidad de fraccionar moléculas de lignina en fracciones de bajo peso molecular.

# VI. ANEXOS

## 6.1 ANEXO A: TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA LIGNINA

### 6.1.1 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia FT-IR es una técnica rápida y versátil para la caracterización de la lignina. Ha sido utilizada ampliamente para determinar las características estructurales de la lignina aislada así como los cambios que ocurren en los enlaces químicos y sus constituyentes monoméricos.[142], [143] En espectro FT-IR se puede observar la absorbancia resonante transformada en diferentes números de onda asignables a los grupos funcionales del polímero que incluyen: hidroxilo (OH), metoxilo (-O-CH<sub>3</sub>), grupo carbonilo (C=O) y anillos aromáticos, así como enlaces de carbono presentes en la macromolécula. Debido a que los contenidos relativos de los enlaces químicos presentes en la molécula dado por las intensidades son comparables, los cambios en la estructura de la lignina pueden ser cuantitativamente inferidos.[17]

Además, FT-IR también puede determinar la relación de grupos hidroxilo fenólicos a grupos hidroxilo alifáticos en lignina. Estos grupos funcionales terminales, en conjunto con los grupos metoxilo, sirven como sitios candidatos para conectar con otro sustrato reactante a través de enlaces covalentes.[144] La lignina muestra una absorbancia esquelética aromática diagnóstica a 1500-1560 cm<sup>-1</sup>. En la Tabla 6.1 y 6.2 se enlistan los números de onda de las bandas de absorbancia características en los espectros FT-IR de lignina usados para la asignación de señales.[17]–[19]

**Tabla 6.1.** Asignación de señales FI-IR del componente de lignina típico en biomasa.[17], [18]

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación/grupo funcional	Componente
1035	estiramiento C-O, C=O y C-C-O	Celulosa, hemicelulosa, lignina
1215	estiramiento C-O + C-O	Lignina
1270	vibración anillo aromático	Guayacil lignina
1327	estiramiento C-O del anillo siringilo	Lignina
1335	vibración C-H, flexión en el plano O-H	Celulosa, hemicelulosa, lignina

**Tabla 6.1.** (continuación) Asignación de señales FI-IR del componente de lignina típico en biomasa.[17], [18]

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación/grupo funcional	Componente
1380	flexión C-H	Celulosa, hemicelulosa, lignina
1425	deformación en el plano C-H	Lignina
1440	flexión en el plano C-H	Celulosa, hemicelulosa, Lignina
1465	deformación C-H	Lignina
1500	vibración anillo aromático	Lignina
1595	vibración anillo aromático + estiramiento C=O	Lignina
1682	estiramiento C=O (no conjugado)	Lignina
2840, 2937	estiramiento C-H	Lignina
3421	estiramiento O-H	Lignina

**Tabla 6.2.** Asignación de señales FT-IR de lignina Kraft dura y suave.[19]

Absorbancia (cm <sup>-1</sup> )		Asignación/grupo funcional
Lignina dura	Lignina suave	
3421	3349	estiramiento O-H
2937	2934	estiramiento C-H
2840	2840	estiramiento C-H
1682	1704	estiramiento C=O (no conjugado)
1603	1594	vibración aromática + estiramiento C=O
1514	1513	vibración aromática
1462	1463	deformación C-H (metil y metileno)
1425	1427	deformación en el plano C-H con estiramiento aromático
1327	----	estiramiento C-O del anillo siringilo

## 6.2 ANEXO B: QUÍMICA TEÓRICA.

---

### 6.2.1 Química teórica.

La química teórica es el subcampo donde los métodos matemáticos son combinados con leyes fundamentales de la física para estudiar procesos de relevancia química. El creciente avance tecnológico ha permitido el desarrollo de una nueva área en Química, ésta es, la Química Computacional, QC, la cual es un conjunto de técnicas para resolver problemas químicos en una computadora, es decir la computadora es utilizada como una herramienta experimental.[145] Así, la QC es capaz de simular estructuras y reacciones numéricamente, basada total o parcialmente en leyes fundamentales de la física, permitiendo así el estudio de compuestos intermediarios inestables y de estados de transición.

Hace uso de la Mecánica Clásica (MC) y de la Mecánica Cuántica (MQ) para resolver ecuaciones. La primera, MC, aplica la segunda ley de Newton para estudiar sistemas químicos; es determinista, lo que le permite integrar la ecuación de Newton con respecto al tiempo y no considera explícitamente los electrones, es decir, el cálculo está enfocado a los núcleos; Mecánica Molecular y Dinámica Molecular son métodos que presentan este tratamiento de sus ecuaciones. Por su parte, la MQ, que es la correcta descripción matemática del comportamiento de los electrones y su efecto químico, se enfoca en resolver la ecuación de Schrödinger, ecuación 4, para describir una molécula tratando directamente la estructura electrónica del sistema. De aquí se obtienen diferentes métodos de estructura electrónica, los cuales se dividen según la forma en la que se resuelva la ecuación Schrödinger: métodos *ab initio*, semiempírico y teoría funcionales de la densidad.[145], [146]

$$H\Psi = E\Psi \quad (4)$$

#### 6.2.1.1 Ecuación de Schrödinger

La ecuación 4 presenta la ecuación de Schrödinger en su forma más sencilla donde: H es el operador Hamiltoniano,  $\Psi$  es una función de onda y E es la energía. La función de onda es una función de las posiciones del núcleo y los electrones, como el nombre lo indica, es la descripción de los electrones como funciones de onda, siendo así una descripción probabilística del

comportamiento de los mismos, permitiendo poder describir la probabilidad de encontrar los electrones en un cierto espacio. El operador Hamiltoniano es calculado de la siguiente manera:

$$H = - \sum_i^{\text{partículas}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{\text{partículas}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (6)$$

Donde  $\nabla_i^2$ , es el operador Laplaciano actuando sobre la partícula  $i$ . Las partículas son electrones y núcleos, los símbolos  $m_i$  y  $q_i$  son la masa y la carga de la partícula  $i$ -ésima del sistema, y  $r_{ij}$  es la distancia entre las partículas. El primer término describe la energía cinética dentro de la función de onda y el segundo, la energía debida a la atracción o repulsión coulombica de las partículas.[145]

### 6.2.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación asume que el núcleo es infinitamente más pesado que los electrones, lo que permite considerar al núcleo de la molécula como estacionario con respecto a los electrones; así, la energía electrónica forma una superficie como una función de las coordenadas nucleares. Teniendo en consideración lo anterior, el operador Hamiltoniano puede ser descrito separando la energía cinética y potencial del núcleo y los electrones, ecuación 7, donde el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo término es la atracción de los electrones al núcleo y el tercero es la repulsión entre los electrones.[145], [146]

$$H = - \sum_i^{\text{electrones}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{núcleo}} \sum_j^{\text{electrones}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^{\text{electrones}} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

Una de las consecuencias de la aproximación de Born-Oppenheimer es que la molécula tiene una cierta forma o geometría, lo anterior tiene consecuencias en QC, pues a partir de dicha geometría se pueden obtener propiedades tales como la superficie de energía potencial y se puede simplificar la aplicación de la ecuación de Schrödinger a las moléculas, permitiendo enfocarnos en la energía electrónica, añadiendo después la energía de repulsión nuclear.

### 6.2.1.3 Superficie de energía potencial

La superficie de energía potencial (PES, *potential energy surface*) es la relación matemática-gráfica entre la energía de una molécula o una colección de moléculas y su geometría, es una gráfica de la energía molecular contra la geometría molecular; la naturaleza de cada punto sobre la PES, puede ser discutida en términos de la respuesta de la energía para cambiar las coordenadas nucleares.[147] La PES es conocida una vez que la ecuación de Schrödinger ha sido resuelta para una gran número de geometrías nucleares permitiendo resolver el movimiento del núcleo en la PES mediante el uso de métodos clásicos (2ª ley de Newton) o cuánticos (ecuación de Schrödinger).[146]

### 6.2.1.4 Métodos computacionales

La QC cuenta con diferentes métodos que pueden ser aplicados para solucionar problemas químicos de interés, mismos que pueden ser clasificados en dos grandes áreas: cálculos de Mecánica Molecular (MM) y cálculos de Estructura Electrónica (EE), fundamentados en MC y MQ, respectivamente.[148] La MM se basa en el modelo matemático de una molécula como una colección de esferas (átomos) mantenidos unidos mediante resortes (enlaces). La forma de la expresión matemática para el cálculo de la energía consiste en una simple ecuación algebraica de la energía del compuesto, ecuación 8. No usa una función de onda o una densidad electrónica total, por lo que los parámetros en ella son obtenidos de cálculos *ab initio* o de datos experimentales, lo que permite modelar sistemas con miles y cientos de miles de átomos con mayor rapidez.

$$E = \sum_{\text{enlaces}} E_{\text{stretch}} + \sum_{\text{angulos}} E_{\text{bend}} + \sum_{\text{dihedrales}} E_{\text{torsión}} + \sum_{\text{pairs}} E_{\text{no-enlace}} \quad (8)$$

Al conjunto de ecuaciones asociadas a estos parámetros se les conoce como campo de fuerzas. Sus principales limitaciones son que no proporcionan ninguna información o propiedad electrónica y su ámbito de aplicación sólo está predeterminado por los potenciales y parámetros empleados. Asimismo, la Dinámica Molecular (DM), también está basada en métodos clásicos y es una simulación del comportamiento de una molécula a través del tiempo, por lo que a menudo hace uso de cálculos de MM para calcular la energía del sistema.[145] Por su parte, los

cálculos de EE son aquellos que se ocupan de resolver la ecuación de Schrödinger y son de gran utilidad cuando se desea describir la contribución electrónica a detalle. Ya que no existe la solución exacta a la ecuación de Schrödinger, exceptuando para los sistemas hidrogenoides, existen varias aproximaciones matemáticas para su solución, por lo que los cálculos EE pueden ser clasificados en tres principales clases de métodos:

- Métodos *ab initio*: Basados en aproximaciones a la solución de la ecuación de Schrödinger sin la incursión de datos experimentales.
- Métodos Semiempíricos: Basados en aproximaciones a la solución de la ecuación de Schrödinger con la incursión de datos experimentales, esto es, usando parametrización de ecuaciones.
- Métodos de Teoría de Funcionales de la Densidad: Cuyo fundamento se basa en que la energía de una molécula puede ser determinada a partir de la densidad electrónica en lugar de la función de onda.

#### 6.2.1.5 Métodos *ab initio*

Del latín “desde el inicio” o “a primeros principios” reciben este nombre pues son derivados directamente de principios teóricos sin la inclusión de datos experimentales. Estos métodos resuelven la ecuación de Schrödinger para una molécula basándose en la química y física cuántica, proporcionando así una energía y a partir de una función de onda.

La función de onda es una función matemática que puede ser usada para calcular la distribución electrónica.[146] El tipo de cálculo *ab initio* más básico es el llamado cálculo Hartree-Fock (HF), en este modelo cada electrón es descrito como un orbital y la función de onda total está dada como una combinación de orbitales, la forma del orbital molecular describe la probabilidad de encontrar un electrón donde la atracción hacia todos los núcleos y la repulsión promedio hacia los demás electrones es incluida. La principal desventaja de estos métodos es que son demasiado caros pues a menudo toman enormes cantidades de tiempo computacional, memoria y espacio en el disco duro, por lo que su uso sólo es recomendable para sistemas que contienen una docena de electrones o menos.[145]

### 6.2.1.6 Métodos semiempíricos

Los cálculos semiempíricos son similares a los cálculos *ab initio*, debido a que están basados en la ecuación de Schrödinger; la estructura matemática es la misma que la de un cálculo HF en el que hay un Hamiltoniano y una función de onda, sin embargo, su diferencia radica en que hacen uso de más aproximaciones para poder llegar a una solución. Usualmente, los electrones cercanos al núcleo no son incluidos en el cálculo y sólo usan una base mínima para describir a los electrones.

También son omitidas todas las integrales que involucran más de dos núcleos en la construcción de la matriz de Fock; para compensar los errores derivados de estas omisiones en el cálculo, el método se parametriza, es decir, se incluyen valores ajustando los resultados de las integrales restantes a datos experimentales o cálculos *ab initio*, especialmente a energías moleculares y geometrías. Su principal ventaja es que son mucho más rápidos que los cálculos *ab initio*. [145], [146]

#### 6.2.1.6.1 Método parametrizado 3

El método parametrizado 3, por sus siglas en inglés PM3, es uno de los métodos semiempíricos más populares debido a la habilidad de sus algoritmos para incluir efectos de solvatación en sus cálculos, además es ampliamente usado para modelar sistemas orgánicos. Sin embargo, el método tiene varias limitaciones tales como afinidades de protón inexactas, cargas en nitrógeno incorrectas, distancias de puentes de hidrógeno y de no enlace demasiado cortas, lo cual nos lleva a sobrestimar este tipo de enlaces e interacciones. [145]

### 6.2.1.7 Teoría de funcionales de la densidad

La base de estos métodos es el teorema de Hohenberg-Kohn el cual establece que la energía de una molécula puede ser obtenida a partir de la densidad electrónica, en lugar de una función de onda. La ventaja de usar la densidad electrónica es que ésta depende sólo de tres coordenadas espaciales  $\rho(x, y, z)$  independientes al número de electrones, por lo que a diferencia de los métodos que resuelven la función de onda, cuya complejidad incrementa con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, siendo así independiente



a la medida del sistema.[146] Así, el objetivo principal de los métodos de TFD es diseñar funcionales que conecten la densidad electrónica con la energía, por lo que la consecuencia matemática es que la energía electrónica del sistema pasa a ser un funcional de la densidad. Sin embargo, los métodos basados en la anterior teoría tuvieron bajos rendimientos pues tenían una muy pobre representación de la energía cinética de los electrones.

No fue hasta 1965 que Kohn y Sham, KS, desarrollaron un conjunto de ecuaciones en las cuales expresan la densidad electrónica a partir de orbitales moleculares, por lo que la TFD es conceptualmente y computacionalmente muy parecida a la teoría de HF. La clave de la teoría de KS es dividir el funcional de la energía cinética en dos partes: la primera, la energía cinética exacta; la segunda, un término pequeño de corrección, esto es la energía de intercambio y correlación. Para calcular la energía cinética exacta se asume que los electrones no se encuentran interactuando, sin embargo, debido a que lo anterior es erróneo, la energía cinética obtenida no calcula la energía cinética exacta del sistema, a pesar de esto la diferencia entre ambas, energía cinética exacta y calculada, es pequeña. Así, el remanente de energía cinética es absorbido en el término de intercambio y correlación, por lo que la expresión de la energía en TFD puede ser escrita como:

$$E_{TFD}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (9)$$

Donde  $T_S$  es la energía cinética de los electrones,  $E_{ne}$  es la energía de atracción núcleo-electrón,  $J$  es la energía coulombica de repulsión electrón-electrón y  $E_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación electrónica. Este último término es el único funcional cuya forma analítica es desconocida y es el responsable de que existan un sin número de funcionales en TFD, debido a que se requiere de aproximaciones matemáticas para poder calcularlo. Una clasificación de estas aproximaciones se puede encontrar en la escalera de Jacob, propuesta por J.P. Perdew, Tabla 6.3, donde la cantidad inmensa de funcionales son sistematizados considerando las variables fundamentales usadas para definir el funcional de intercambio y correlación.[146], [149]

**Tabla 6.3.** Clasificación de Perdew para los funcionales de intercambio y correlación.

Nivel	Nombre	Variables
I	Densidad local	$\rho$
II	GGA	$\rho, \nabla\rho$
III	Meta-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o $\tau$
IV	Hiper-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o $\tau$ , intercambio HF
V	RPA generalizado	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o $\tau$ , intercambio HF, orbitales virtuales

- Densidad local: Estos métodos incluyen el intercambio electrónico, pero no la correlación, el más simple de este tipo es la Aproximación de Densidad Local, por sus siglas en inglés, LDA, en el cual trata la densidad como un gas uniforme de electrones.
- GGA, Aproximación de Gradiente generalizado, por sus siglas en inglés Generalized Gradient Approximation: En estos métodos, el cálculo de  $E_{xc}$  utiliza la densidad electrónica y su gradiente, es decir, la primera derivada de la densidad, en un punto dado. Un ejemplo representativo de esta aproximación es el funcional reportado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE).
- Meta GGA: Son una extensión de los métodos GGA donde en el cálculo de  $E_{xc}$  pueden ser incluidos dos términos extras, estos son el Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), como término de segundo orden, y la energía cinética del funcional ( $\tau$ ). Ambos llevan esencialmente la misma información, sin embargo, el cálculo de  $\tau$  es más estable por lo que es más común encontrar funcionales que hagan uso de ella en esta categoría.
- Hiper-GGA o híbridos: Estos métodos incluyen el intercambio exacto HF para el cálculo de la energía de intercambio y aproximaciones de TFD para calcular la energía de intercambio y correlación, pueden incluir parámetros ajustados de datos experimentales. Así, la principal característica que nos permite distinguir entre varios funcionales híbridos es el porcentaje de energía de intercambio exacto HF usado en la ecuación para obtener  $E_{xc}$ .
- Métodos de fase aleatoria generalizados (RPA, *Random Phase Aproximation*): Hacen uso de todos los orbitales KS, esto es, los orbitales ocupados y los orbitales virtuales son incluidos, lo que nos permite tener significativas mejoras; por ejemplo, en cálculos de interacciones de dispersión. Estos métodos requieren enormes conjuntos de base por lo que su uso general no es muy práctico.

### 6.2.1.7.1 PW91

En 1991 Perdew y Wang reportaron funcionales con correcciones no locales que permitieron generar nuevos funcionales basados en GGA. El funcional PW91 perteneció al conjunto de estos funcionales de intercambio y correlación propuestos en conjunto con funcionales como PW86 y PBE, los cuales son acrónimos entre ellos, ya que los tres son considerados como un refinamiento del mismo fundamento. Los parámetros de este funcional son no empíricos, es decir no incluyen ajustes con datos experimentales, por lo que este funcional es ampliamente usado para predecir interacciones de van der Waals y de puentes de hidrógeno.[149]

### 6.2.1.7.2 B3LYP

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = aE_{HF}^X + (1 + a)E_{LDA}^X + bE_{B88}^X + (1 - c)E_{LDA}^C - cE_{LYP}^C \quad (10)$$

Donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son coeficientes determinados por ajustes con datos experimentales para optimizar energías de disociación. Debido a la exactitud de los resultados obtenidos con este funcional, es utilizado para un amplio rango de compuestos, principalmente con moléculas orgánicas.[150], [151]

### 6.2.1.7.3 M06-2X

M06-2X es un funcional híbrido, con un 54% de energía de intercambio HF, el cual pertenece a la familia de funcionales de Minnesota. Está basado principalmente en la aproximación meta-GGA, es decir, incluye términos que dependen de la densidad de energía cinética, pero cuentan con reparametrizaciones basadas en datos de referencia de alta calidad.[152] De especial interés en este trabajo, es la inclusión de fuerzas de dispersión a través de parámetros ajustaos de datos experimentales lo que le proporciona una mejor descripción electrónica de sistemas con interacciones débiles como lo son los LIs, en comparación con otros funcionales.

La forma de este funcional es la misma que la del funcional M06-L, el cual es una combinación lineal del funcional M05 y el funcional de intercambio VSXC, resultando en:

$$E_X^{M06} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla_{\rho_{\sigma}}) f(\omega_{\sigma}) + E_{X\sigma}^{LSDA} h_X(x_{\sigma}, z_{\sigma})] \quad (11)$$

### 6.2.1.8 Conjunto de funciones de base

Es el conjunto de funciones usadas para describir los orbitales de un átomo. Así, los orbitales moleculares (OM) y la función de onda son creados tomando combinaciones lineares de funciones de base, ecuación 12, donde  $\phi$  son los OM y  $\chi_{\alpha}$  son las funciones de base. Los métodos semiempíricos usan funciones de base predefinidas pequeñas, sin embargo, en los métodos *ab initio* y de TFD, la inclusión de un conjunto de base es una aproximación inherente esencial en el cálculo, por lo que ésta debe ser especificada. El tipo de función de base usada influencia la exactitud del cálculo, por ello la elección de la base adecuada es de vital importancia.[146]

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M_{\text{base}}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (12)$$

Existen dos tipos de funciones de base comúnmente usados en cálculos de estructura electrónica, estos son: orbitales tipo Slater (STO, *Slater Type Orbitals*) y orbitales tipo Gaussian (GTO, *Gaussian Type Orbitals*), la forma de sus funcionales escrita en coordenadas polares se observa en la ecuación 13 y 14, respectivamente.

$$\chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l, m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (13)$$

$$\chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l, m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (14)$$

Donde  $N$  es una constante de normalización y  $Y_{l, m}$  son funciones armónicas esféricas. El exponente  $r^2$ , en la ecuación 14, da como resultado el que las funciones GTO se inferiores a las STO, con respecto a su descripción, en dos aspectos principales: primeramente, las funciones GTO tienen cero traslape en el núcleo, por lo que estas funciones tienen problemas para representar propiedades relacionadas con comportamientos cercanos a los núcleos.

El otro problema es que las funciones GTO caen demasiado rápido lejos del núcleo en comparación con las STO, sin embargo, el esfuerzo computacional requerido por las funciones STO es demasiado grande, por lo que es más común el uso de funciones GTO.[153] En las funciones GTO, los OM están representados como una combinación lineal de varias gaussianas, ofreciendo así, un amplio rango de conjuntos de base predefinidos que pueden ser clasificados por el número y el tipo de funciones de base que contienen. Para cálculos moleculares, las funciones gaussianas primitivas (PGTOs), donde cada orbital es representado con una función GTO, deben ser contraídas, esto es, debe haber una combinación lineal de las PGTOs para ser usadas como funciones de base. Lo anterior resulta en un grupo de funciones llamadas GTOs contraídas (CGTOs) y es especialmente usado para orbitales que describen a los electrones internos.[146]

Hay dos formas generales para contraer un conjunto de primitivas GTOs, estas son: segmentada y general; en esta última se usa el mismo conjunto de exponentes para varios conjuntos de funciones, tales como  $2s$  y  $2p$ , y a menudo son también referidas como un conjunto de base de valencia dividida.[145] Un conjunto de base de valencia dividida es la primera forma por la que un conjunto de base puede ser agrandada mediante el incremento del número de funciones de base. Este tipo de arreglo es usado por Pople[154], [155] en los conjuntos de base que llevan su nombre, mismos que son de los más usados dentro de las funciones de base tipo GTO, tales como: 6-31G, 6-311G, etc.

#### **6.2.1.8.1 Funciones polarizadas y difusas.**

Otra de las maneras de extender o ampliar un conjunto de funciones de base es haciendo uso de funciones polarizadas y difusas. Como ya se hizo mención, el conjunto de base de valencia dividida permite a los orbitales cambiar su medida, más no su forma, las funciones polarizadas rompen esta limitación añadiendo orbitales con momentos angulares mayores a los requeridos para la descripción de cada átomo, añadiendo así una mayor flexibilidad al conjunto de base y permitiendo que los orbitales moleculares sean más asimétricos alrededor del núcleo. Lo anterior es imperante, pues permite tener una mejor descripción de la región que comprende los enlaces entre átomos, por lo que deben de ser incluidas en cálculos en donde la correlación electrónica es importante.

Las funciones difusas, por su parte, son versiones de gran tamaño de las funciones tipo  $s$  y  $p$  que permiten a los orbitales ocupar grandes regiones del espacio. Estas funciones son importantes para sistemas en donde los electrones están lejos de los núcleos (como aniones, estados excitados o enlaces débiles), o bien cuando las propiedades de interés son dependientes del extremo de la función de onda (como la polarizabilidad o el momento dipolar).[146], [148]

#### 6.2.1.8.2 Funciones de base numéricas.

Hay algunos códigos computacionales de estructura electrónica, en que se consideran funciones de base numéricas, donde la densidad electrónica está expandida sobre bases numéricas tipo doble-zeta. Existen varios tipos de bases numéricas, entre ellas están:

- Base mínima, MIN, que utilizan un orbital atómico por cada orbital ocupado en el átomo libre.
- Base numérica doble, DN, que usan aproximadamente 2 orbitales atómicos por cada orbital ocupado en el átomo libre.
- Base numérica, DND, las cuales son bases numéricas doble más funciones  $d$ , donde no se usan funciones  $p$  para el átomo de hidrógeno.
- Base numérica dobles con polarización, DNP, las cuales son funciones numéricas dobles con un momento angular mayor que el momento angular del orbital más alto ocupado del átomo libre, en este caso las funciones de polarización sobre el H es  $2p$ , sobre el C es  $3d$  y sobre el Fe es  $4p$ .

Las bases numéricas dobles tipo DNP son comparables con las bases Gaussianas por orbitales moleculares 6-31G\* y las bases numéricas dobles más polarización son comparables a las funciones Gaussianas por orbitales moleculares 6-31G\*\*. Sin embargo, las bases numéricas dobles con polarización son más adecuadas que las funciones Gaussianas, para sistemas de gran tamaño.[156], [157]

#### 6.2.1.8.3 DGDZVP2

El tipo de base doble zeta de valencia dividida más doble polarización contiene tres características fundamentales. Primeramente, el término doble zeta indica que utiliza dos

funciones tipo Gaussian para representar a cada orbital atómico del sistema, permitiendo mayor flexibilidad en la descripción de la nube electrónica. Posteriormente, la valencia dividida, que implica aplicar la doble zeta sólo en los orbitales de la capa de valencia, [representando los del *core* únicamente en la función] y permitiendo realizar los cálculos más rápido. Y por último, la polarización, indicando que, adicional a la doble zeta, se añade un conjunto de funciones  $3d$  en la descripción de los átomos de las primeras dos filas de la tabla periódica y un conjunto de funciones  $2p$  a cada hidrógeno.[158]

#### 6.2.1.8.4 Base 6-311++G\*\*

El conjunto de base de Pople esta descrito por la notación 6-31G, lo que manifiesta que los orbitales del *core* (los más cercanos al núcleo) están descritos por una única contracción de seis funciones primitivas GTO, mientras que los orbitales de la capa de valencia están descritos por dos funciones contraídas, una con tres primitivas y otra con una. Estas bases son muy populares en el estudio de sistemas orgánicos.[145], [146]

En este trabajo se hará uso de la base 6-311++G\*\*; donde la notación 6-311 representa un triple conjunto de valencia dividida, donde los orbitales del *core* son una contracción de seis primitivas GTO y la valencia está dividida en tres funciones, representada por tres, una y una primitivas GTO, respectivamente. Los dos símbolos de más (++) indican las funciones difusas agregadas a la base, el primer signo indica un conjunto de difusas  $s$  y  $p$  en los átomos pesados y el segundo, indica que una función difusa  $s$  es añadida también a los átomos de hidrógeno. Además de permitir el estudio de aniones, como ya se mencionó anteriormente, la adición de funciones difusas permite describir interacciones de largo alcance, como puentes de hidrógeno y van der Waals, mismas que están presentes en los sistemas en estudio de este trabajo.

Los dos asteriscos (\*\*) representan las funciones polarizadas y son indicadas después de la G; un asterisco significa que el conjunto de primitivas  $d$  fue añadido a átomos distintos al hidrógeno, dos asteriscos significan que un conjunto de primitivas  $p$  ha sido añadido también al hidrógeno. Lo anterior permite tener resultados más exactos en cuanto a geometrías y frecuencias vibracionales.

### 6.2.1.9 Error de superposición de base

El error de superposición de base (BSSE, *basis set superposition error*) es el error introducido cuando los átomos de una molécula se encuentran demasiado cerca, ocasionando que las funciones de base se traslapen. Lo anterior resulta en una sobreestimación de la energía del complejo, dado que las energías de interacciones débiles como las de van der Waals y las tipo puente de hidrógeno, son demasiado grandes pues las funciones de base de una de las moléculas actúa para describir la densidad electrónica de la otra.[145] Este error está presente en todos los cálculos moleculares que implican conjuntos de base finita, pero en la práctica su efecto puede llegar a ser muy importante en los cálculos que implican complejos débilmente unidos, como los estudiados en este trabajo. Una forma aproximada de evaluar el BSSE (empleado en este trabajo) es el uso de la corrección de *counterpoise* (CP) o de contrapeso. En un cálculo no corregido de un dímero AB, el conjunto de base del dímero es la unión de los conjuntos de base del monómero y la energía de interacción, sin corregir, ecuación 15.

$$\Delta E_{\text{complejación}} = E(AB)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b \quad (15)$$

Con la corrección CP, la energía de A es calculada en presencia de las funciones de base *a* y las funciones de base *b* del fragmento de B localizado en la correspondiente posición nuclear, pero sin la presencia del núcleo B, y viceversa, ecuación 16. Siendo así que la energía del proceso de formación del complejo con la corrección de CP está dada como  $\Delta E_{\text{complejación}} - \Delta E_{CP}$ , sin embargo, es importante recalcar que esta aproximación solamente provee una aproximación al BSSE.[148]

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^* \quad (16)$$

### 6.2.1.10 Análisis de población NBO

Aunque el objetivo principal de solucionar la ecuación de Schrödinger es obtener una energía, existen otras propiedades inherentes que se pueden obtener. Estas propiedades, que pueden ayudar a entender más ampliamente cuestiones químicas tales como el enlace entre dos átomos, pueden determinarse aplicando un análisis de población, el cual no es más que la forma matemática de fraccionar la función de onda o la densidad electrónica para obtener información



tal como órdenes de enlace y cargas atómicas.[145] Una característica de los resultados obtenidos mediante un análisis de población es que no son observables experimentalmente. La carga atómica es un ejemplo claro, pues no corresponde a ninguna propiedad física, sin embargo es muy importante si se quiere llevar a cabo un análisis de reactividad molecular.[146] Hay tres diferentes métodos para asignar una carga a un átomo dado:

- Métodos basados en el análisis de la función de onda.
- Métodos basados en el ajuste del potencial electrostático de una molécula.
- Métodos basados en la densidad electrónica.

Para la estimación de cargas atómicas, en este trabajo se empleó un análisis de orden de enlace natural (NBO, *natural bond order*), el cual es el nombre de un conjunto de técnicas desarrolladas por Weinhold *et al.* basadas en el análisis de la función de onda que nos permite obtener la ocupación (es decir, cuantos electrones son asignados a cada átomo) y las cargas en los átomos.

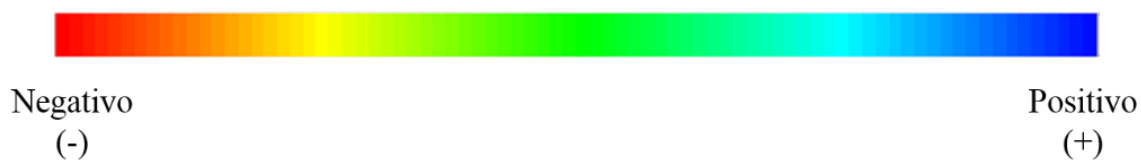
#### 6.2.1.11 Análisis de potencial electrostático

El potencial electrostático (PE) es la fuerza que actúa sobre una carga de prueba positiva en un punto en las proximidades de la molécula. El PE en una posición  $r$ , ecuación 17, está dada como la suma de las contribuciones del núcleo y la función de onda electrónica. La primera parte del potencial se calcula a partir de las cargas nucleares y sus posiciones y la segunda representa las contribuciones electrónicas obtenidas de una función de onda conocida.[146] El PE puede ser calculado usando métodos de función de onda pura o teoría de funcionales de la densidad.[159]

$$\phi_{PE}(r) = \sum_A^{\text{núcleo}} \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{|\Psi(r')|^2}{|r - r'|} dr' \quad (17)$$

El PE es muestreado ajustando una malla de puntos alrededor de cada núcleo con distancias de aproximadamente el doble a los radios de van der Waals, permitiendo obtener unos pocos cientos de puntos para cada átomo. El PE se dibuja comúnmente mediante un mapa de contorno que muestra las curvas,  $\phi_{PE}$ , constantes en un plano particular de la molécula, o por una superficie en el espacio tridimensional en el que  $\phi_{PE}$  es constante.[160]

El mapa de contorno adquiere coloraciones, como se ven representadas en la Figura 6.1, que nos permiten identificar que tan negativa o positiva es una región de la molécula, convirtiéndose así, en una herramienta útil para predecir ataques nucleofílicos y electrofílicos. Un valor negativo en el potencial indica una atracción del protón hacia zonas en donde se concentra la densidad electrónica de la molécula, como pares de electrones, enlaces  $\pi$ , etc., y un valor positivo corresponde a la repulsión de los protones por los núcleos atómicos en las regiones de baja densidad electrónica donde la carga de los núcleos está parcialmente apantallada.



**Figura 6.1** Escala de colores para representar cargas atómicas.

## 6.3 ANEXO C: CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

---

### 6.3.1 Datos Espectroscópicos de los Líquidos Iónicos Sintetizados

**a) Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.65 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 4.16 (c,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.43 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 135.57, 123.46, 121.89, 44.81, 35.67, 14.55. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3376, 3049, 2978, 2864, 2745, 1572, 1458, 1384, 1333, 1170, 1021, 888, 793, 698, 627.

**b) Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.63 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 4.20 (c,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.47 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 135.60, 123.48, 121.87, 44.80, 35.57, 14.45. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3164, 3121, 1572, 1456, 1337, 1286, 1171, 846, 754, 623, 521.

**c) Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.59 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 4.10 (c,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.37 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 180.64, 135.52, 123.41, 121.83, 44.73, 35.55, 23.01, 14.45. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2976, 1566, 1378, 1175, 1089, 1000, 898, 803, 634.

**d) Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.65 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 4.12 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.77 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.24 (m, 2H), 0.84 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 137.47, 123.71, 122.04, 49.59, 36.41, 32.05, 19.32, 13.33. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3384, 3056, 2959, 2873, 1567, 1462, 1379, 1169, 1021, 870, 754, 622, 516.

**e) Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.60 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 4.12 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.78 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.25 (m, 2H), 0.85 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 135.82, 123.47, 122.19, 49.27, 35.58, 31.28, 18.76, 12.61. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3031, 2959, 2934, 2866, 1575, 1463, 1379, 1175, 1001, 899, 754, 622, 632.

**f) Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.60 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 4.08 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.73 (q, 2H), 1.20 (m, 2H), 0.81 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 181.17, 135.81, 123.44, 122.18, 49.24, 35.57, 31.24, 23.28, 18.72, 12.60. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3163, 3121, 2964, 2937, 2878, 1574, 1466, 1385, 1288, 1170, 1048, 847, 1048, 847, 753, 623, 520.

**g) Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.62 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 4.11 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 1.78 (m, 2H), 1.21 (m, 6H), 0.77 (t,  $J = 6.0$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 135.80, 123.47, 122.21, 49.58, 35.66, 30.32, 29.15, 24.98, 21.77, 13.23. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3384, 3056, 2929, 2856, 1568, 1470, 1379, 1168, 1022, 870, 763, 623

**h) Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.60 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 4.11 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 1.78 (m, 2H), 1.22 (m, 6H), 0.77 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 135.79, 123.47, 122.19, 49.46, 35.59, 30.26, 29.14, 24.97, 21.76. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3160, 2932, 2861, 1709, 1573, 1462, 1364, 1286, 1169, 1050, 850, 761, 623, 520.

**i) Acetato de 1-hexil-3-metilimidazolio:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.66 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 4.12 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.86 (s, 3H), 1.79 (m, 2H), 1.21 (m, 6H), 0.76 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 180.09, 135.82, 123.53, 122.26, 49.61, 35.75, 30.38, 29.22, 25.04, 22.75, 21.82, 13.31. IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3072, 2931, 2956, 2860, 1567, 1460, 1393, 1276, 1167, 1006, 865, 762, 621.

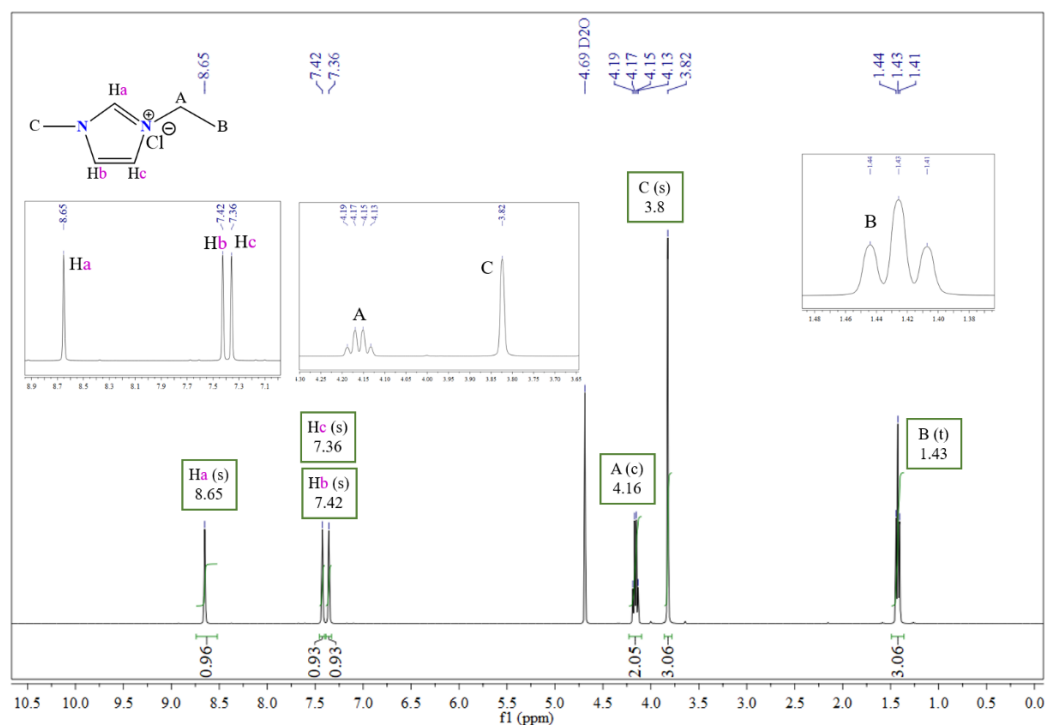
6.3.2 Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los líquidos iónicos sintetizados.

Figura 6.2. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del líquido iónico cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .

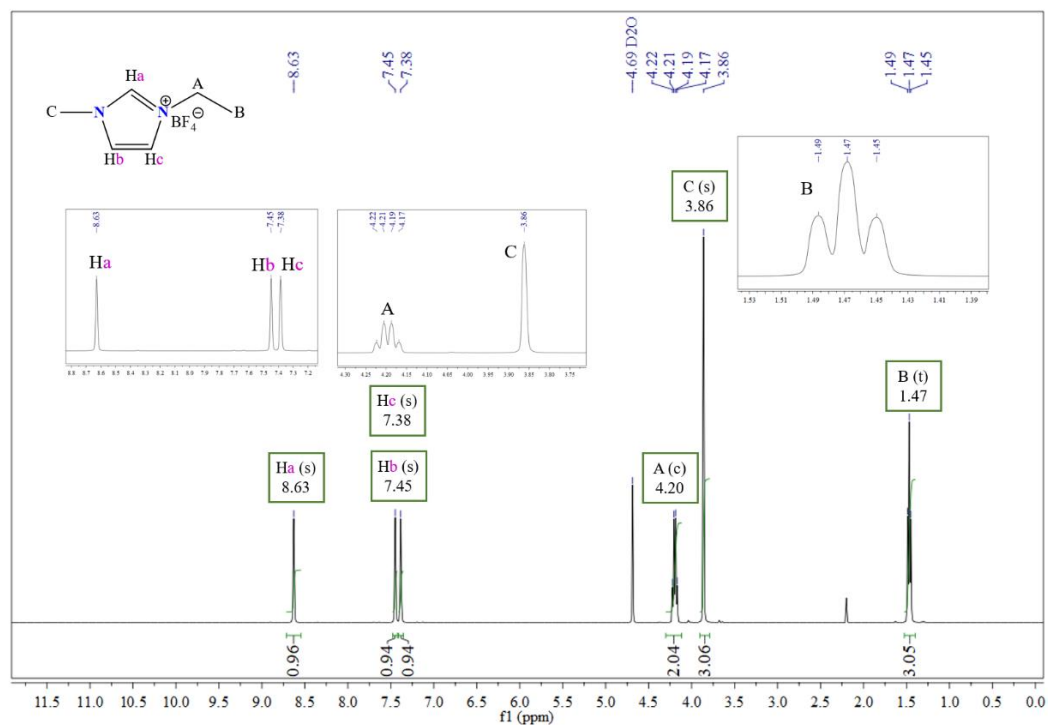


Figura 6.3. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del líquido iónico tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .

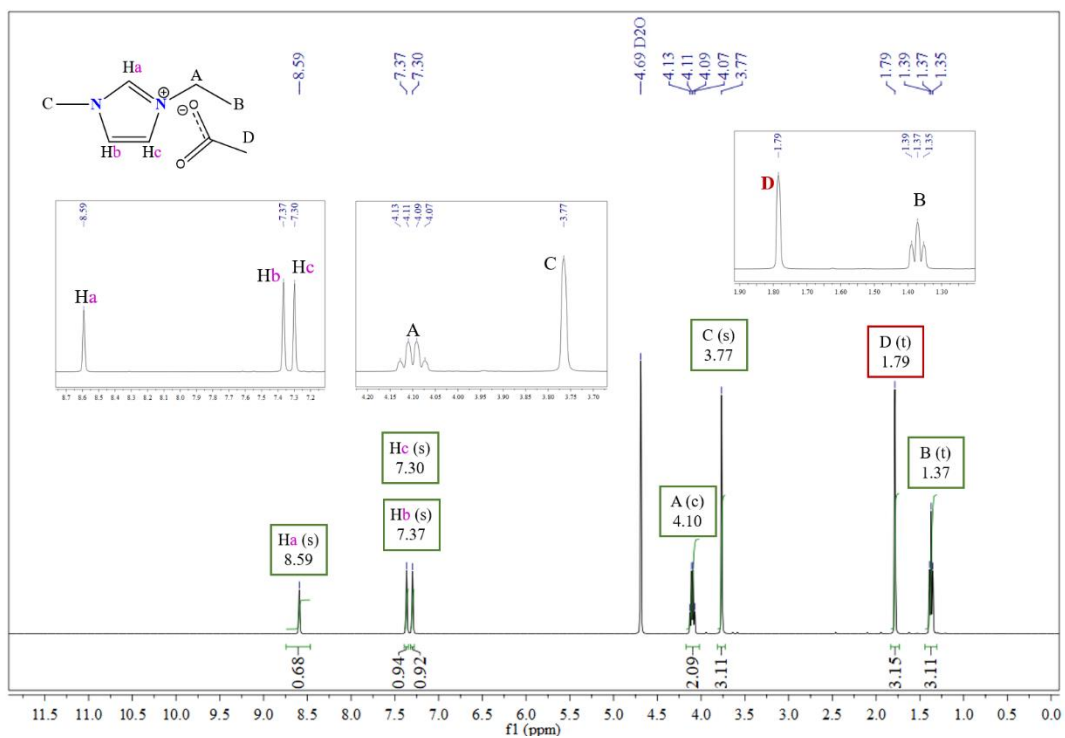


Figura 6.4. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .

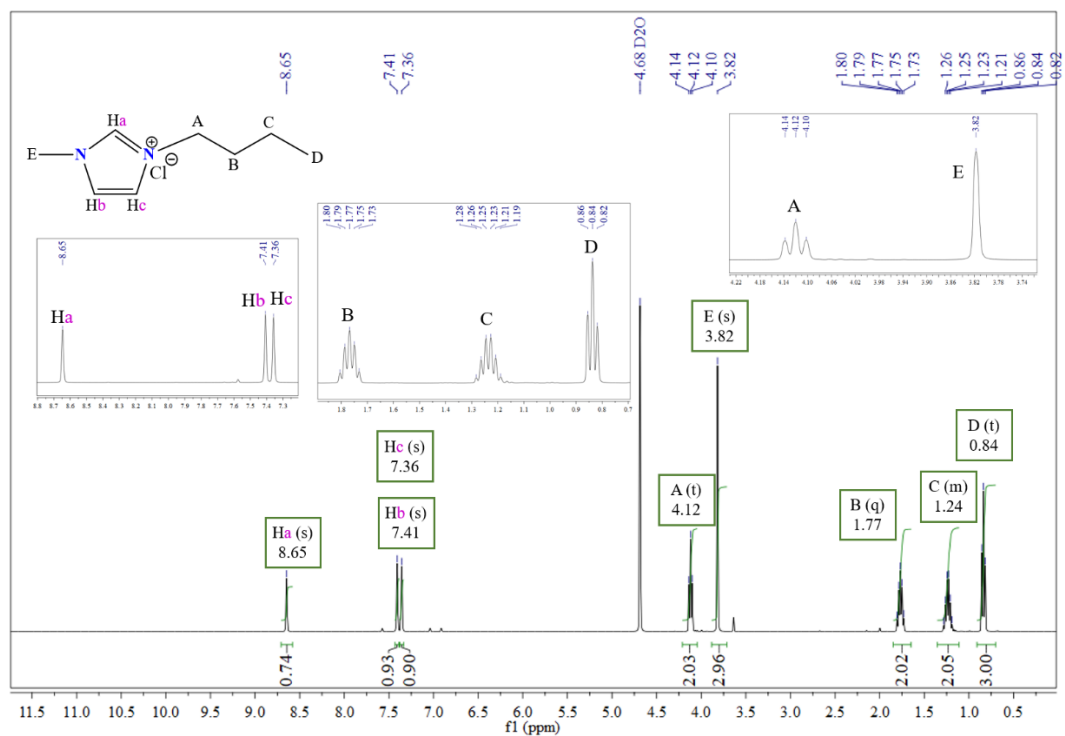
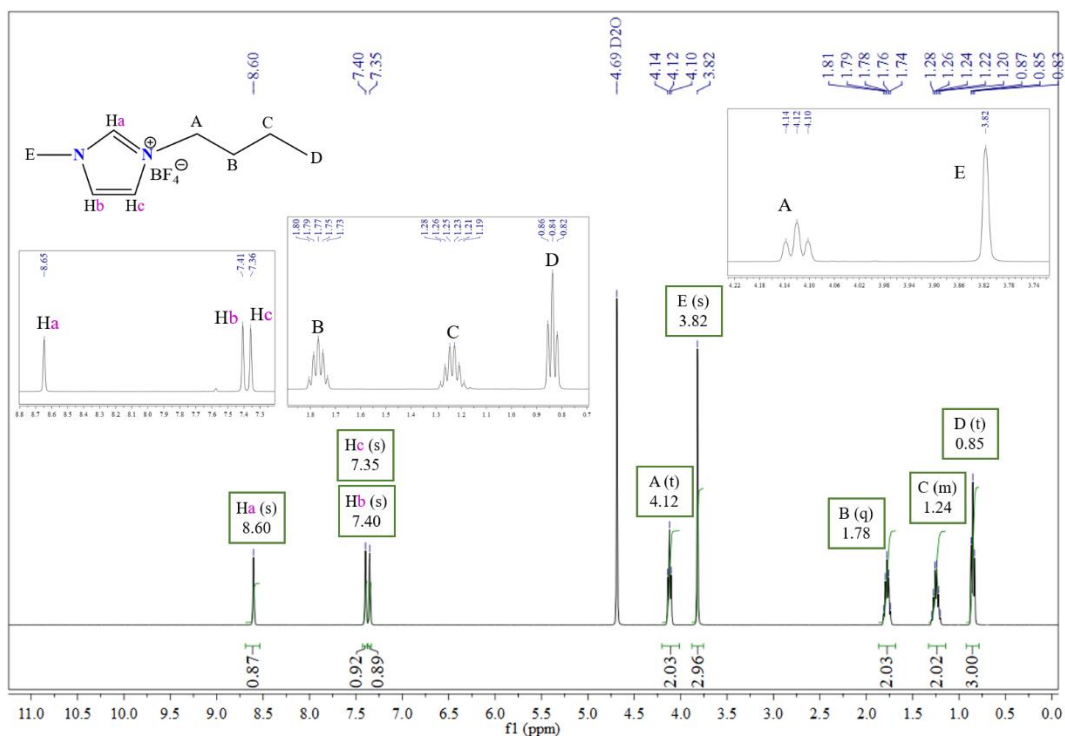
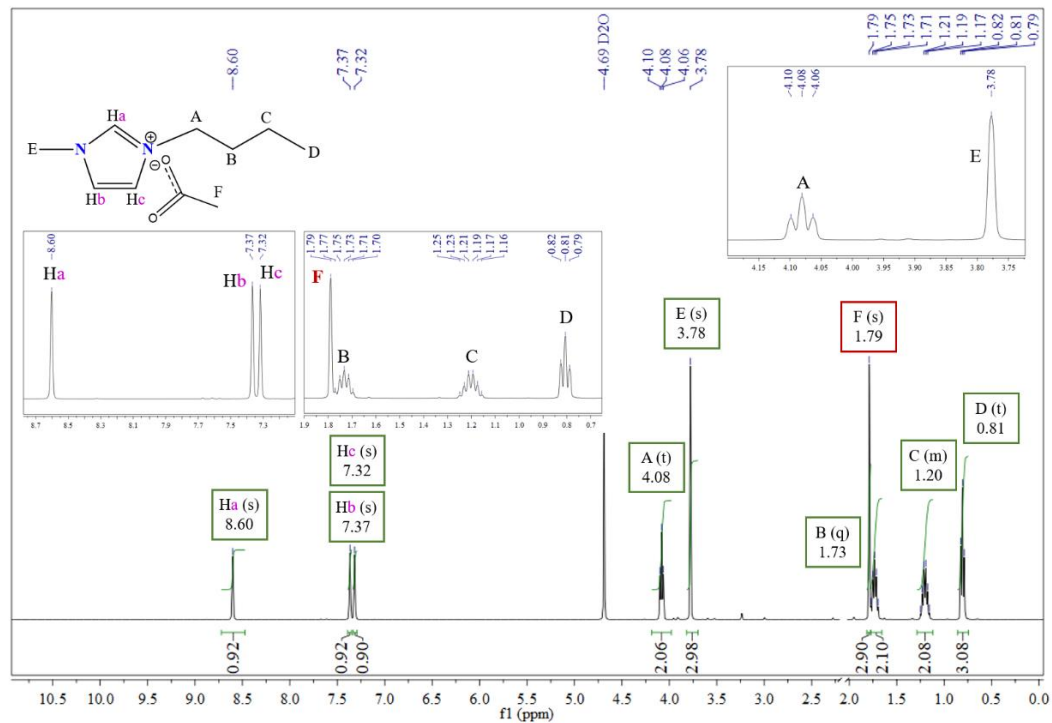


Figura 6.5. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Figura 6.6.** Espectro RMN <sup>1</sup>H del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio en D<sub>2</sub>O.



**Figura 6.7.** Espectro RMN <sup>1</sup>H del líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolio en D<sub>2</sub>O.

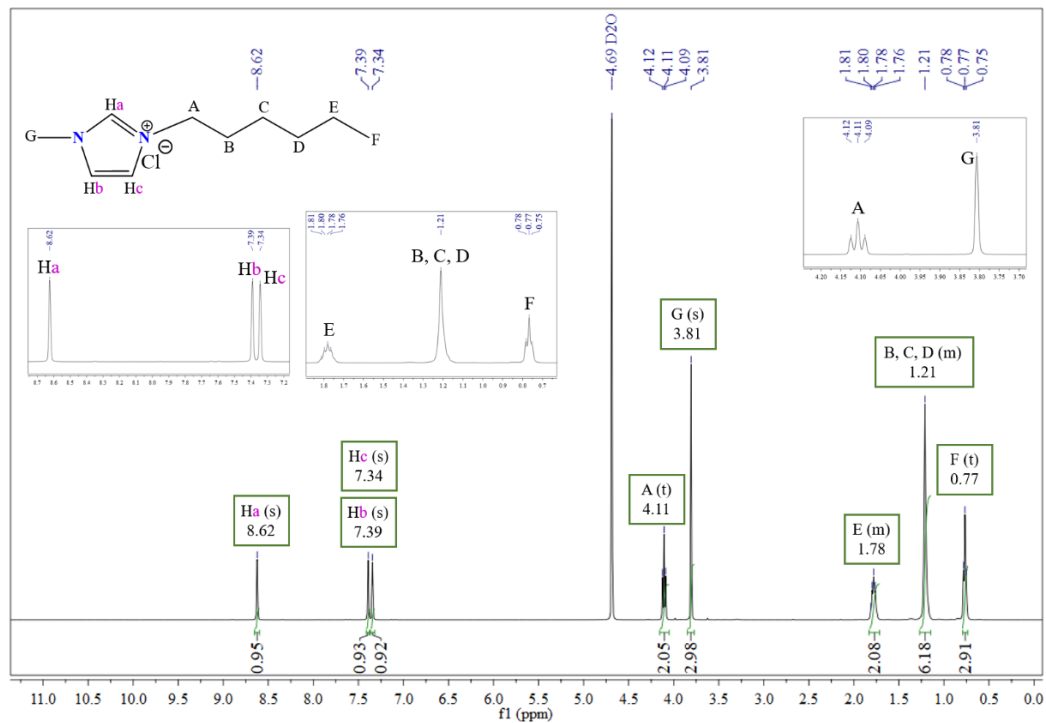


Figura 6.8. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .

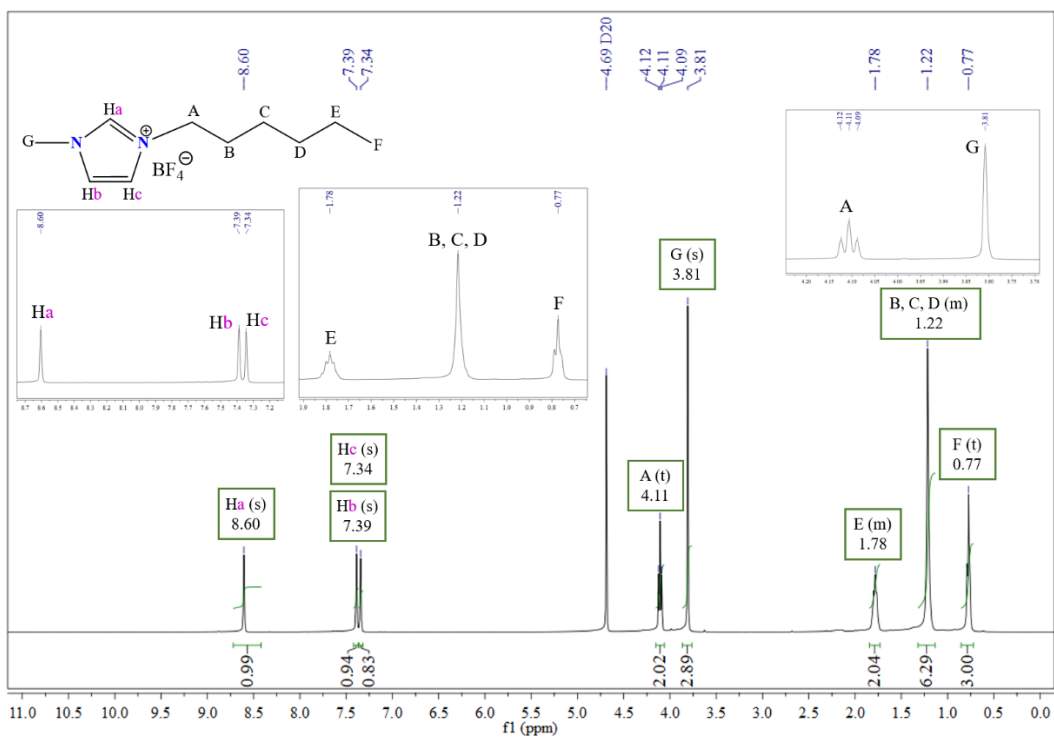


Figura 6.9. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .



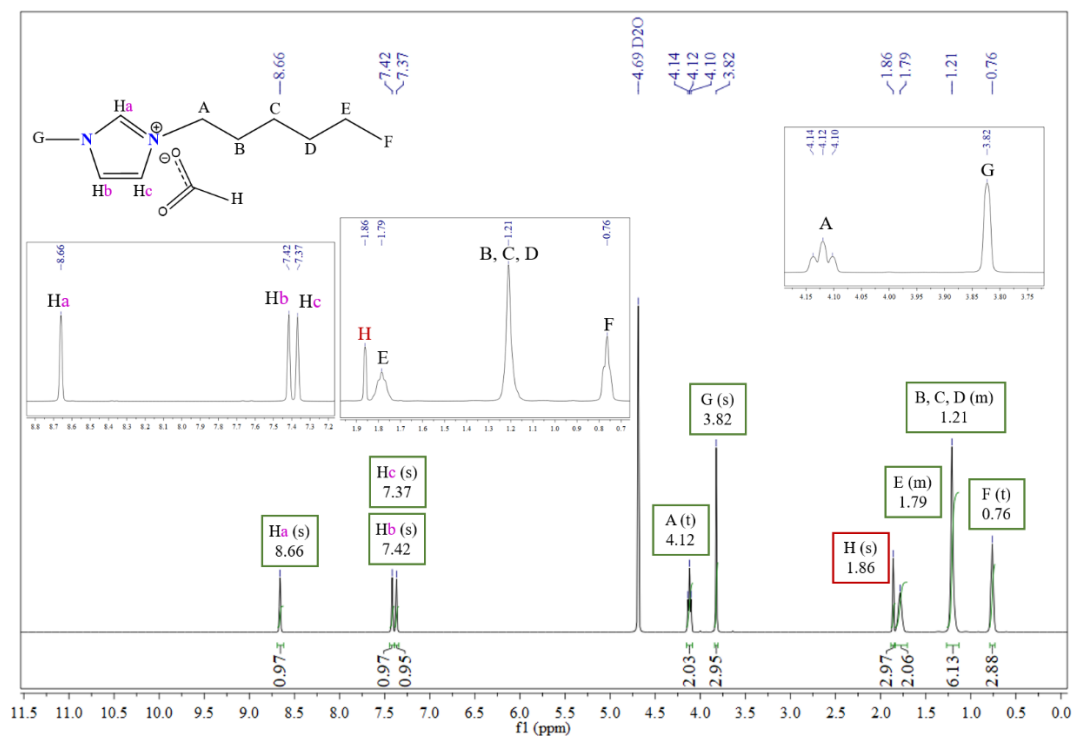


Figura 6.10. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .

### 6.3.3 Espectros de $^{13}\text{C}$ -RMN de los líquidos iónicos sintetizados.

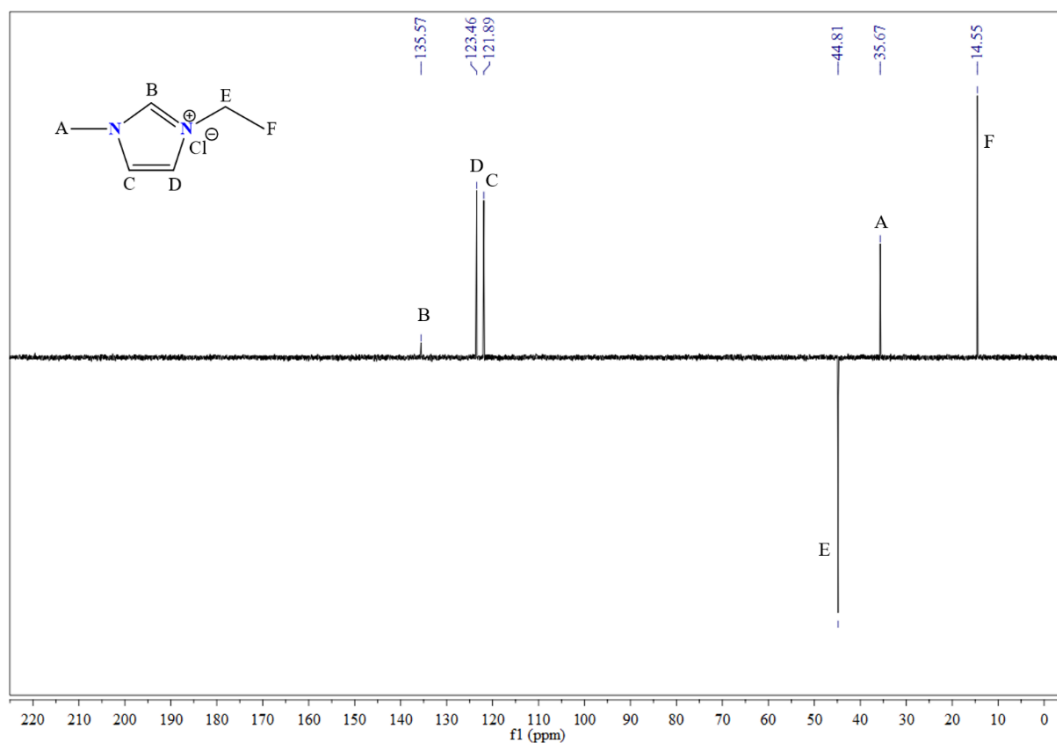
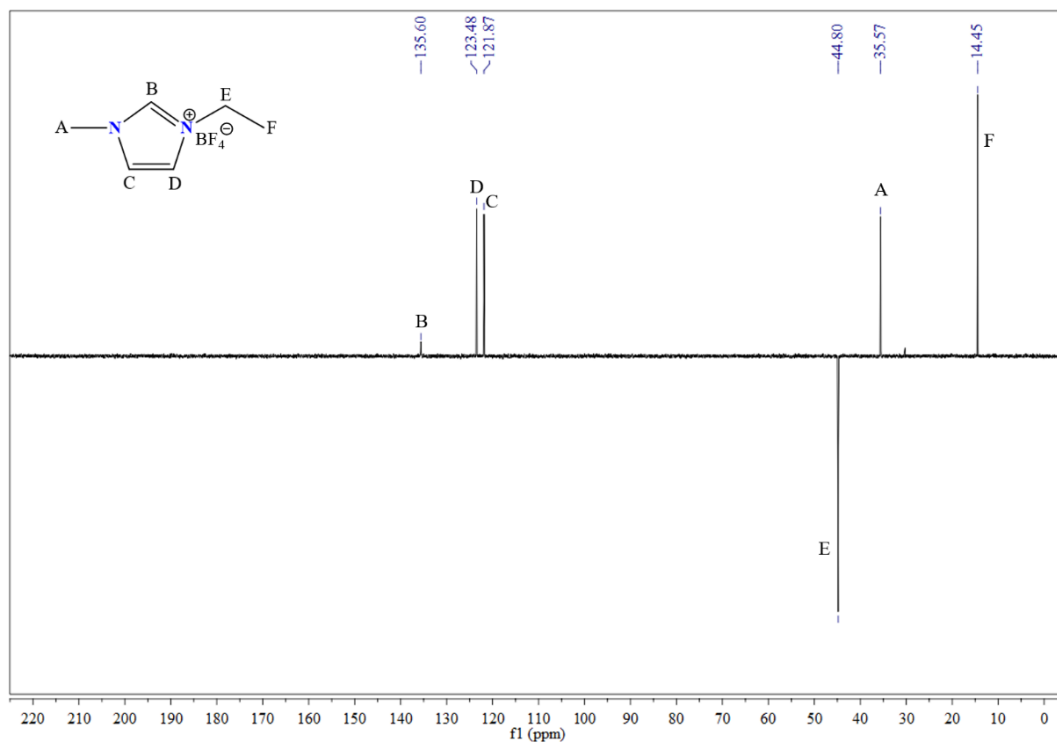
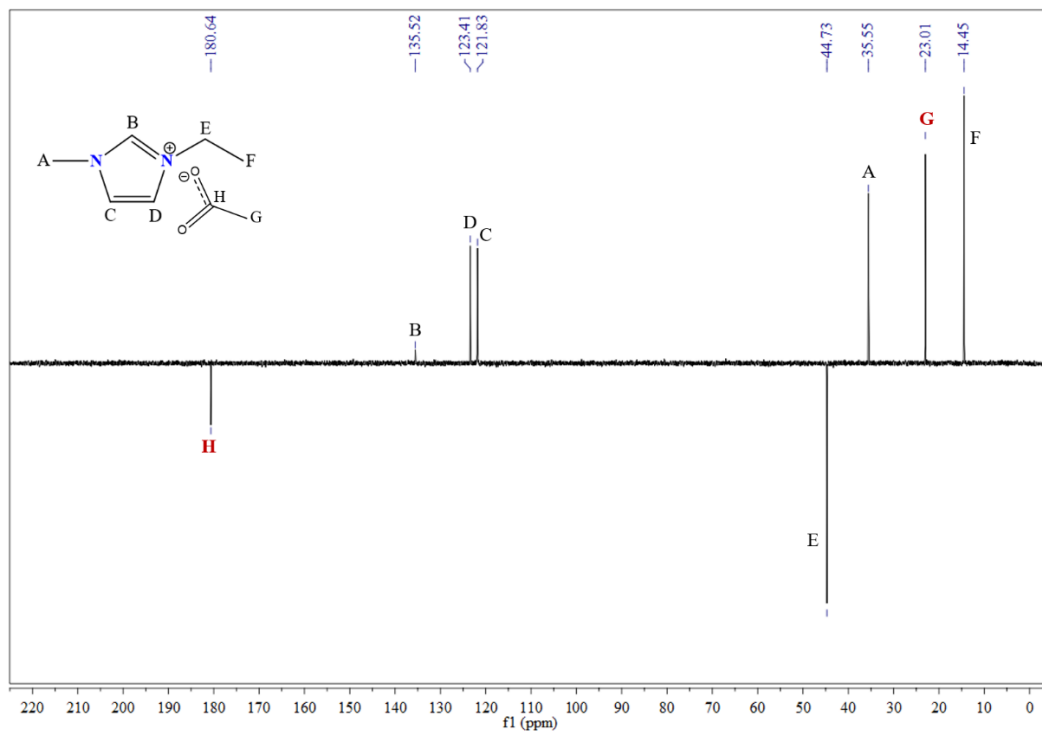


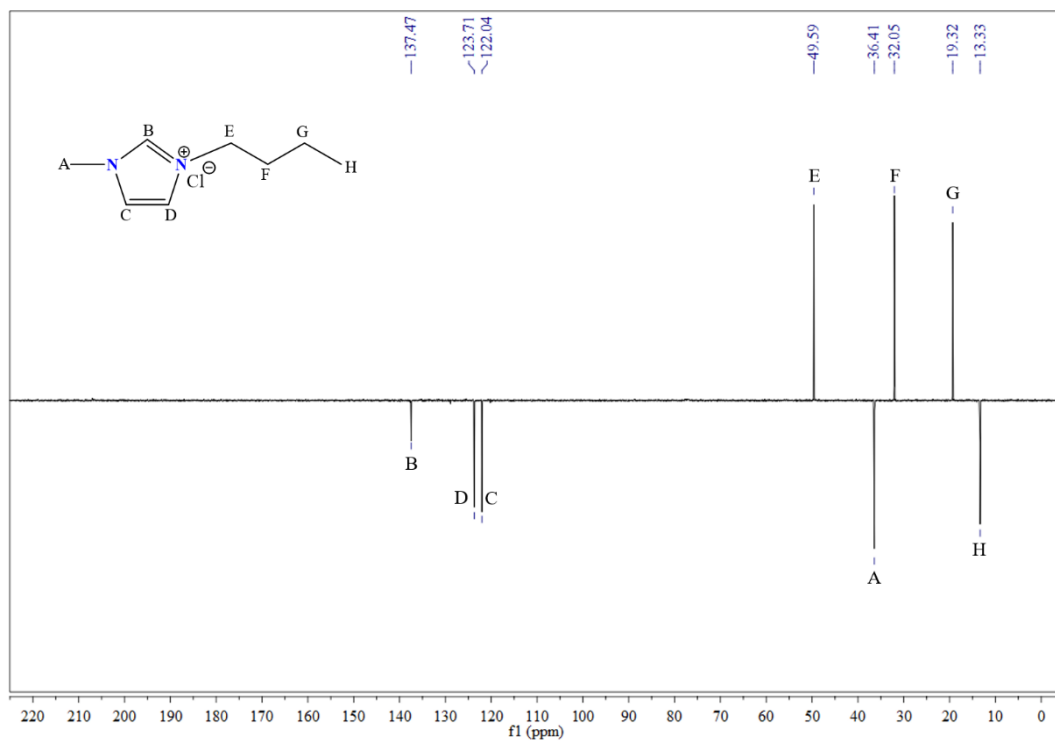
Figura 6.11. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .



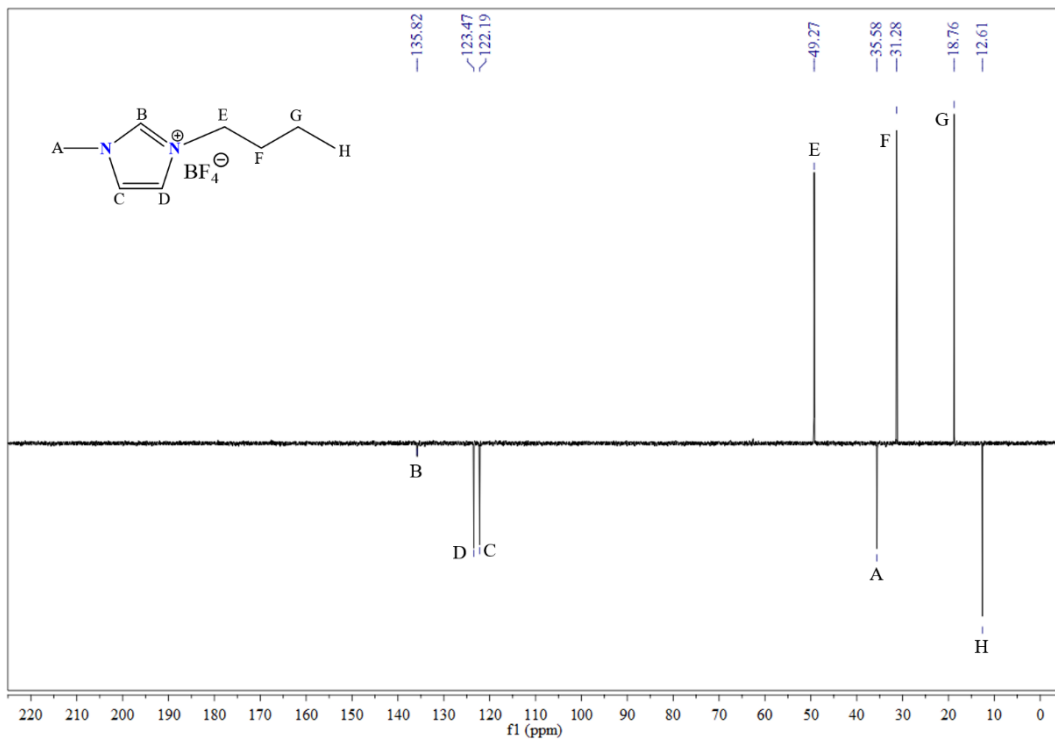
**Figura 6.12.** Espectro RMN <sup>13</sup>C del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio en D<sub>2</sub>O.



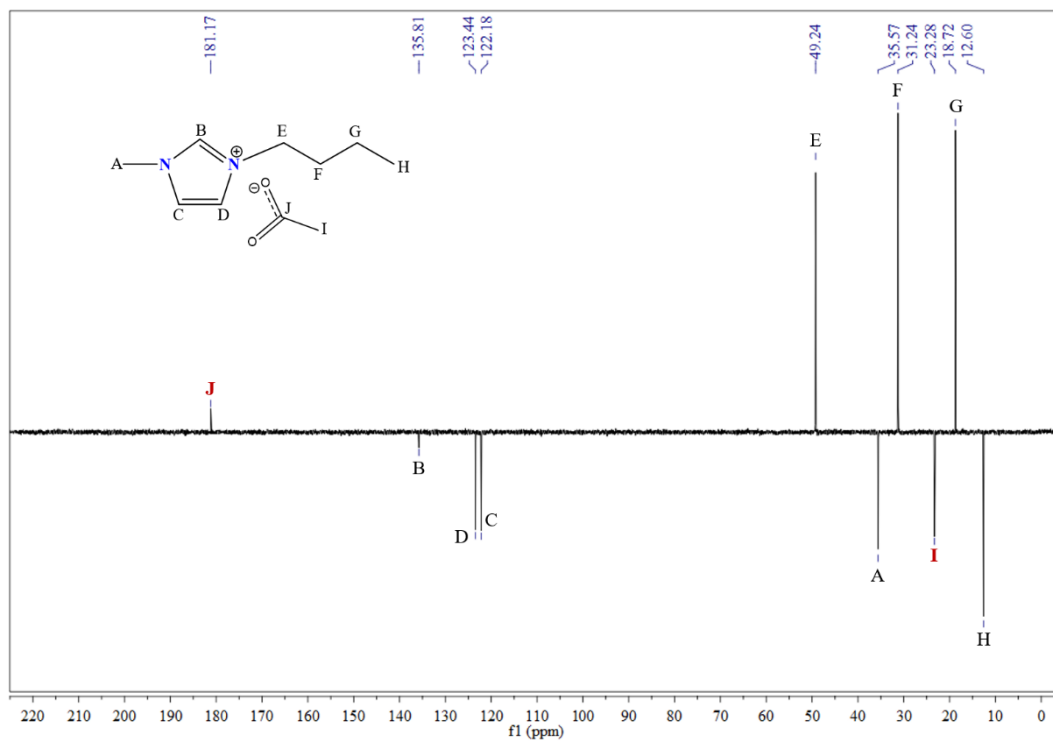
**Figura 6.13.** Espectro RMN <sup>13</sup>C del líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio en D<sub>2</sub>O.



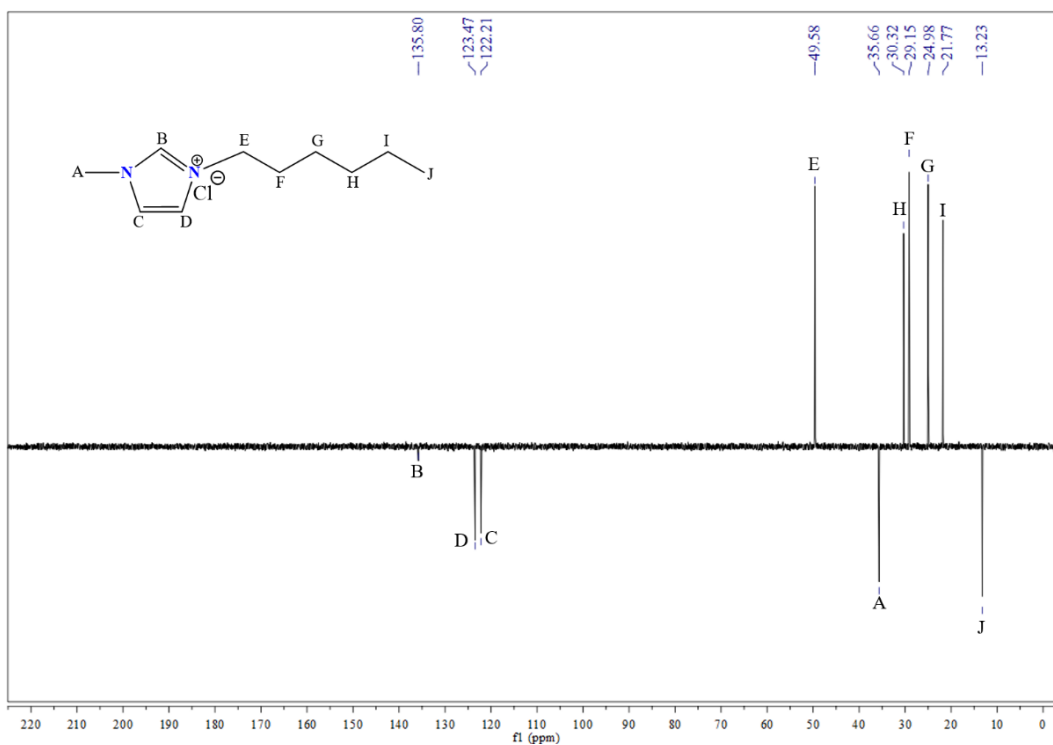
**Figura 6.14.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .



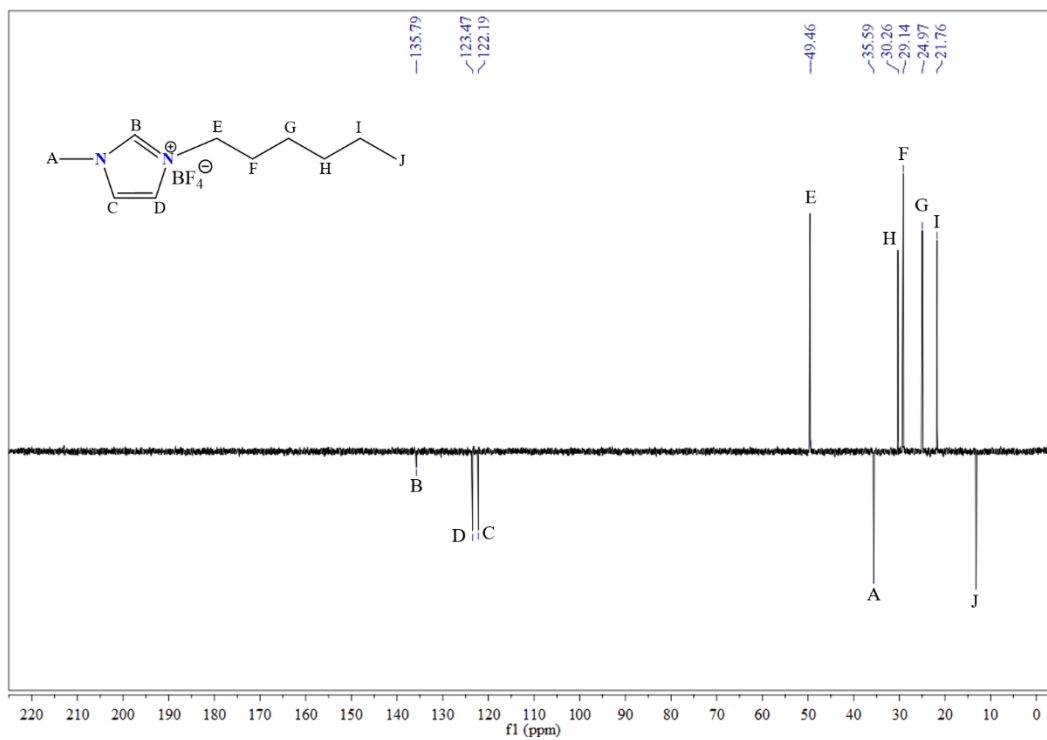
**Figura 6.15.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .



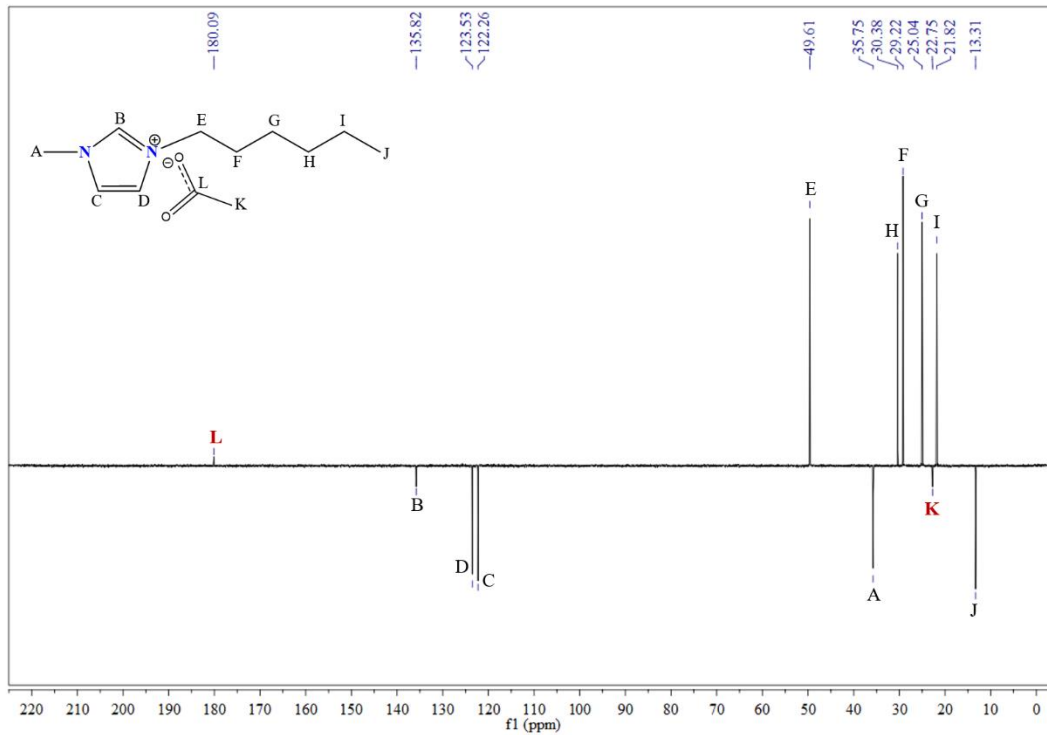
**Figura 6.16.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Figura 6.17.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .

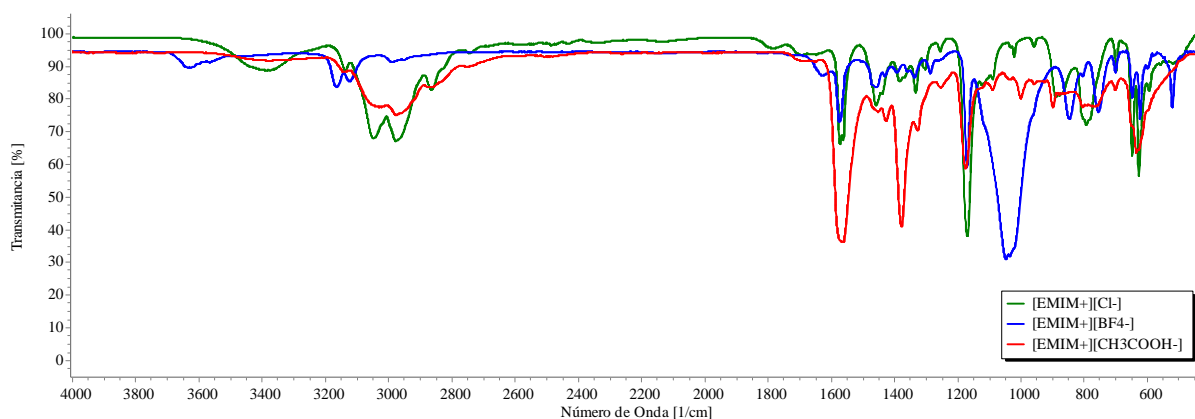


**Figura 6.18.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .

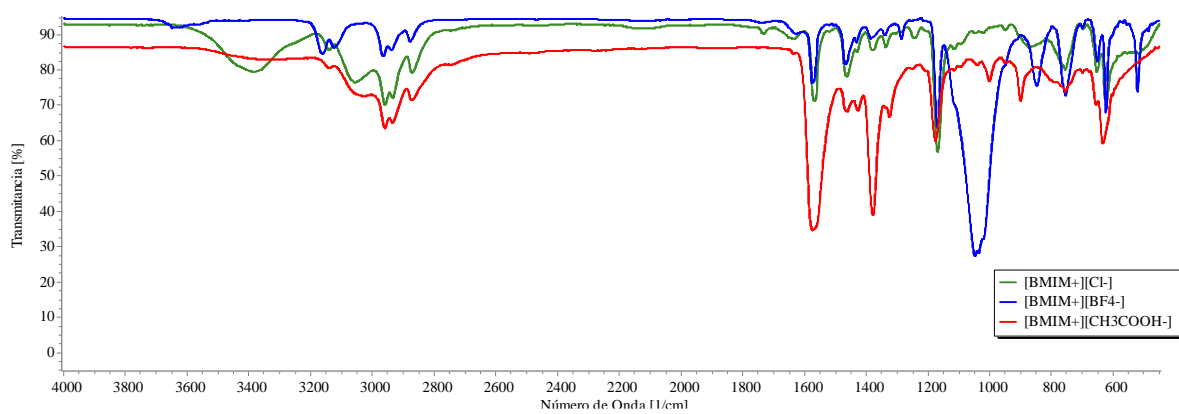


**Figura 6.19.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico acetato de 1-hexil-3-metilimidazolio en  $\text{D}_2\text{O}$ .

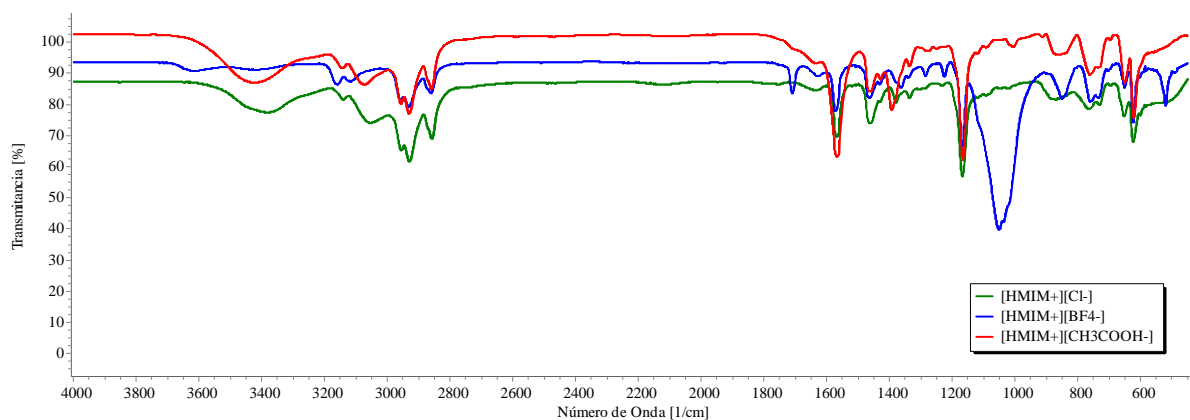
### 6.3.4 Espectros IR de los líquidos iónicos sintetizados.



**Figura 6.20.** Espectro de infrarrojo de los líquidos iónicos: cloruro de 1-etil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol (—) y acetato de 1-etil-3-metilimidazol (—).



**Figura 6.21.** Espectro de infrarrojo de los líquidos iónicos: cloruro de 1-butil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol (—) y acetato de 1-butil-3-metilimidazol (—).



**Figura 6.22.** Espectro de infrarrojo de los líquidos iónicos: cloruro de 1-hexil-3-metilimidazol (—), tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazol (—) y acetato de 1-hexil-3-metilimidazol (—).

## 6.4 ANEXO D: RESULTADOS DE LA PREOPTIMIZACIÓN

### 6.4.1 Preoptimización de los iones con PM3.

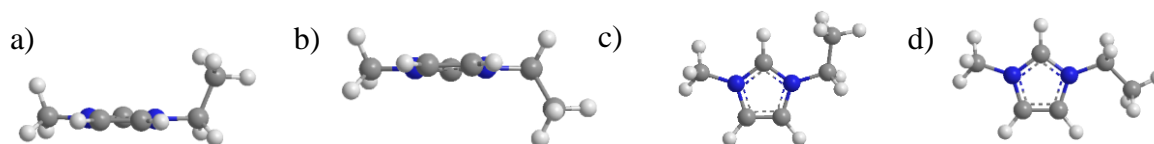
Para llevar a cabo la optimización de los líquidos iónicos, primeramente, se procedió a optimizar las partes iónicas que los conformaban utilizando el método semiempírico PM3. En lo que respecta a la optimización del catión fueron obtenidos un total de 60, 96 y 216 conformeros para el [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], respectivamente.

Los conformeros obtenidos fueron seleccionados analizando su  $\Delta E_{rel}$ , evaluando las diferencias estructurales presentes en aquellos conformeros con  $\Delta E_{rel} \leq 5$  kcal/mol, Tabla 6.1. Cabe señalar que las diferencias estructurales más atenuantes se presentaron en la variedad de conformaciones adquiridas por los sustituyentes alquílicos *etil*, *butil* y *hexil* del anillo imidazolio. Los conformeros de menor energía para cada catión se encuentran resaltados en la Tabla 6.4.

**Tabla 6.4.** Energías relativas,  $\Delta E_{rel}$ , de los cationes [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], optimizados con el nivel PM3.

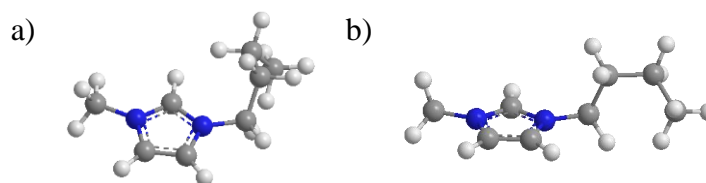
Catión	Mínimo	$\Delta E_{rel}$ PM3 (kcal/mol)
[EMIM <sup>+</sup> ]	[EMIM <sup>+</sup> ]-1	0.00
	[EMIM <sup>+</sup> ]-2	0.02
	[EMIM <sup>+</sup> ]-3	0.58
	[EMIM <sup>+</sup> ]-4	0.03
[BMIM <sup>+</sup> ]	[BMIM <sup>+</sup> ]-1	0.00
	[BMIM <sup>+</sup> ]-2	0.87
[HMIM <sup>+</sup> ]	[HMIM <sup>+</sup> ]-1	0.00
	[HMIM <sup>+</sup> ]-2	0.24
	[HMIM <sup>+</sup> ]-3	1.23

Las estructuras de menor energía obtenidas para el ion [EMIM<sup>+</sup>] se presentan en la Figura 6.23, las diferencias estructurales entre los iones se observan en la conformación de la cadena alquílica; en las dos primeras estructuras, [EMIM<sup>+</sup>]-1 y [EMIM<sup>+</sup>]-2, la cadena alquílica se encuentra hacia arriba y hacia abajo del plano formado con el anillo imidazol, mientras que para las estructuras [EMIM<sup>+</sup>]-3 y [EMIM<sup>+</sup>]-4, la cadena alquílica se encuentra en posición *cis* y *trans* con el anillo imidazol, respectivamente.



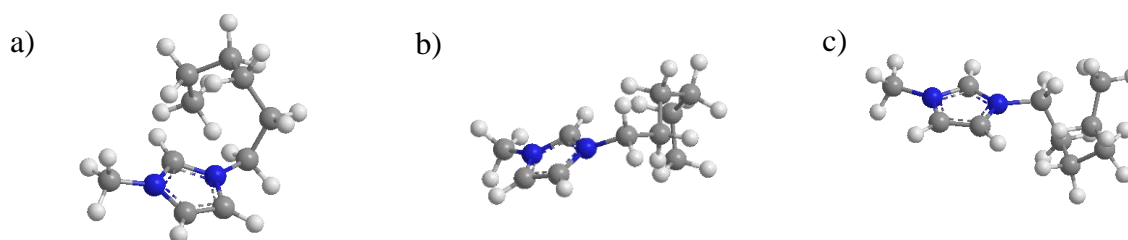
**Figura 6.23.** Estructuras de menor energía obtenidas en la optimización del ion  $[EMIM^+]$  con el nivel PM3: a)  $[EMIM^+]$ -1, b)  $[EMIM^+]$ -2, c)  $[EMIM^+]$ -3 y d)  $[EMIM^+]$ -4.

En la optimización del ion  $[BMIM^+]$ , se obtuvieron dos conformeros:  $[BMIM^+]$ -1 y  $[BMIM^+]$ -2, con  $\Delta E_{rel} \leq 5$  kcal/mol, Figura 6.24. En el conformero  $[BMIM^+]$ -1, la cadena alquílica *butil* se encuentra orientada al grupo metino del anillo imidazol y en el conformero  $[BMIM^+]$ -2, la cadena alquílica *butil* se encuentra totalmente alejada de este grupo, pero sin interactuar con los hidrógenos de la parte baja del anillo imidazol, Hb y Hc.



**Figura 6.24.** Estructuras de menor energía obtenidas en la optimización del ion  $[BMIM^+]$  con el nivel PM3: a)  $[BMIM^+]$ -1 y b)  $[BMIM^+]$ -2.

En la Figura 6.25, se observan las estructuras de menor energía, con  $\Delta E_{rel} \leq 5$  kcal/mol, obtenidas en la optimización con el nivel PM3 del ion  $[HMIM^+]$ , igual que en los casos anteriores, las principales diferencias estructurales se presentan en la conformación de la cadena alquílica en la molécula. Para la estructura de menor energía  $[HMIM^+]$ -1, la cadena alquílica *hexil* se encuentra orientada al grupo metino del anillo imidazol, mientras que para las estructuras de menor energía  $[HMIM^+]$ -2 y  $[HMIM^+]$ -3, esta se encuentra totalmente alejada de este grupo.



**Figura 6.25.** Estructuras de menor energía obtenidas en la optimización del ion  $[HMIM^+]$  con el nivel PM3: a)  $[HMIM^+]$ -1, b)  $[HMIM^+]$ -2 y c)  $[HMIM^+]$ -3.



### 6.4.2 Preoptimización de los iones con B3LYP.

Posterior a la preoptimización con PM3, donde se obtuvieron cuatro, dos y tres conformeros de menor energía con diferencias estructurales importantes entre ellos para los cationes [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], respectivamente, estos fueron reoptimizados con en nivel TFD B3LYP/DZVP2. En cada optimización se tomaron en cuenta cálculos de frecuencia en TFD para asegurar la obtención de una estructura de mínima energía estable, a partir de este análisis, el conformero [EMIM<sup>+</sup>]-4 fue descartado.

Los conformeros de menor energía obtenidos en la reoptimización de los cationes y las energías relativas,  $\Delta E_{rel}$ , de cada uno de ellos se muestran en la Tabla 6.5; se observa que la diferencia en  $\Delta E_{rel}$  es pequeña, además, los conformeros presentaron diferencias estructurales significativas en la conformación de la cadena alquílica; por lo anterior, las estructuras obtenidas en esta optimización se emplearon para calcular la interacción catión-anión de los sistemas LI.

**Tabla 6.5.** Energías relativas,  $\Delta E_{rel}$ , de los cationes [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], optimizados con el nivel B3LYP/DZVP2.<sup>a</sup>

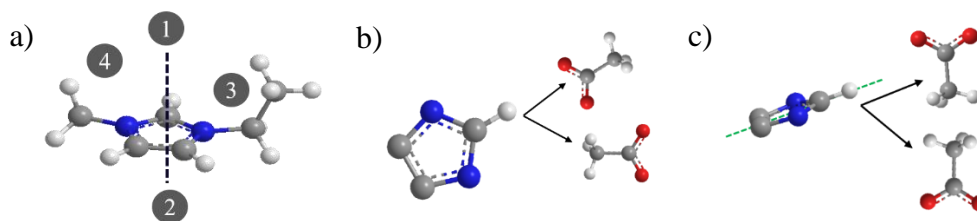
Mínimo	$\Delta E_{rel}$ PM3 (kcal/mol)	Mínimo	$\Delta E_{rel}$ PM3 (kcal/mol)
[EMIM <sup>+</sup> ]-1	0.00	[BMIM <sup>+</sup> ]-2	0.00
[EMIM <sup>+</sup> ]-2	0.00	[HMIM <sup>+</sup> ]-1	2.65
[EMIM <sup>+</sup> ]-3	0.57	[HMIM <sup>+</sup> ]-2	0.00
[BMIM <sup>+</sup> ]-1	0.24	[HMIM <sup>+</sup> ]-3	3.10

<sup>a</sup> Las energías relativas mostradas en la tabla incluyen la corrección de ZPE obtenida del cálculo de frecuencias en B3LYP/DZVP2. Los valores en naranja muestran los cationes de menor energía.

### 6.4.3 Preoptimización del sistema líquido iónico con PM3

Una vez obtenidas las estructuras optimizadas de la sección anterior, se procedió a optimizar el LI completo; para esto, los aniones fueron colocados en diferentes posiciones alrededor de los cationes derivados de imidazolio y posteriormente optimizados, con PM3. Las posiciones probadas para la optimización del LI fueron seleccionadas a partir del análisis de los potenciales electrostáticos realizados a los iones participantes utilizando el nivel M06-2X/6-311++G\*\*, Sección 4.2.1. Evidencia teórica y experimental indican que la interacción catión-anión se lleva a cabo entre el hidrógeno del grupo metino del anillo imidazol y en anión, para comprobar esto,

primeramente, Además, fueron optimizados los LIs con el catión [EMIM<sup>+</sup>] y los aniones [Cl<sup>-</sup>] y [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] probando posiciones alrededor del anillo aromático, como se observa en la Figura 6.26.



**Figura 6.26.** Posiciones probadas en la optimización del sistema LI con el nivel PM3: a) alrededor del anillo imidazol, b) en el plano formado con el anillo imidazol y c) fuera del plano formado con el anillo imidazol.

La elección de la estructura de menor energía fue llevada a cabo evaluando las  $\Delta E_{\text{rel}}$  obtenidas en las optimizaciones de los LIs, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.6. Cabe señalar que, en las estructuras de menor energía obtenidas, se observó que la interacción catión-anión se ubica en la región cercana al H2 del anillo imidazol; por lo anterior, para el LI [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>], solo se probaron posiciones cercanas al grupo metino del anillo aromático.

**Tabla 6.6.** Energías relativas,  $\Delta E_{\text{rel}}$ , de las posiciones probadas en la optimización de los LI, con catión [EMIM<sup>+</sup>], con el nivel PM3.<sup>a</sup>

Posición	$\Delta E_{\text{rel}}$ PM3 (kcal/mol)	Posición	$\Delta E_{\text{rel}}$ PM3 (kcal/mol)
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-1	0.00	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-3	0.24
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-2	0.24	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-4	0.27
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-3	0.25	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-5	0.30
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-4	0.27	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-6	0.28
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-5	4.89	[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-1	0.00
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-6	0.88	[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-2	1.38
[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-1	0.00	[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-3	1.40
[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-2	0.11	[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-4	2.61

<sup>a</sup> Los valores en naranja muestran los sistemas de menor energía.

Tomando en cuenta la estructura del ion [CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>] y los impedimentos estéricos derivados de esta, el ion fue colocado en dirección a el plano formado con el anillo imidazol y fuera de este, Figura 6.26 b) y c), rotando el grupo carboxilo y metilo. Los resultados obtenidos

en la optimización de estos sistemas se presentan en la Tabla 6.5; en las estructuras de menor energía, se observó que los sistemas más estables fueron aquellos donde los oxígenos del grupo carboxílico de ion acetato se encuentran interactuando con el H2 del anillo imidazol. Posteriormente, se llevó a cabo la optimización, con el nivel PM3, de los LIs con los cationes [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], las energías relativas obtenidas, con  $\Delta E_{rel} \leq 5$  kcal/mol, se presentan en la Tabla 6.7, de igual manera, las principales diferencias estructurales en las estructuras de menor energía se observan en las conformaciones adquiridas en la cadena alquílica del sustituyente butil y hexil.

**Tabla 6.7.** Energías relativas,  $\Delta E_{rel}$ , de las posiciones probadas en la optimización de los LIs, con catión [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], con el nivel PM3.<sup>a</sup>

Catión	Posición	$\Delta E_{rel}$ PM3 (kcal/mol)	Posición	$\Delta E_{rel}$ PM3 (kcal/mol)
[BMIM <sup>+</sup> ]	[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-1	0.00	[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-1	2.58
	[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-2	0.44	[BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-1	0.00
	[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-1	0.00	[BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-2	0.27
[HMIM <sup>+</sup> ]	[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-1	0.00	[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-4	3.22
	[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-2	0.93	[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-1	0.00
	[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-3	1.21	[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-2	0.16
	[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-1	0.00	[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-3	0.63
	[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-2	0.01	[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-4	0.88
	[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-3	1.06	[HMIM <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-5	2.71

<sup>a</sup> Los valores en naranja muestran los sistemas de menor energía.

#### 6.4.4 Preoptimización del sistema líquido iónico con B3LYP

Debido a que el método PM3 tiende a sobreestimar las interacciones débiles (Anexo X) se realizaron reoptimizaciones de los sistemas LI obtenidos en la sección anterior, aplicando el nivel de TFD, B3LYP/DGDZVP2; además, en cada optimización se tomaron en cuenta cálculos de frecuencia en TFD para asegurar la obtención de una estructura de mínima energía estable. Las energías relativas,  $\Delta E_{rel}$ , obtenidas en la reoptimización de estos sistemas, se presentan en la Tabla 6.5, los conformeros de menor energía fueron seleccionados analizando las diferencias estructurales presentes en aquellos conformeros con  $\Delta E_{rel} \leq 5$  kcal/mol, de esta manera, fueron descartados los sistemas menos estables.

Además, se analizó el catión de procedencia de cada estructura de mínima energía obtenida en el análisis anterior. Para los LIs derivados de los cationes [EMIM<sup>+</sup>] y [BMIM<sup>+</sup>], se observó que los sistemas de menor energía provienen de los cationes [EMIM<sup>+</sup>]-1, [BMIM<sup>+</sup>]-2, los cuales son los cationes de menor energía obtenidos en la reoptimización de estos iones con el nivel TFD B3LYP/DZVP2 (Tabla 6.9). Para los LIs con el ion [HMIM<sup>+</sup>], se observa que los sistemas más estables provienen del catión [HMIM<sup>+</sup>]-1, el cual, en la optimización con el nivel B3LYP/DZVP2, es el segundo más estable con una  $\Delta E_{\text{rel}}=2.65$  kcal/mol, Tabla 6.8.

**Tabla 6.8.** Energías relativas,  $\Delta E_{\text{rel}}$ , obtenidas en la optimización de los LI, con catión [EMIM<sup>+</sup>], [BMIM<sup>+</sup>] y [HMIM<sup>+</sup>], con el nivel TFD B3LYP/DZVP2.<sup>a</sup>

Catión	Posición	$\Delta E_{\text{rel}}$ PM3 (kcal/mol)	Catión de procedencia
[EMIM <sup>+</sup> ]	[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-1	0.00	[EMIM <sup>+</sup> ]-1
	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-1	0.71	[EMIM <sup>+</sup> ]-3
	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-2	0.00	[EMIM <sup>+</sup> ]-1
	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-3	0.54	[EMIM <sup>+</sup> ]-2
	[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-4	0.02	[EMIM <sup>+</sup> ]-3
	[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-1	0.02	[EMIM <sup>+</sup> ]-3
	[EMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-2	0.00	[EMIM <sup>+</sup> ]-1
[BMIM <sup>+</sup> ]	[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-1	0.57	[BMIM <sup>+</sup> ]-1
	[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-2	0.00	[BMIM <sup>+</sup> ]-2
	[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-1	0.08	[BMIM <sup>+</sup> ]-1
	[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-2	0.00	[BMIM <sup>+</sup> ]-2
	[BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-1	0.75	[BMIM <sup>+</sup> ]-1
		[BMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-2	0.00
[HMIM <sup>+</sup> ]	[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-1	0.00	[HMIM <sup>+</sup> ]-1
	[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]-2	3.50	[HMIM <sup>+</sup> ]-3
	[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-3	0.92	[HMIM <sup>+</sup> ]-3
	[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]-4	0.00	[HMIM <sup>+</sup> ]-1
	[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ]-3	3.43	[HMIM <sup>+</sup> ]-3
		[HMIM <sup>+</sup> ][CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> ]-4	0.00

<sup>a</sup> Los valores en naranja muestran los sistemas de menor energía.

De esta forma, se observa una clara tendencia donde las estructuras de menor energía del sistema LI, con  $\Delta E_{\text{rel}}= 0.00$  kcal/mol, proceden de un mismo catión en común, que es, además, el más estable en su optimización con este mismo nivel de cálculo. Por lo anterior, para estudios posteriores en este trabajo, se utilizaron las estructuras de los cationes [EMIM<sup>+</sup>]-1, [BMIM<sup>+</sup>]-2

y [HMIM<sup>+</sup>]-1, y las estructuras del sistema LI con menor energía relativa,  $\Delta E_{\text{rel}}$ , que proceden de ellos. Las estructuras de mínima energía obtenidas en esta sección fueron reoptimizadas con este mismo nivel de cálculo para análisis posteriores.

## 6.5 ANEXO E : INTERACCIONES DÉBILES

Como consecuencia de la estructura que presentan las moléculas, se producen entre ellas diferentes fuerzas de atracción de distintas intensidades, que las mantiene unidas entre sí. Estas interacciones usualmente son referidas como interacciones no covalentes e incluyen un amplio rango de fuerzas atractivas y repulsivas.[161] Las interacciones no covalentes más comunes se enlistan en la Tabla 6.9.

**Tabla 6.9.** Interacciones no covalentes más comunes.

Interacciones	Energía de enlace (kJ/mol)	Ejemplo
Ión-ión	100-350	NaCl
Van der waals	<5	Compuesto de inclusión
Ión-dipolo	50-20	Complejo de eter-corona-Na <sup>+</sup>
Dipolo-dipolo	5-50	Grupos -C≡N
Enlace de hidrógeno	4-120	Diméromo de ácido carboxílico
$\pi$ - $\pi$	2-50	Benceno y ADN
Catión- $\pi$ y anión- $\pi$	5-80	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Tolueno)

### 6.5.1 Ion-ion

La interacción ion-ion es el tipo de interacción intermolecular más sencillo y, en ciertas condiciones, la más fuerte. Esta interacción se presenta entre las especies A y B, con cargas enteras  $z_A$  y  $z_B$  y puede ser atractiva o repulsiva, su magnitud está definida por la ley de Coulomb (Ec. 1), la cual es directamente proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al producto de la distancia entre las cargas,  $r$ , y la constante dieléctrica del medio,  $\epsilon$ .

$$E = \frac{z_A z_B}{\epsilon r} \quad (18)$$

La energía de atracción entre dos iones de carga opuesta que se encuentran en contacto en el vacío es muy grande. Es una energía del mismo orden que las energías de enlaces covalentes típicos, entre 100 y 350 kJ/mol; sin embargo, los enlaces iónicos carecen de direccionalidad, ya que el campo eléctrico de cada ion está distribuido uniformemente alrededor del mismo. Por esto, los compuestos iónicos, en lugar de formar moléculas discretas tienen estructuras cristalinas con iones empacados en redes infinitas donde cada catión está rodeado por el número máximo posible de aniones y viceversa.[162], [163]

### 6.5.2 Puente de hidrógeno o enlace de hidrógeno

Es un tipo muy particular de interacción dipolo-dipolo, en la que uno de los dipolos está formado por un enlace entre un átomo electronegativo y un hidrógeno, de tal manera que el protón puede ser abordado muy de cerca por un par de electrones no compartidos, de esta manera el hidrógeno tiende a atraer los átomos más cerca de lo normal, sin la necesidad de existir un enlace covalente; por ejemplo, en un enlace de tipo O-H---O, la distancia de O---O puede variar de 2.45 a 2.85 Å, mientras que la distancia entre un oxígeno no enlazado nunca es menor a 3 Å.[162]

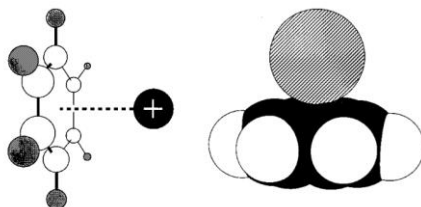
El enlace de hidrógeno, debido a la naturaleza relativamente fuerte y altamente direccional, es a menudo descrito como la interacción *master-key*. Algunos enlaces de hidrógeno intramoleculares son lo suficientemente fuertes como para persistir en el agua. Por ello, los puentes de hidrógeno juegan un papel importante en la estabilización de la estructura y pueden ser significativos cuando un gran número de ellos actúa en conjunto. Tienden a ser altamente no lineales y a involucrar a los donantes y aceptores, tales como grupos C-H, sistemas  $\pi$  de anillos aromáticos o incluso metales de transición. Los puentes de hidrógeno pueden tener diferentes distancias, fuerzas de interacción y geometrías, por lo que han sido reportados diversos parámetros geométricos que facilitan su identificación, Tabla 6.10.[163], [164]

**Tabla 6.10.** Parámetros usados para estimar y clasificar un puente de hidrógeno, donde D es el átomo donador, H el átomo del hidrógeno y A el átomo aceptor.

	<b>Fuerte</b>	<b>Moderado</b>	<b>Débil</b>
<b>D-H---A</b>	Parcialmente covalente	Principalmente electrostática	Electrostática
<b>Energía</b>	60-120 kJ/mol	16-60 kJ/mol	<12 kJ/mol
<b>Distancia (Å)</b>	D-H~H---A	D-H <H-A	D-H<<H---A
<b>H---A</b>	~1.2-1.5	~1.5-2.2	~2.2-3.2 2.0-3.0 <sup>98</sup>
<b>D---A</b>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0 3.0-4.0 <sup>98</sup>
<b>Ángulo (°)</b>	175-180	130-180	90-150 90-180 <sup>98</sup>
<b>Ejemplo</b>	Ácidos y bases fuertes	Ácidos, alcoholes, moléculas biológicas	Componentes menores de enlaces bifurcados: C-H---O, O-H--- $\pi$

### 6.5.3 Cation- $\pi$

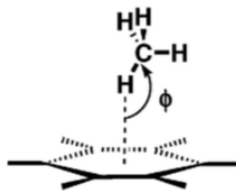
La interacción cation- $\pi$  implica la interacción de un sistema cargado positivamente a electrones en orbitales tipo  $\pi$ . Estas interacciones son consideradas como electrostáticas y portadoras de componentes de polarización. Para que estas interacciones ocurran es necesario un sistema aromático con un momento cuadrupolar permanente, que le permite definir regiones de carga negativa relativa por debajo o por encima del anillo. Así, el cation experimentará una fuerza de atracción favorable con la región negativa en la forma de una interacción electrostática. Esta interacción es muy común en estructuras proteicas y también pueden ser encontradas para interacciones droga-receptor. En proteínas, el grupo aromático más común que involucra una interacción cation- $\pi$  es el triptofano, y el cation más común es la arginina. El  $\Delta G^{\circ}$  para la interacción cation- $\pi$  puede ser tan débil como de -0.5 a -7.0 kcal/mol, aunque usualmente está en un rango de -1.0 a -5.0 kcal/mol.[15], [163]



**Figura 6.27.** Esquema de la interacción cation-  $\pi$ , Ref. [15].

### 6.5.4 C-H- $\pi$

Las interacciones C-H- $\pi$  pueden ser descritas como un tipo puente de hidrógeno débil entre un grupo C-H y un sistema aromático. En esencia, son interacciones no covalentes que adquieren su fuerza por la participación de electrones altamente polarizados en un anillo aromático y el enlace polar C-H. Dadas las contribuciones electrostáticas presentes en estas interacciones, se considera una interacción tipo dipolo-dipolo, presentando energías de enlace de entre 0.5 y 2.5 kcal/mol.[16], [165], [166]

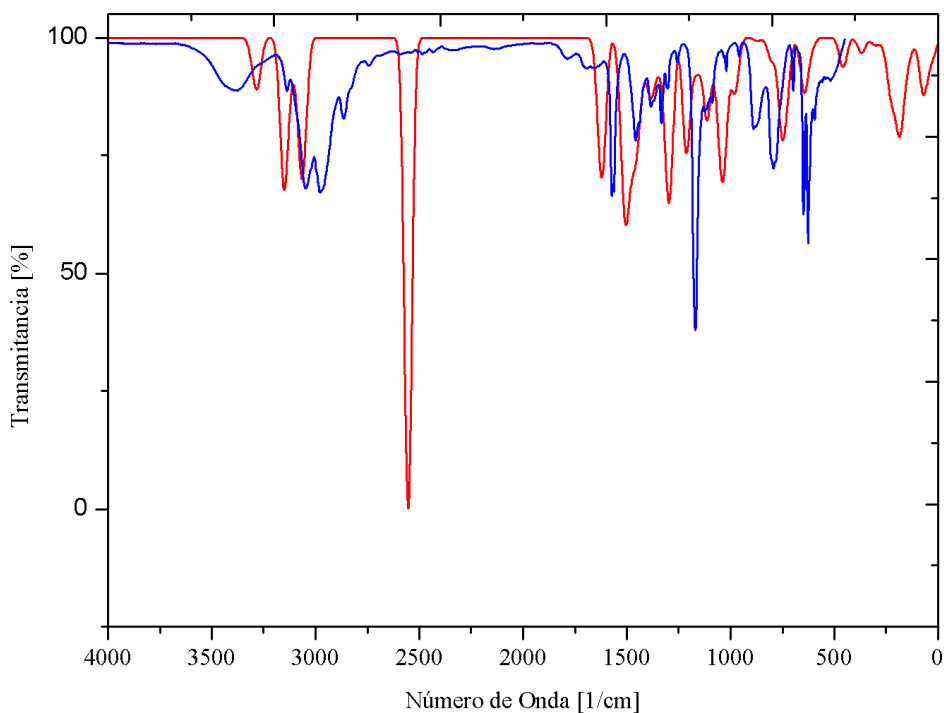


**Figura 6.28.** Esquema de la interacción C-H-  $\pi$ , Ref. [16].

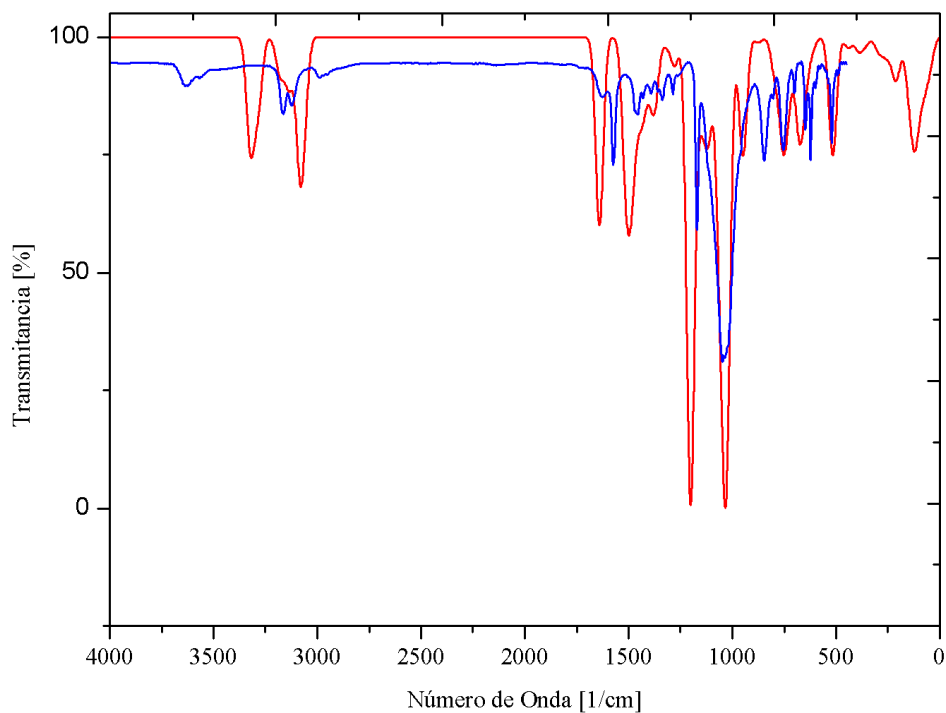


## 6.6 ANEXO F : COMPARACIÓN DE ESPECTROS

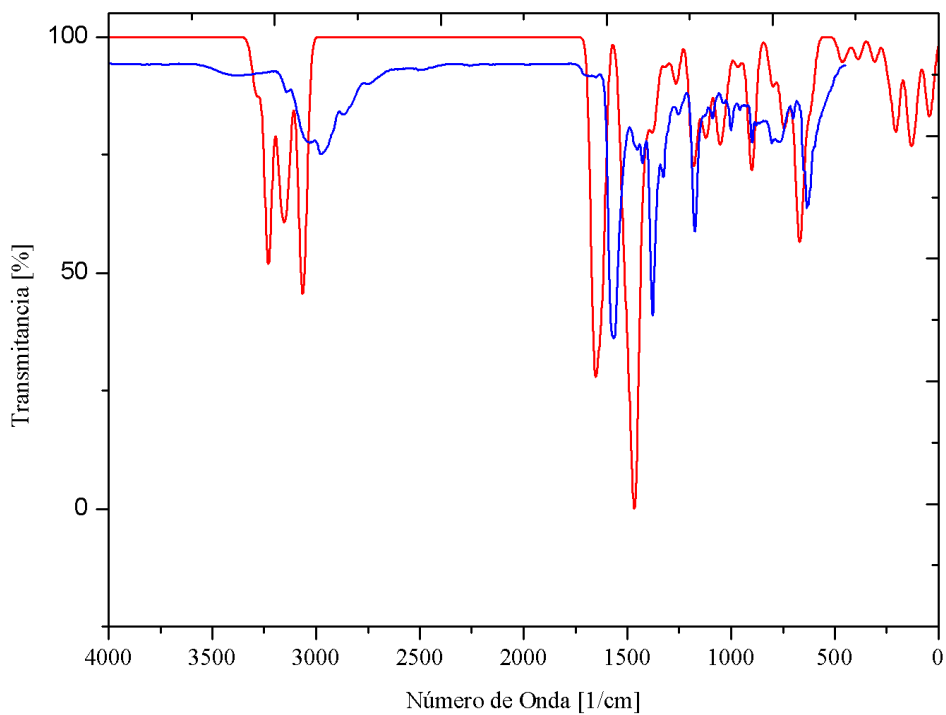
Como se mencionó en los resultados de la sección 4.2.2.4, se obtuvo la comparación de los espectros obtenidos en la caracterización espectroscópica de los líquidos iónicos en estudio y los provenientes de los cálculos teóricos llevados a cabo en la optimización de las moléculas, en donde se obtuvieron buenas correlaciones entre ambos métodos, es decir, los cálculos de estructura electrónica reproducen las bandas principales de la espectroscopia de IR, tal y como se muestra en los siguientes resultados:



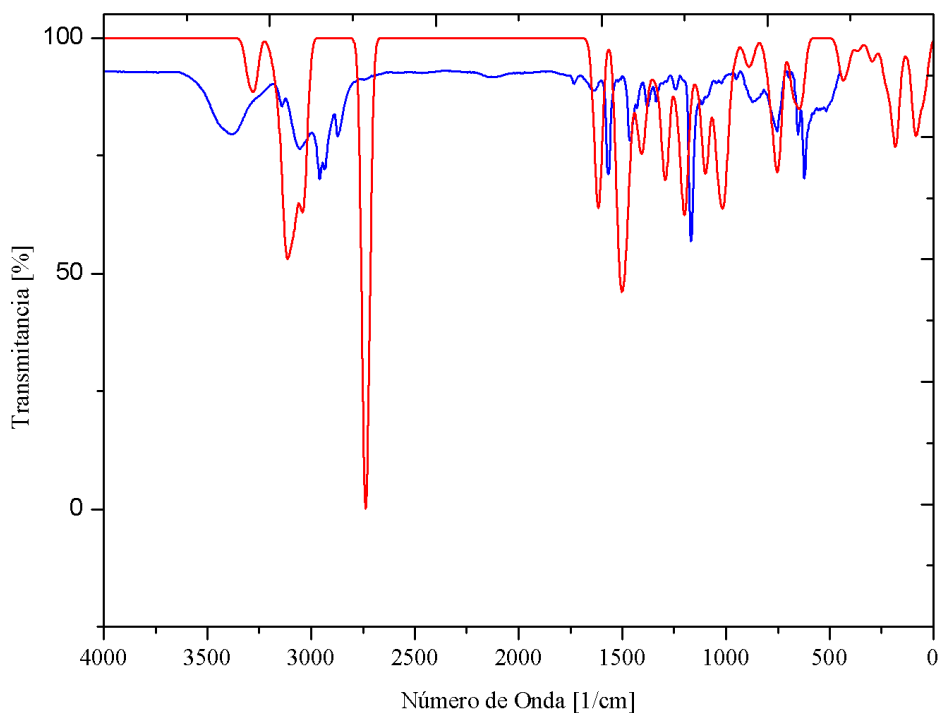
**Figura 6.29.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>].



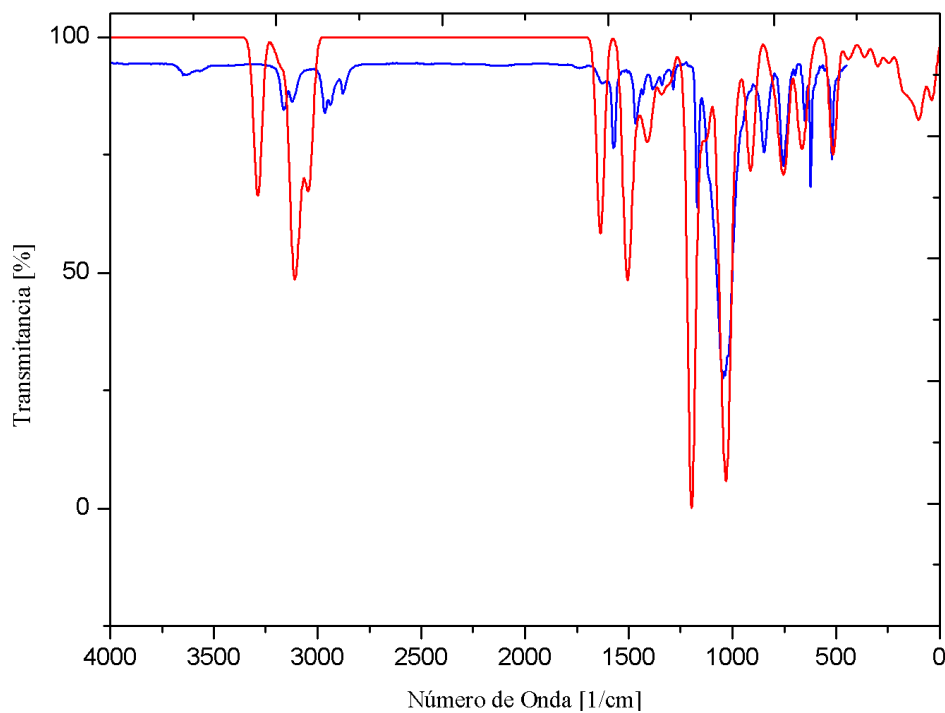
**Figura 6.30.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].



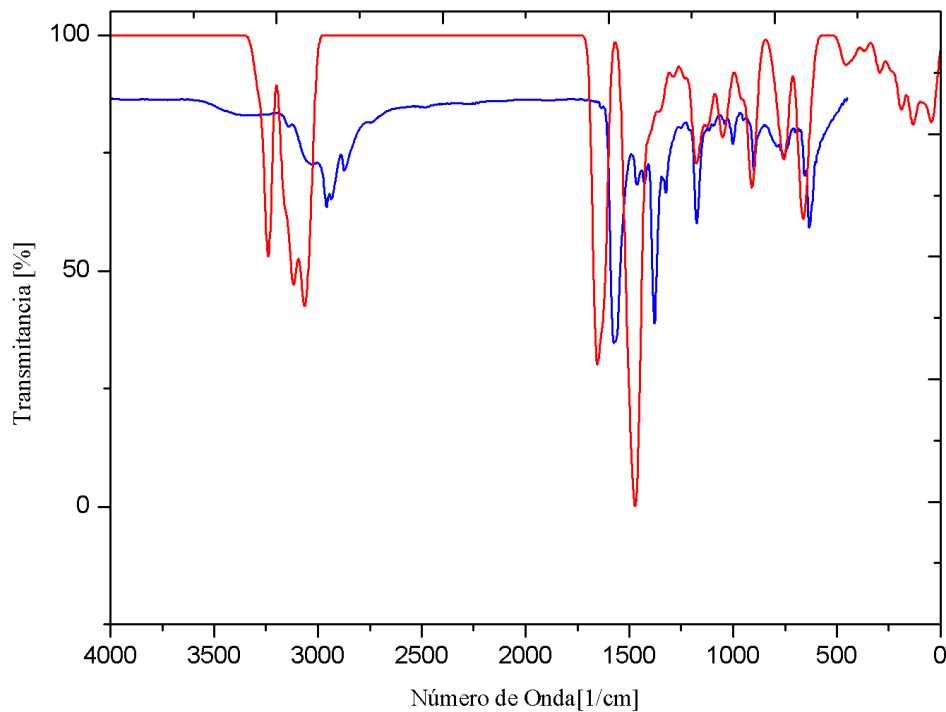
**Figura 6.31.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>].



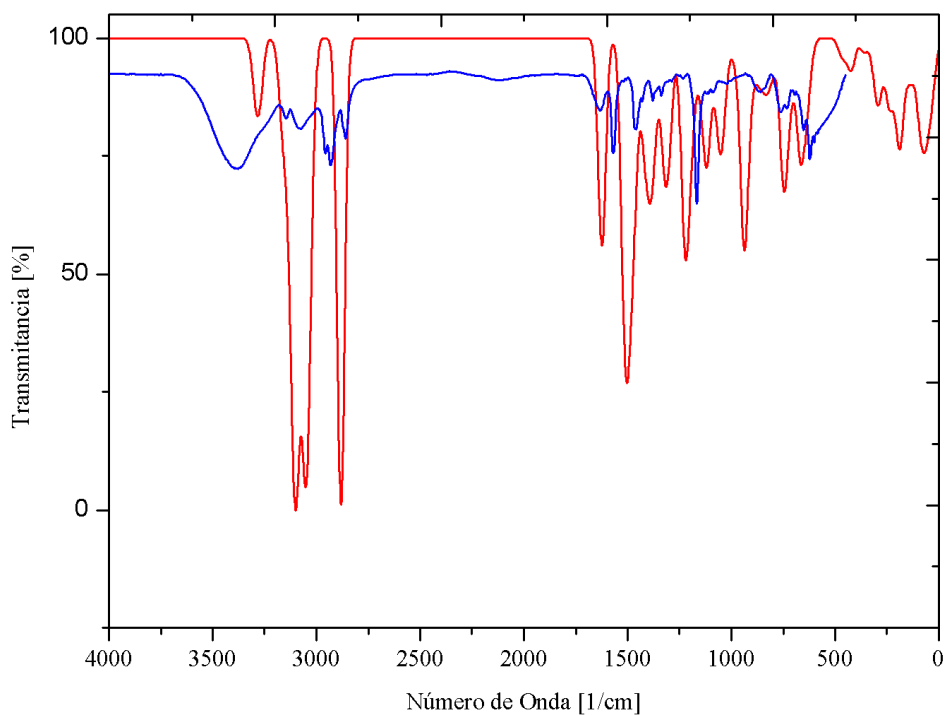
**Figura 6.32.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>].



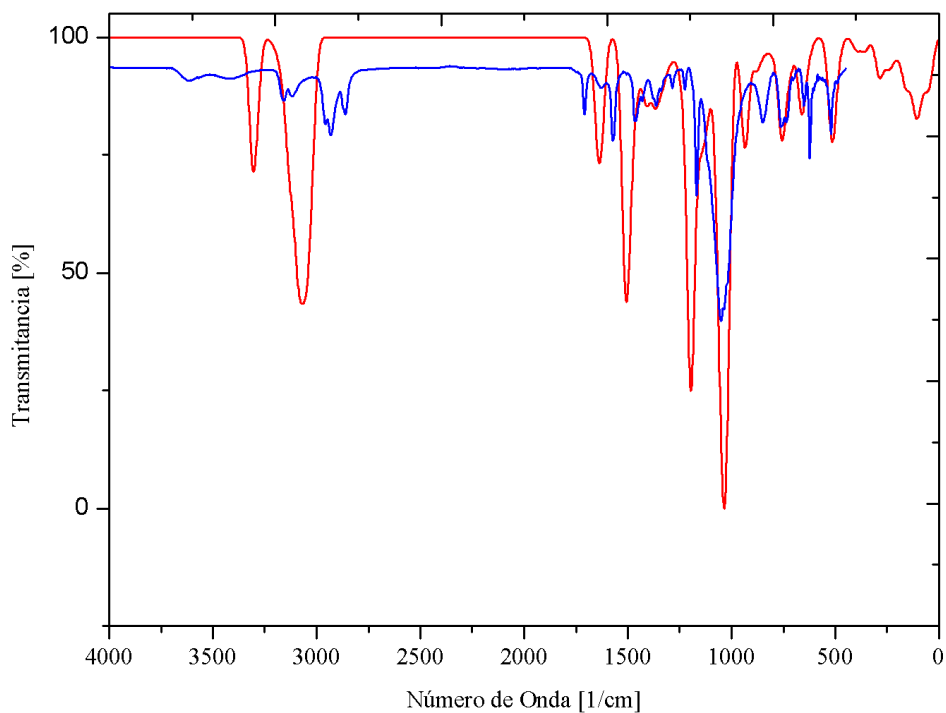
**Figura 6.33.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].



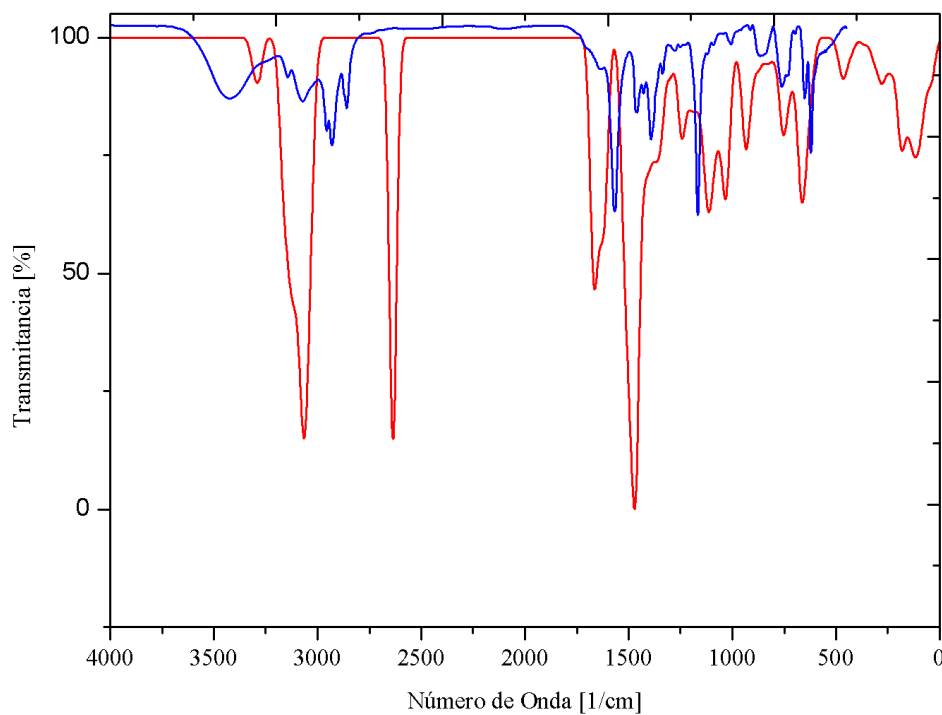
**Figura 6.34.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH].



**Figura 6.35.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>].



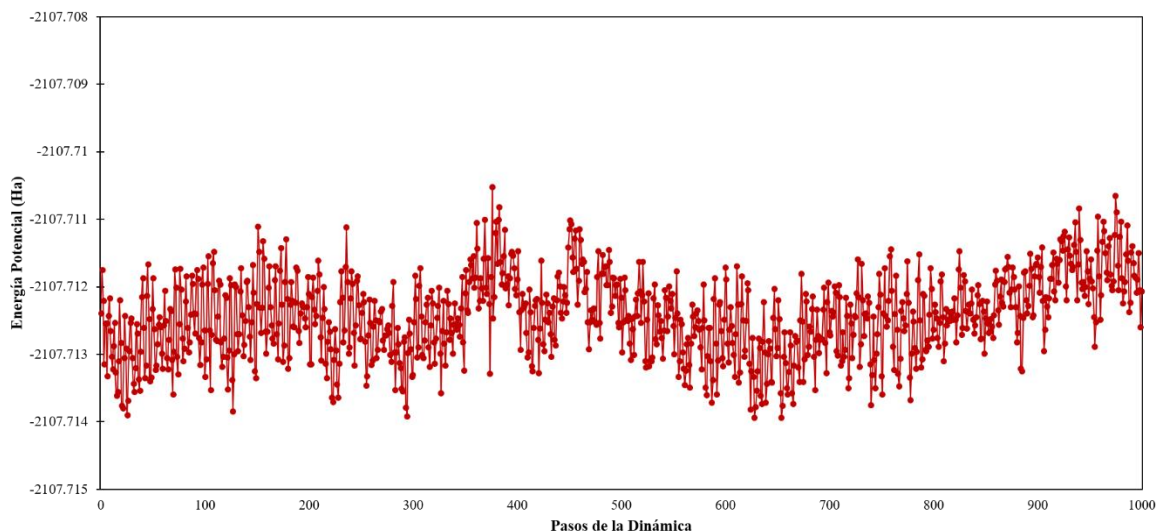
**Figura 6.36.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].



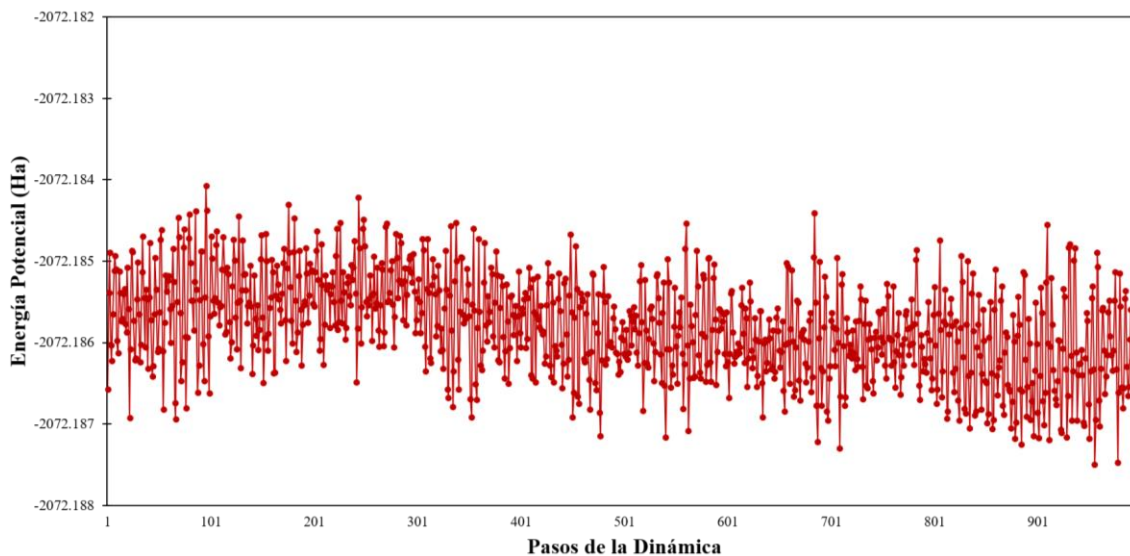
**Figura 6.37.** Comparación del espectro calculado con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G\*\* (—) y el espectro obtenido con datos experimentalmente (—) del LI [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>].

## 6.7 ANEXO G : DINÁMICA MOLECULAR CUÁNTICA

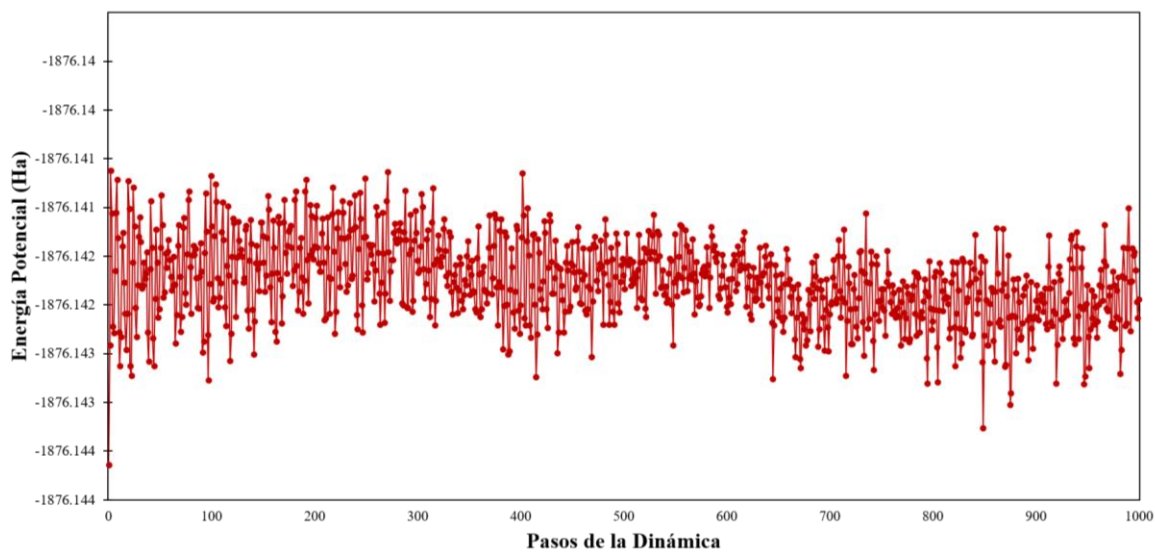
En esta sección se presentan las gráficas obtenidas en las DMBO de 1000 pasos, con los ensambles micro canónicos NVE y NVT, de los sistemas formados con los diferentes LIs en estudio y los dímeros de lignina *erythro* y *threo*; las gráficas en coloración rojo (●) corresponden a los perfiles de energía potencia, en Ha, y las gráficas con coloración azul (●) a los perfiles de temperatura, en K.



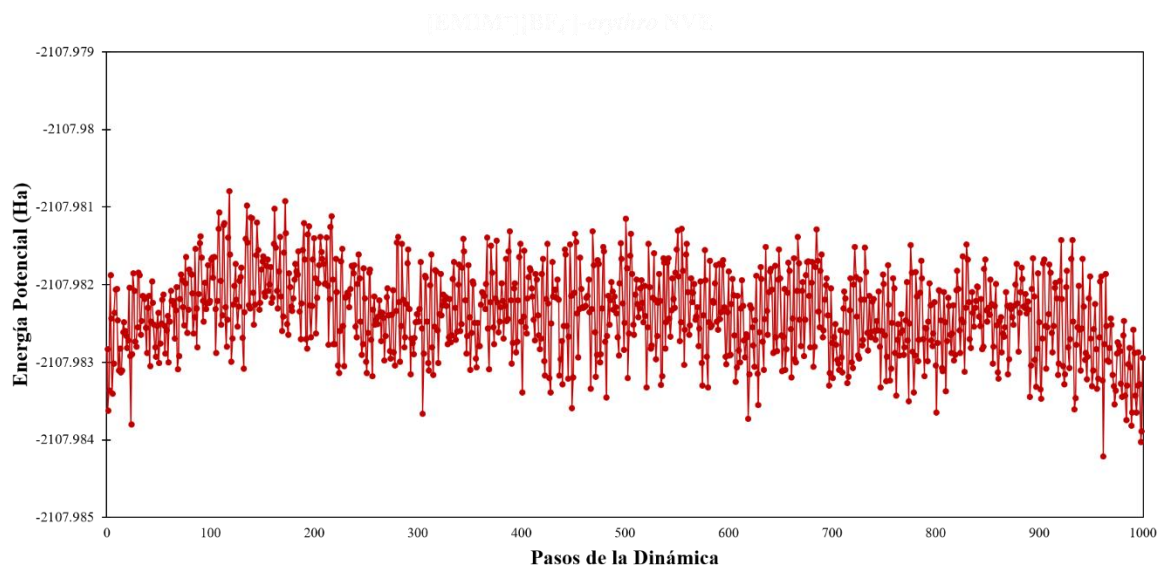
**Figura 6.37.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-*erythro* con el ensamble microcanónico NVE.



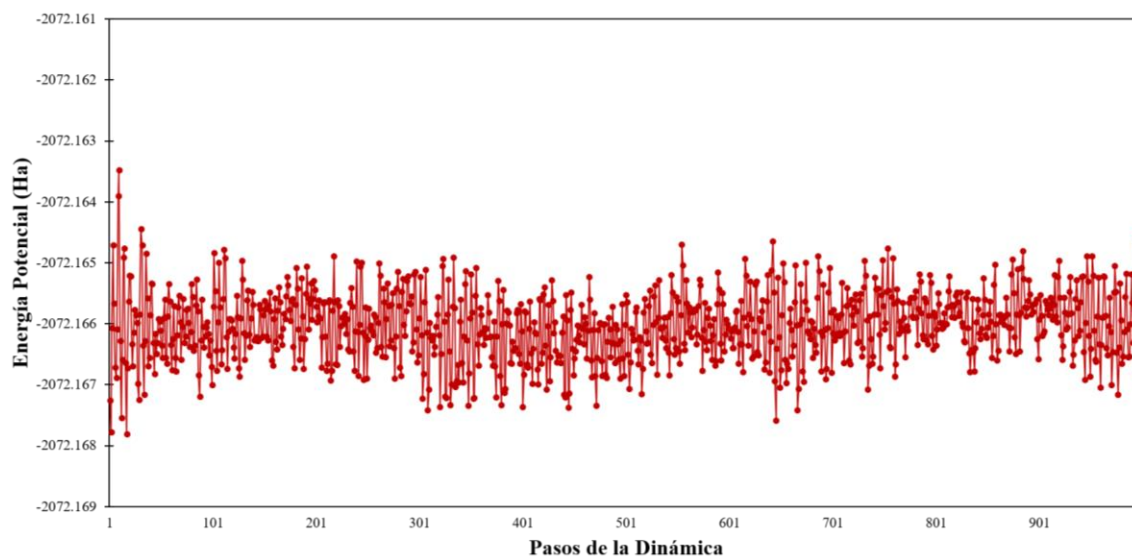
**Figura 6.38.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-*erythro* con el ensamble microcanónico NVE.



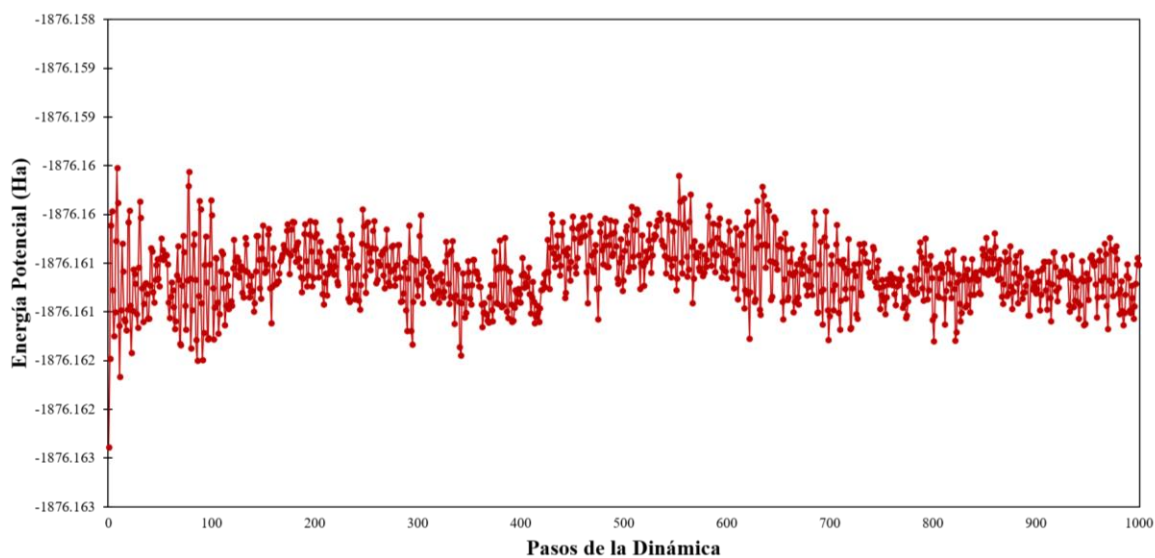
**Figura 6.39.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH]-*erythro* con el ensamble microcanónico NVE.



**Figura 6.40.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVE.

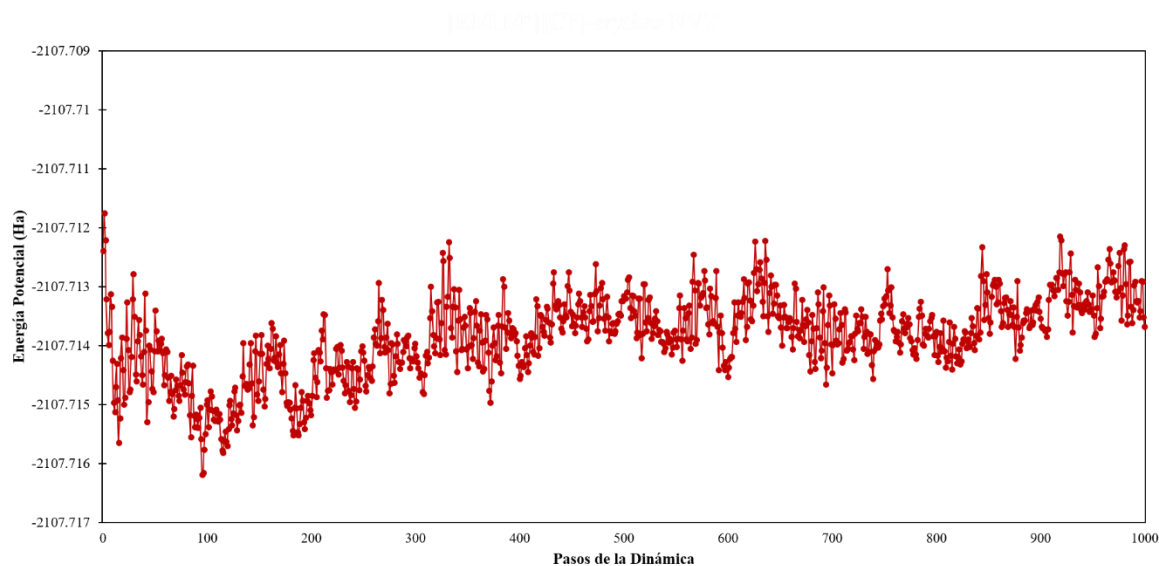


**Figura 6.41.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVE.

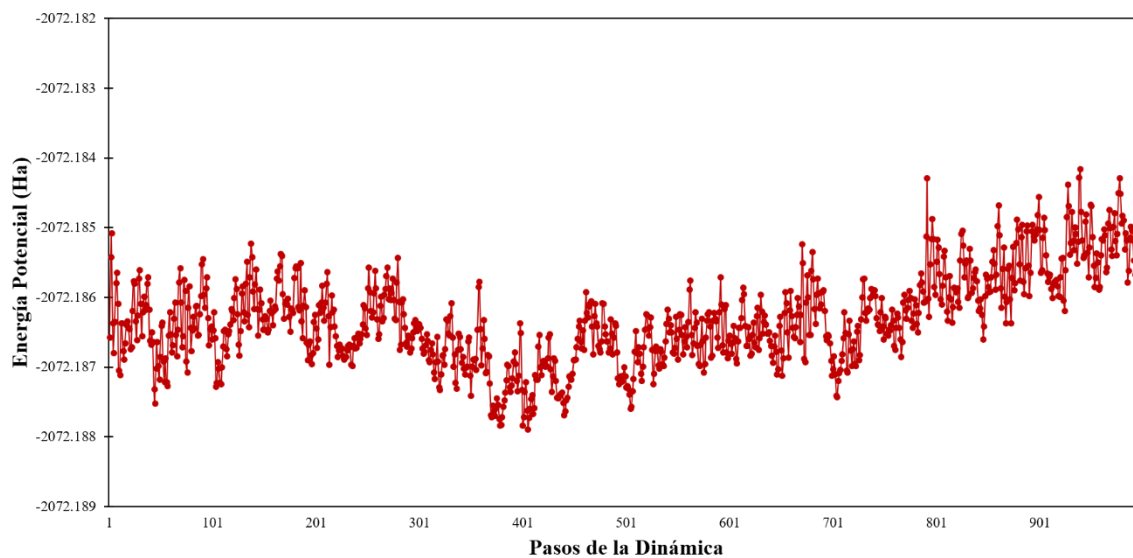


**Figura 6.42.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVE.

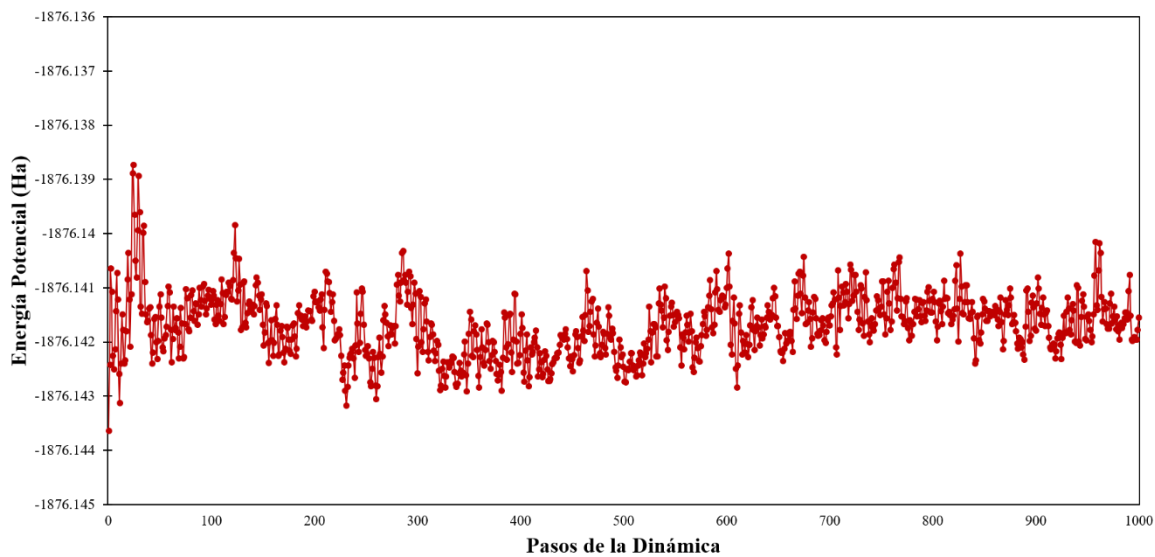




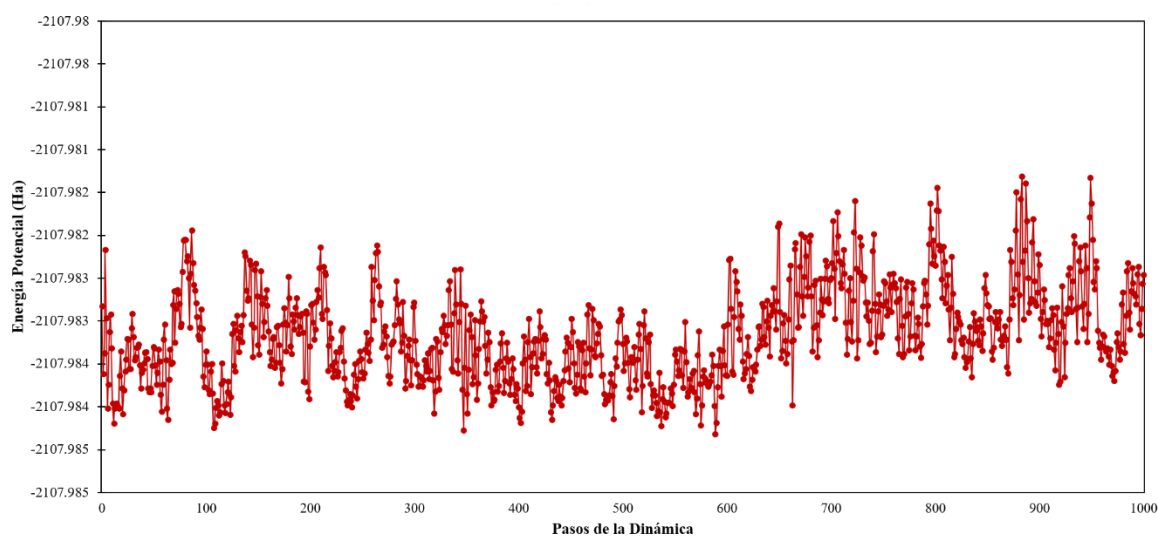
**Figura 6.43.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-*erythro* con el ensamble microcanónico NVT.



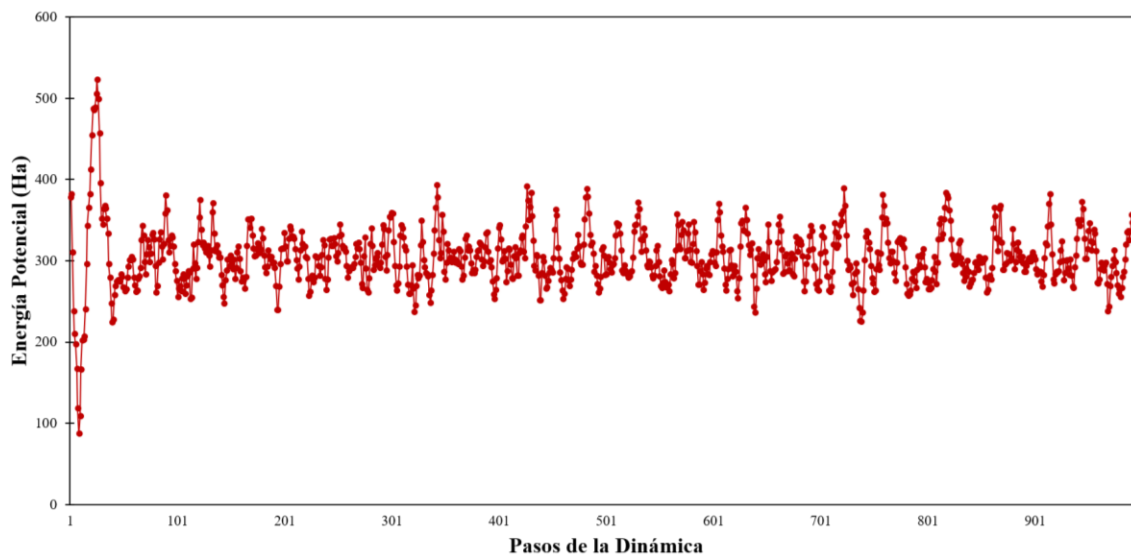
**Figura 6.44.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-*erythro* con el ensamble microcanónico NVT.



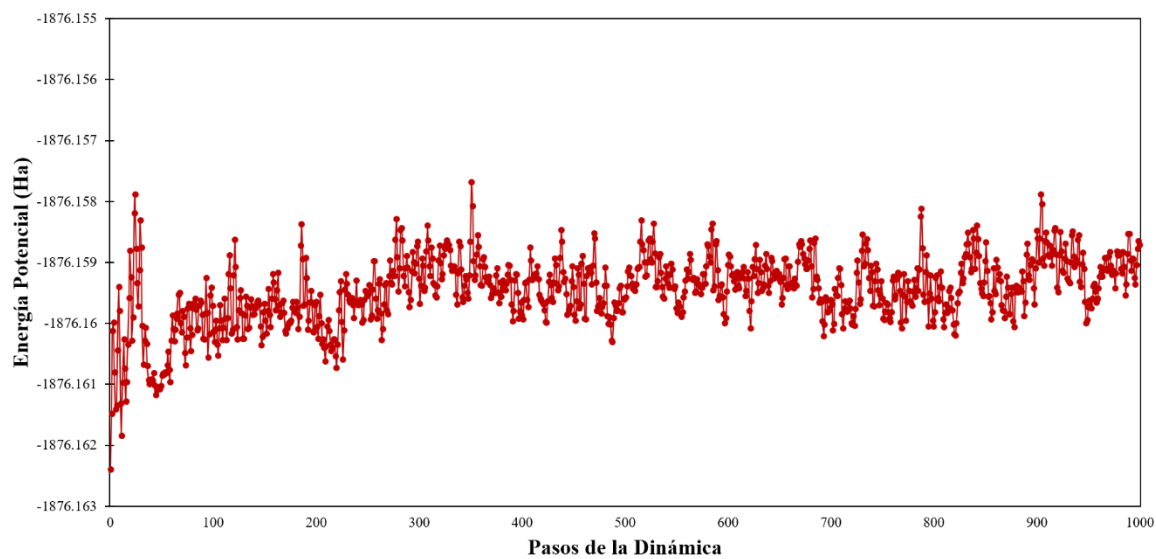
**Figura 6.45.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ -*erythro* con el ensamble microcanónico NVT.



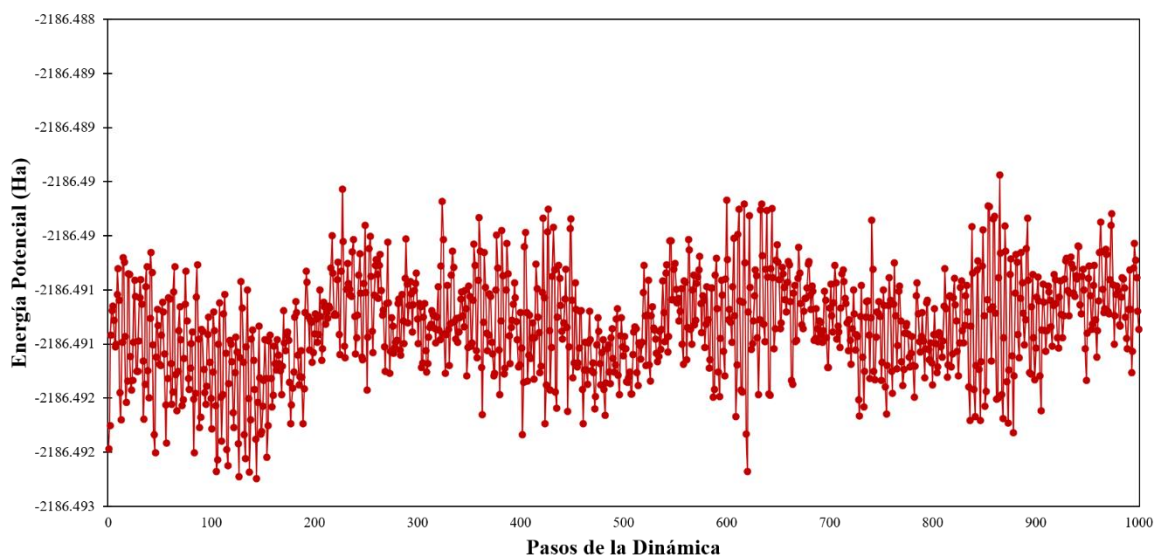
**Figura 6.46.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{Cl}^-]$ -*threo* con el ensamble microcanónico NVT.



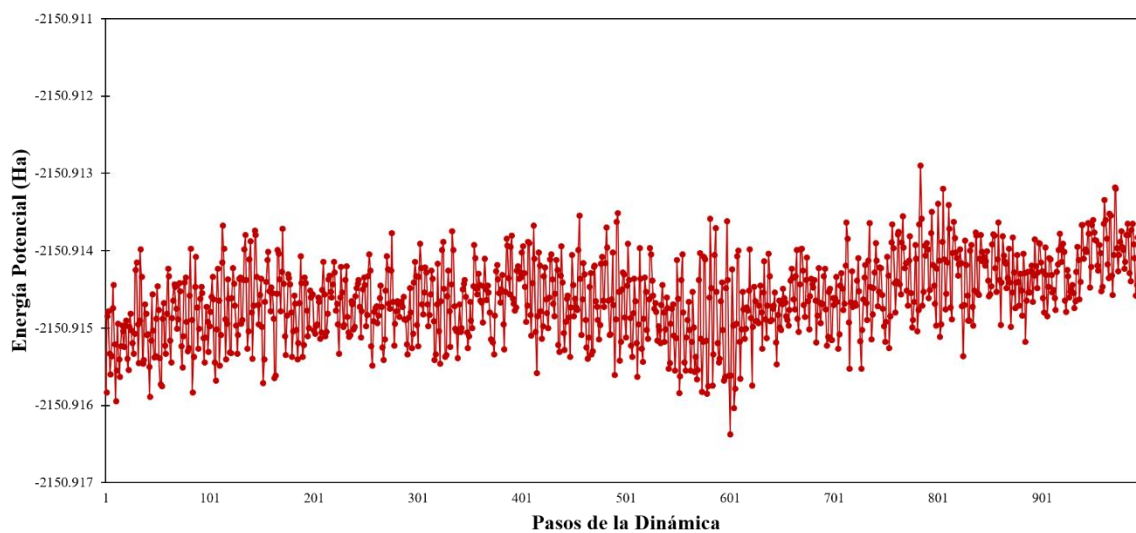
**Figura 6.47.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.



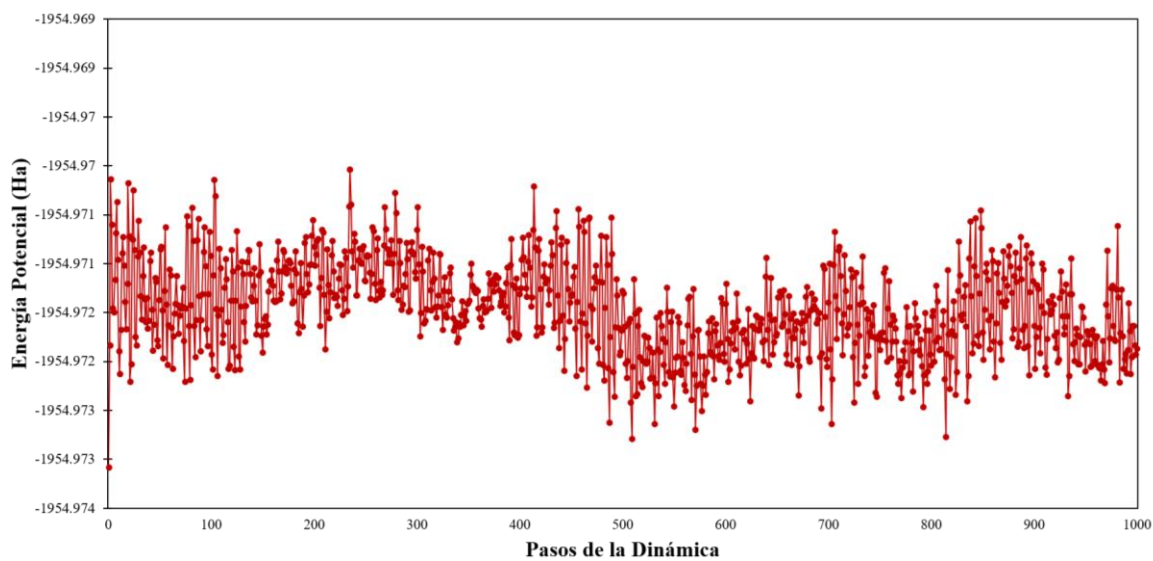
**Figura 6.48.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.



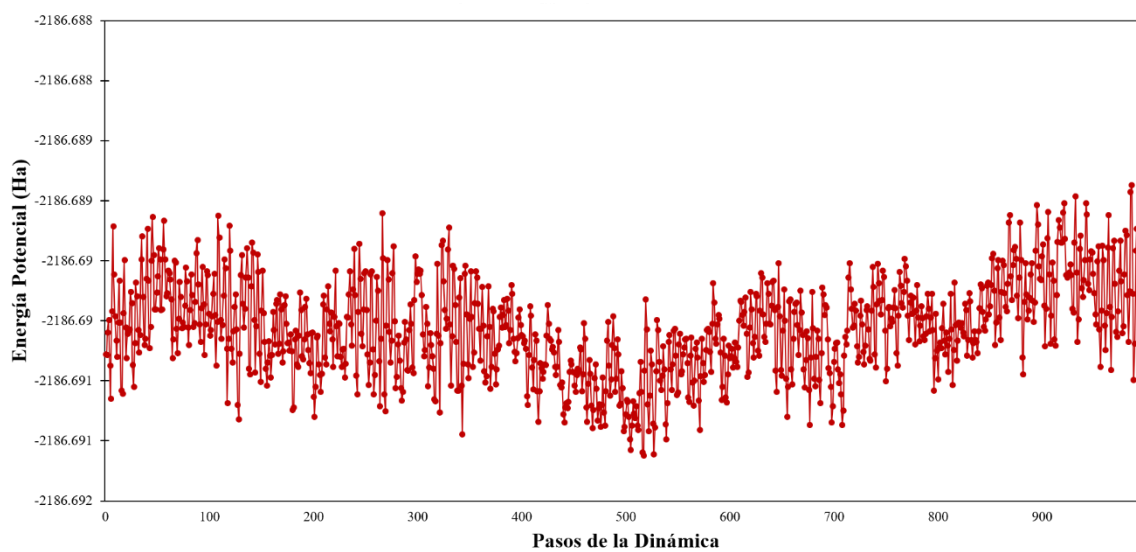
**Figura 6.49.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]\text{-erythro}$  con el ensamble microcanónico NVE.



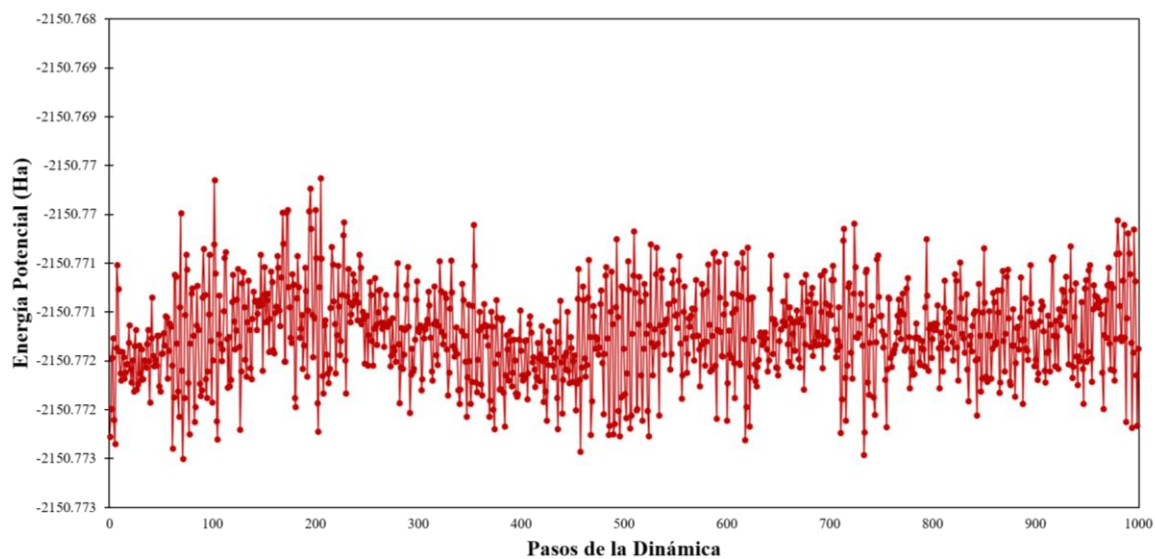
**Figura 6.50.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-erythro}$  con el ensamble microcanónico NVE.



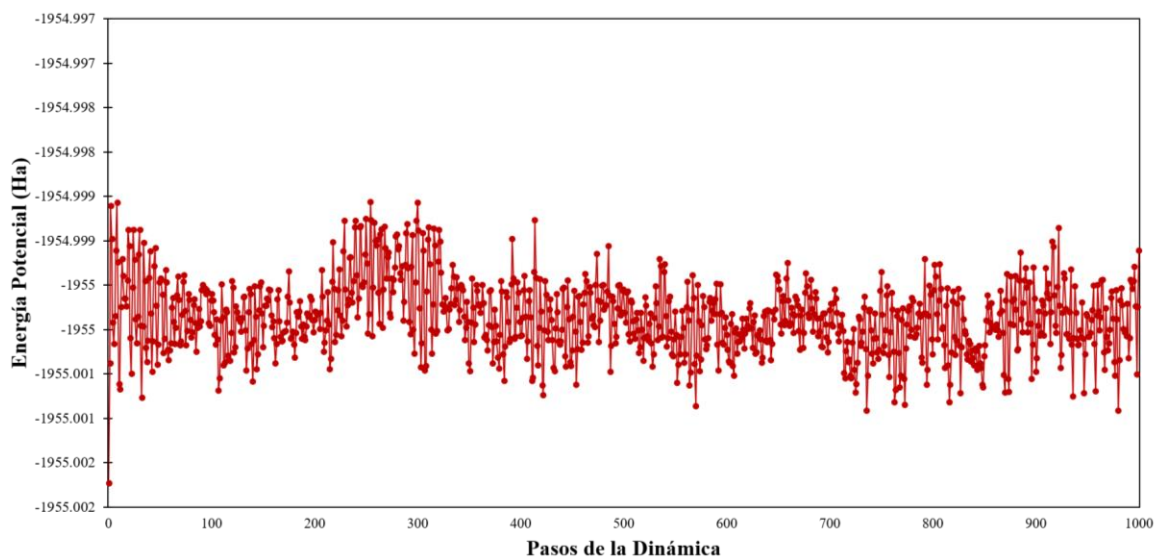
**Figura 6.51.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ -*erythro* con el ensamble microcanónico NVE.



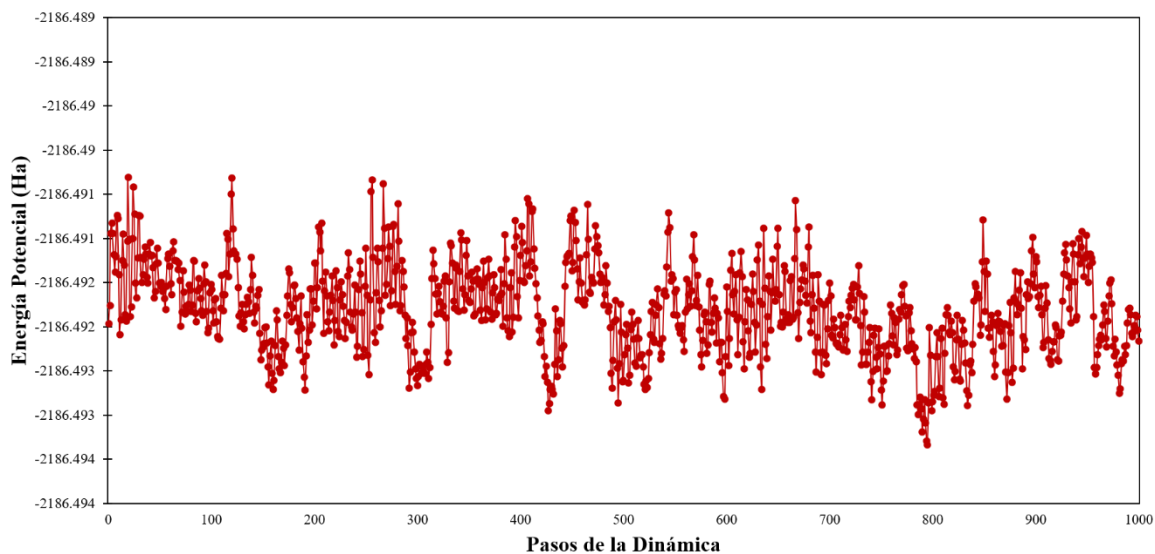
**Figura 6.52.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$ -*threo* con el ensamble microcanónico NVE.



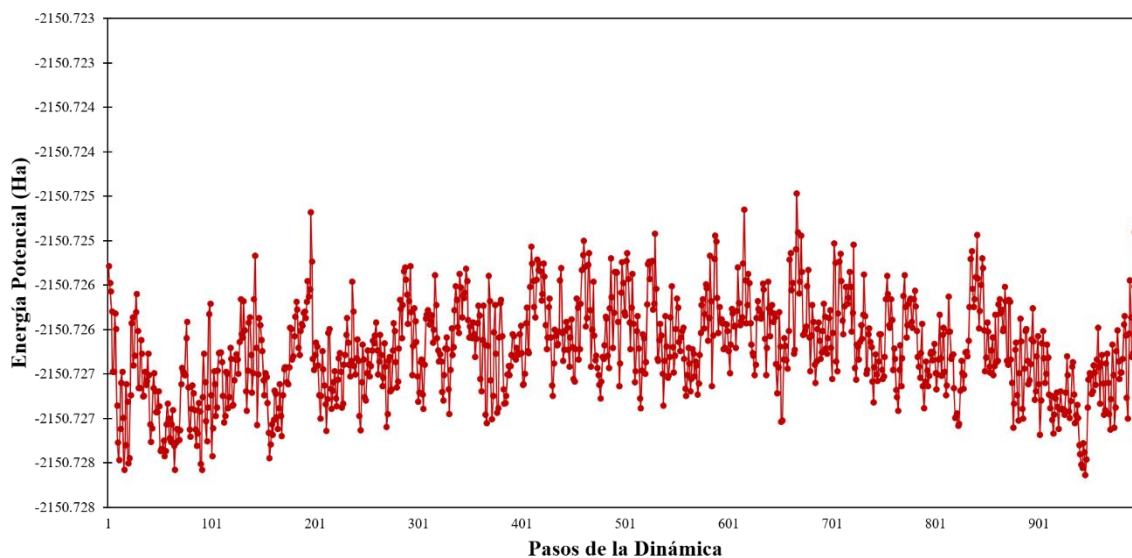
**Figura 6.53.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVE.



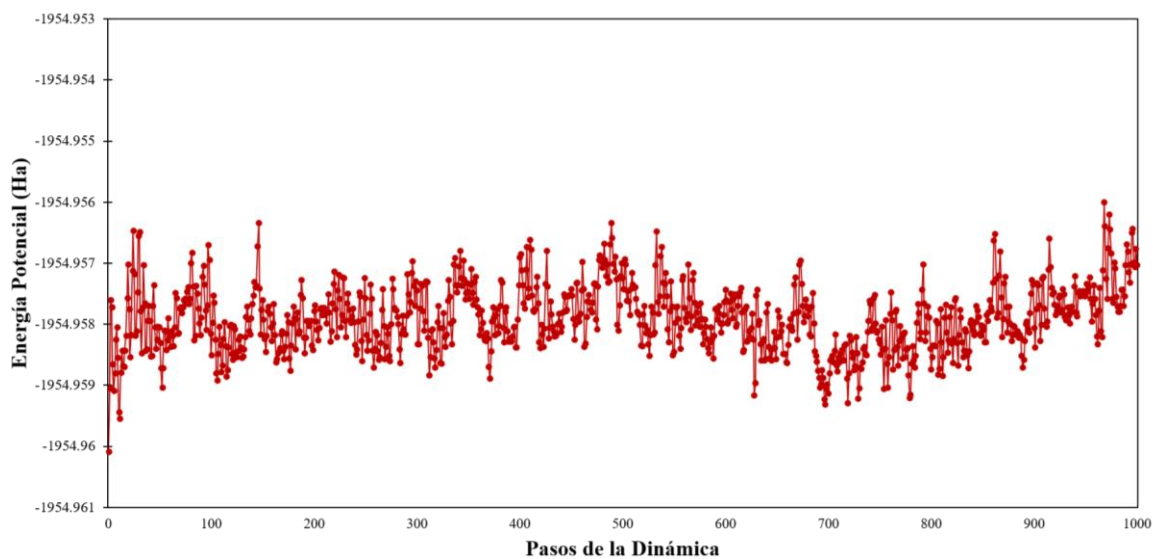
**Figura 6.54.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVE.



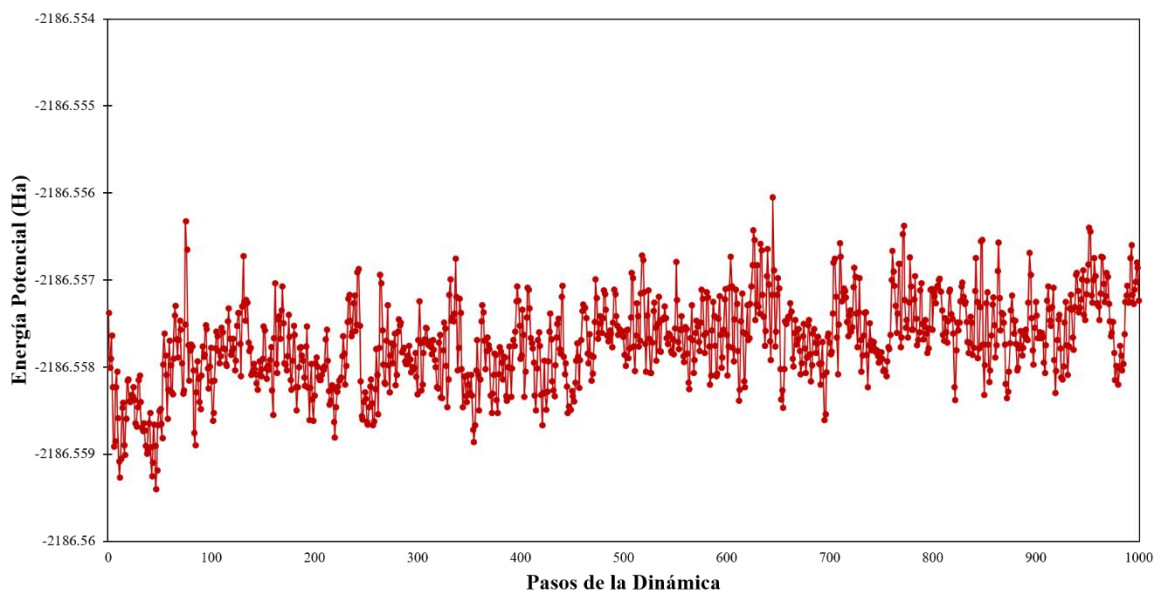
**Figura 6.55.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVT.



**Figura 6.56.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVT.

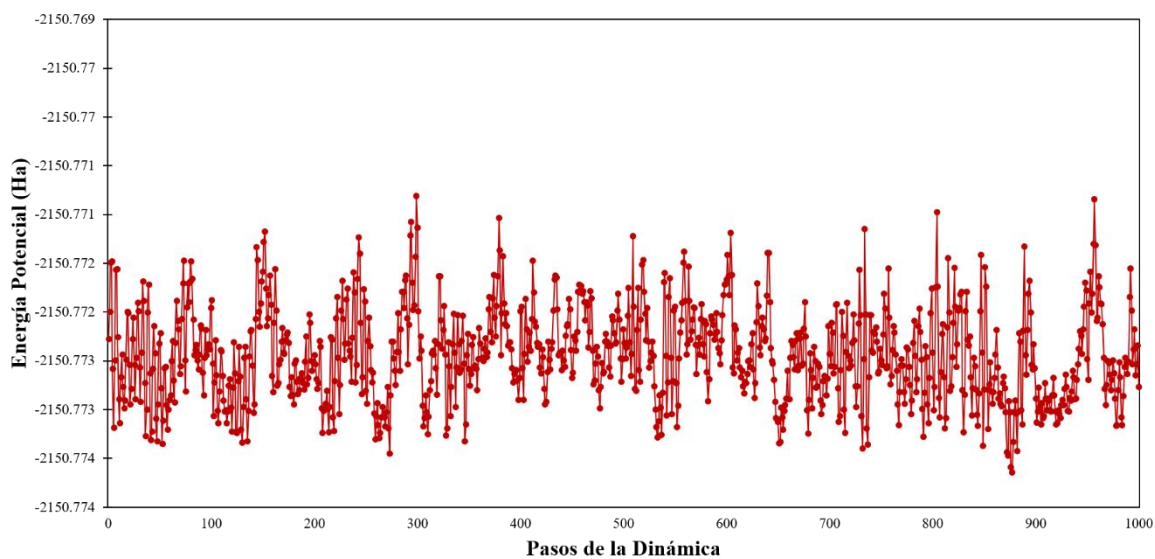


**Figura 6.57.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ -*erythro* con el ensamble microcanónico NVT.

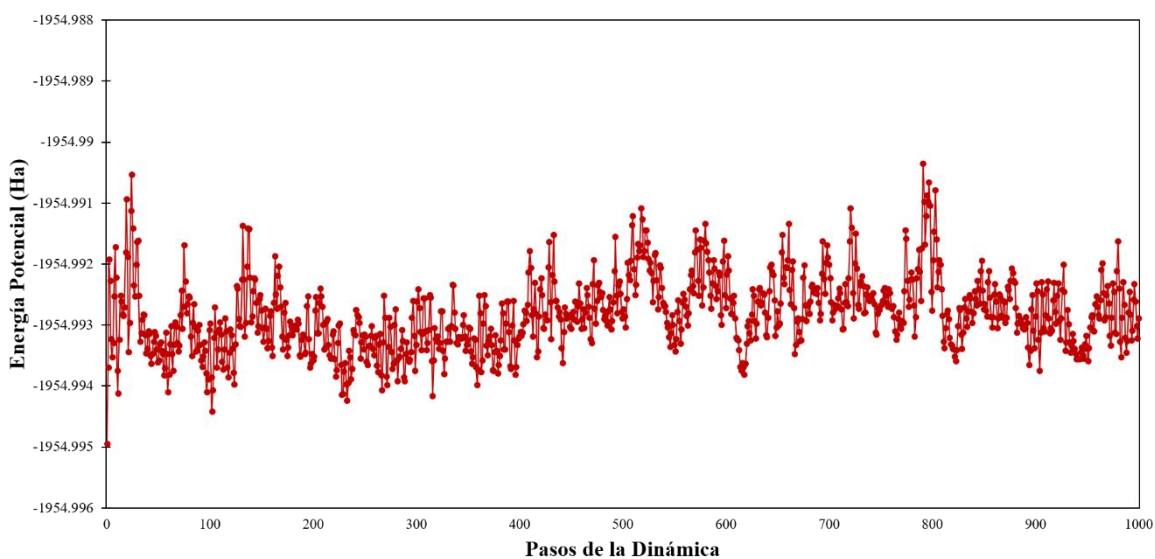


**Figura 6.58.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$ -*threo* con el ensamble microcanónico NVT.

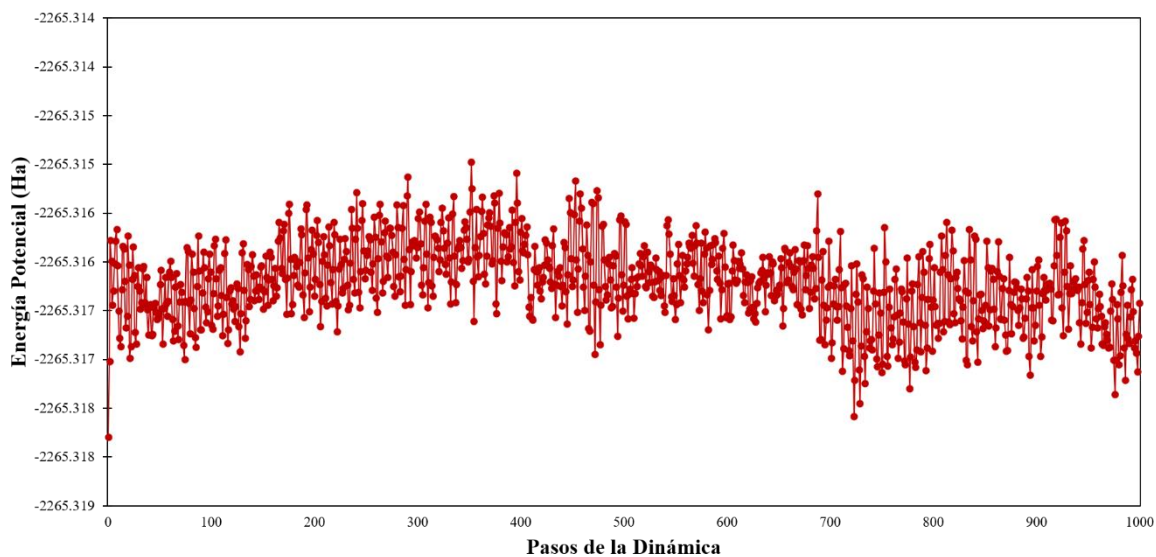




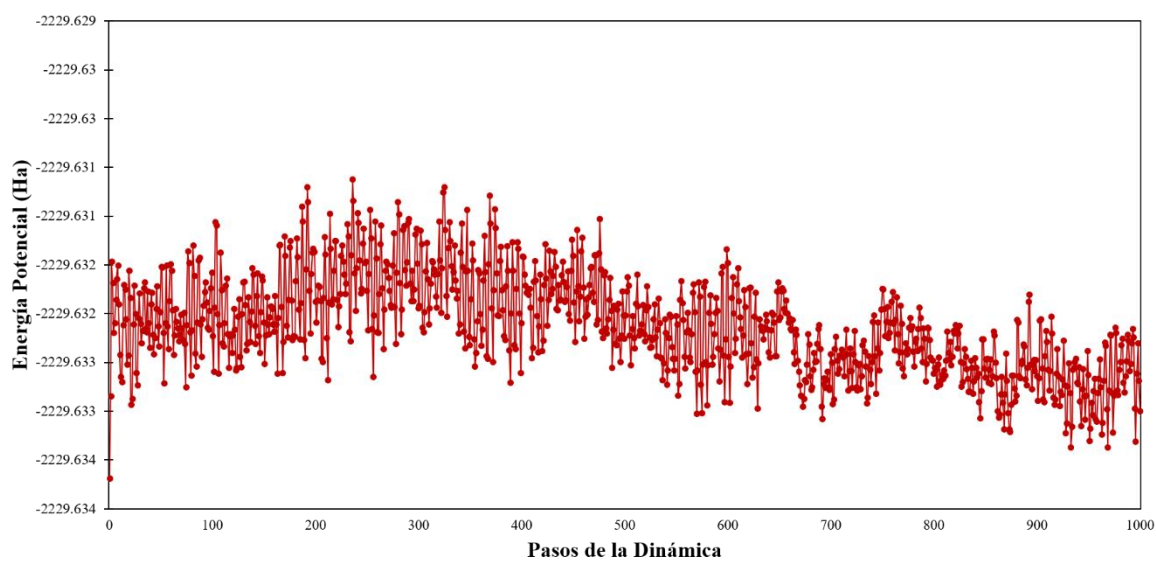
**Figura 6.59.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVT.



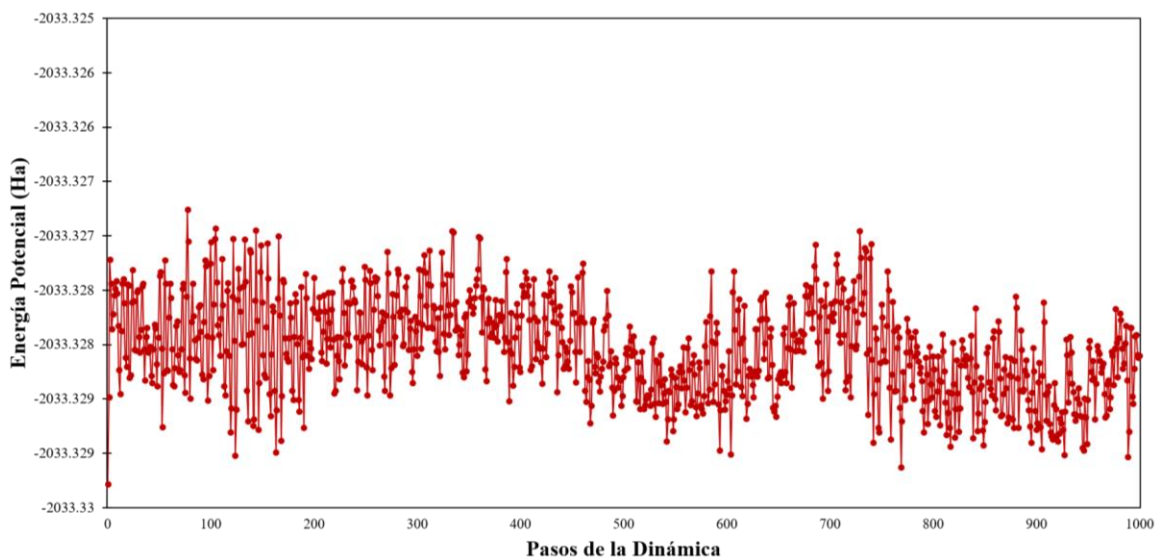
**Figura 6.60.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVT.



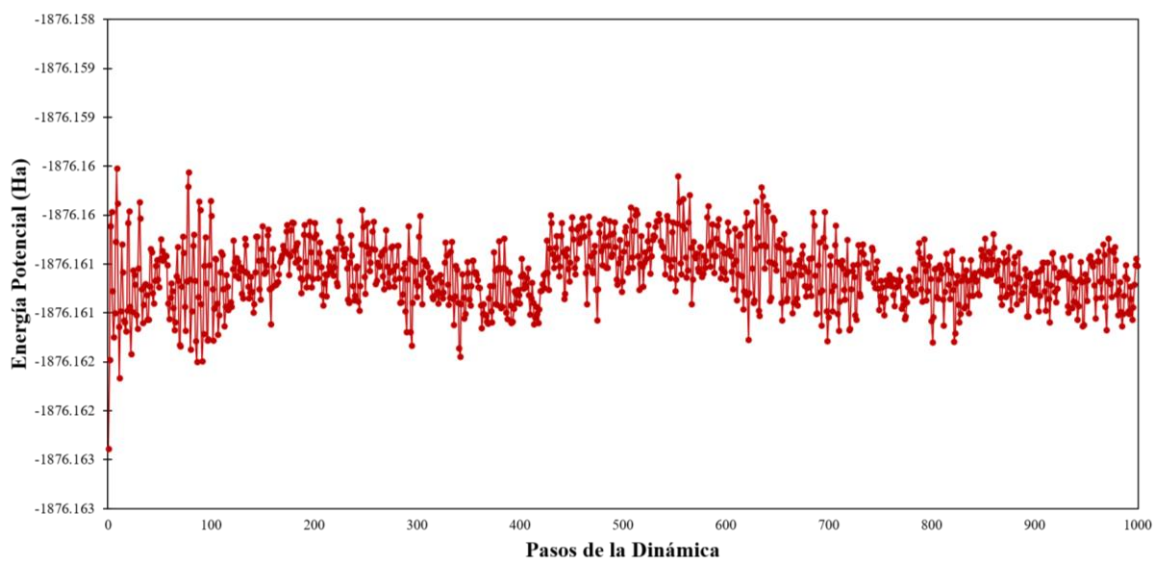
**Figura 6.61.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]\text{-erythro}$  con el ensamble microcanónico NVE.



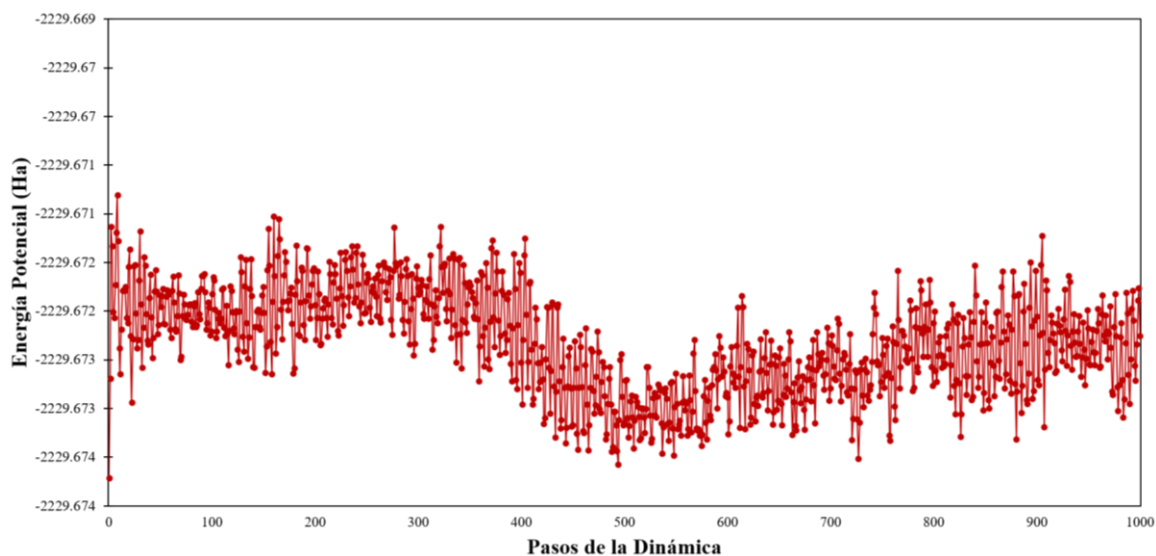
**Figura 6.62.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-erythro}$  con el ensamble microcanónico NVE.



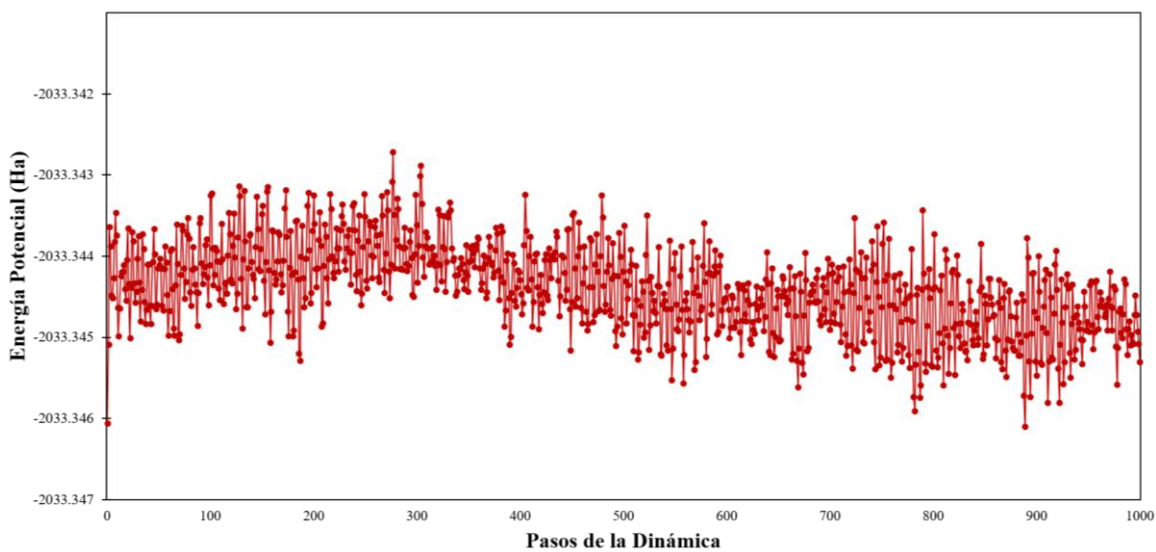
**Figura 6.63.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]-*erythro* con el ensamble microcanónico NVE.



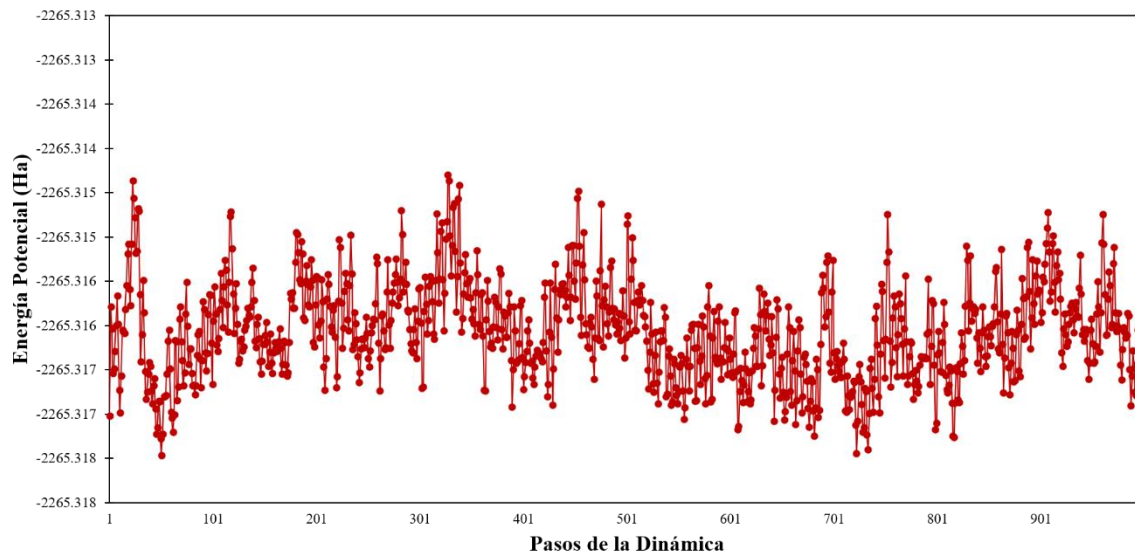
**Figura 6.64.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVE.



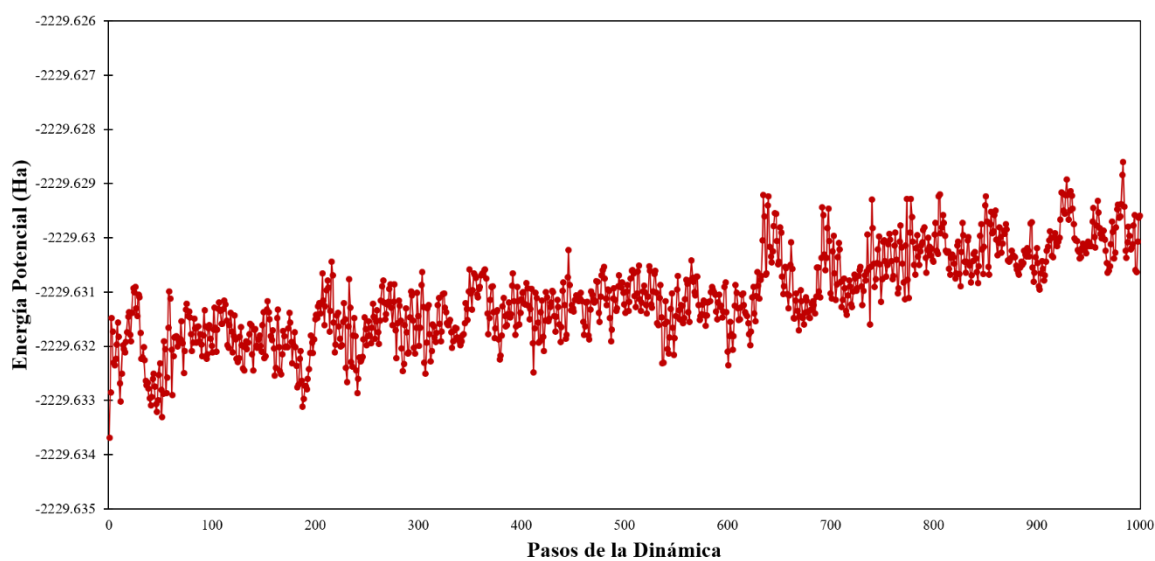
**Figura 6.65.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVE.



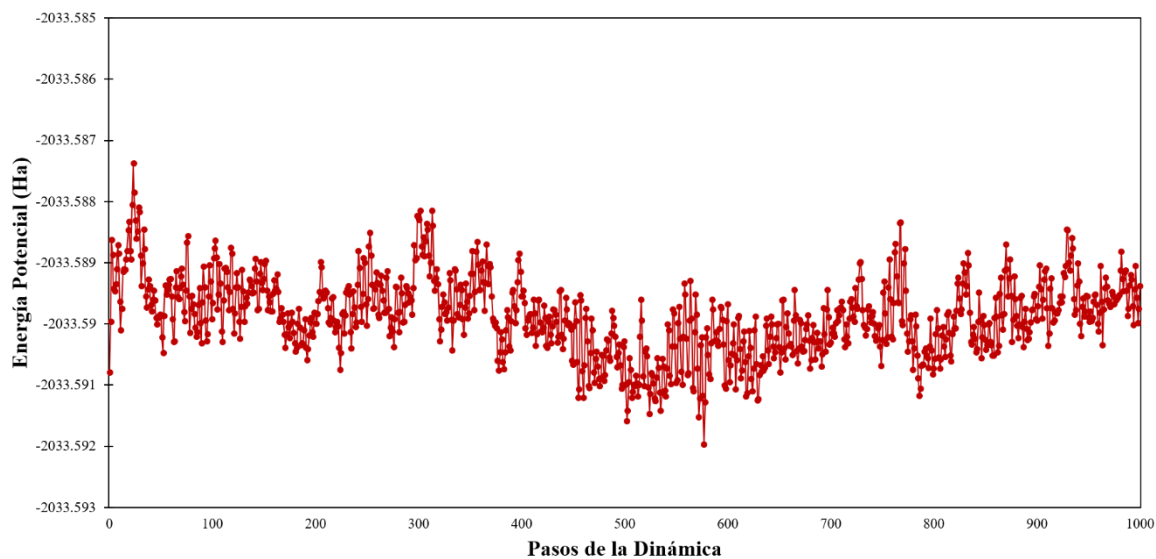
**Figura 6.66.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVE.



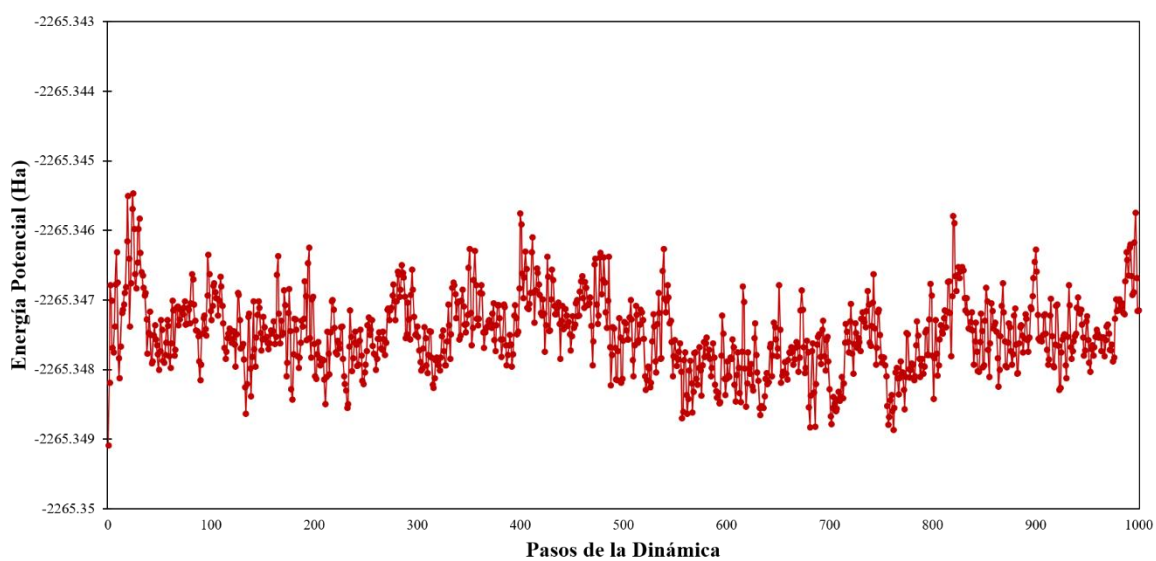
**Figura 6.67.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVT.



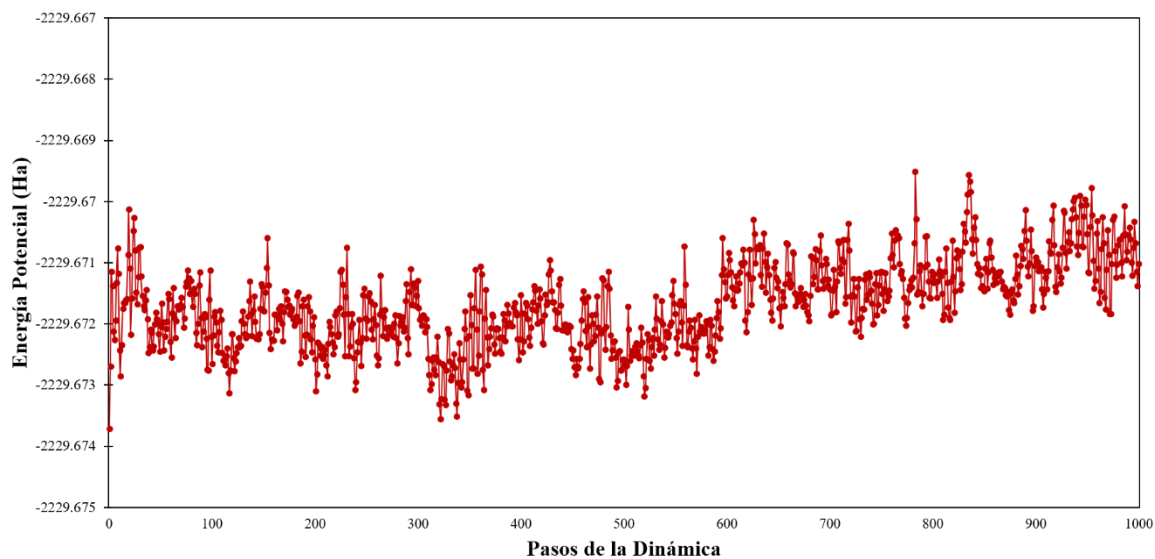
**Figura 6.68.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVT.



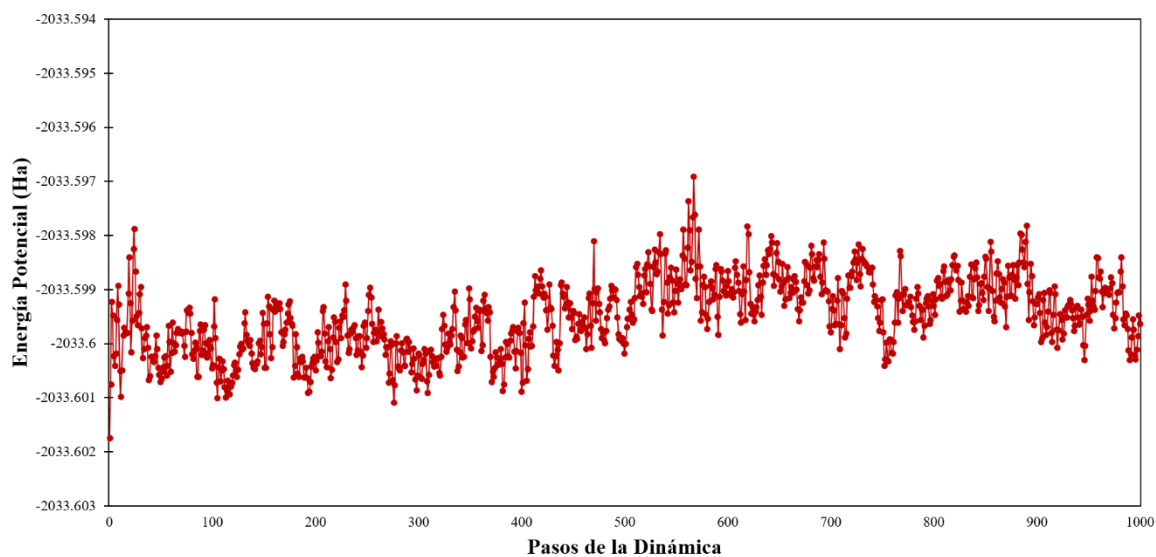
**Figura 6.68.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]-*erythro* con el ensamble microcanónico NVT.



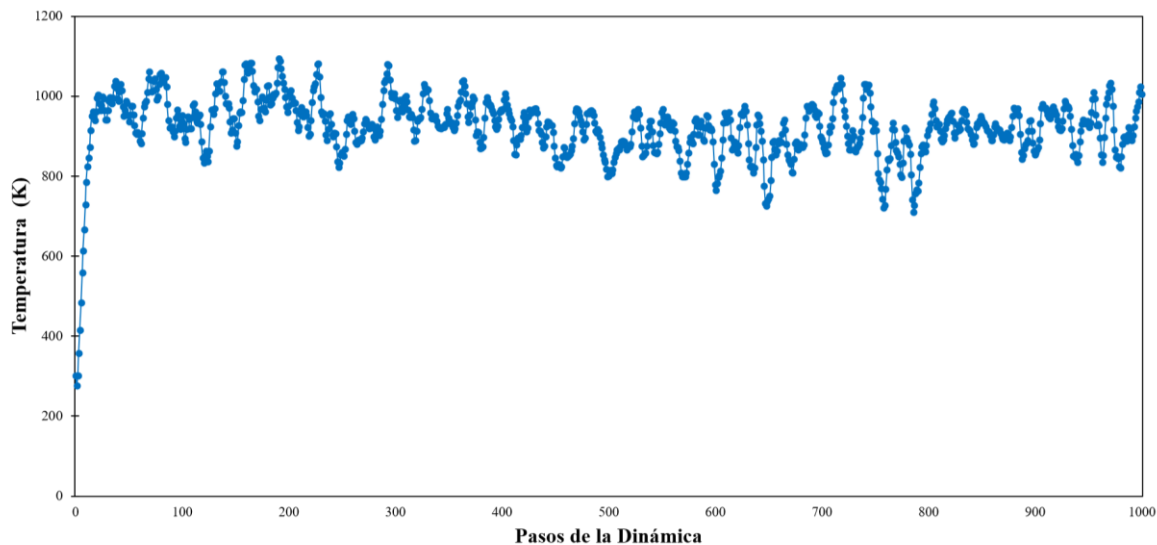
**Figura 6.70.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVT.



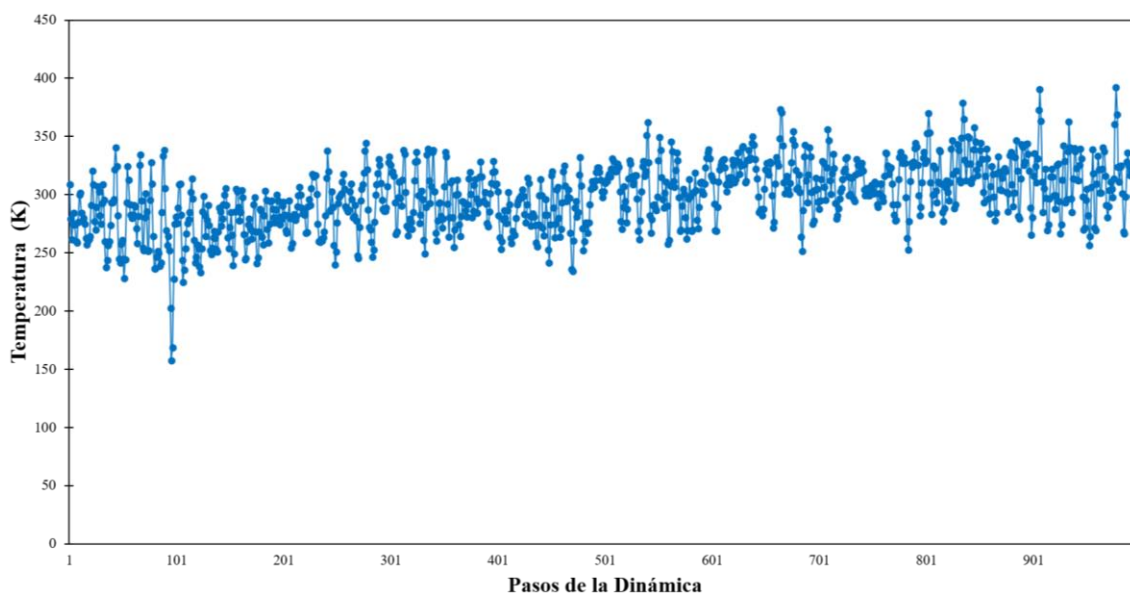
**Figura 6.71.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVT.



**Figura 6.72.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>]-*threo* con el ensamble microcanónico NVT.

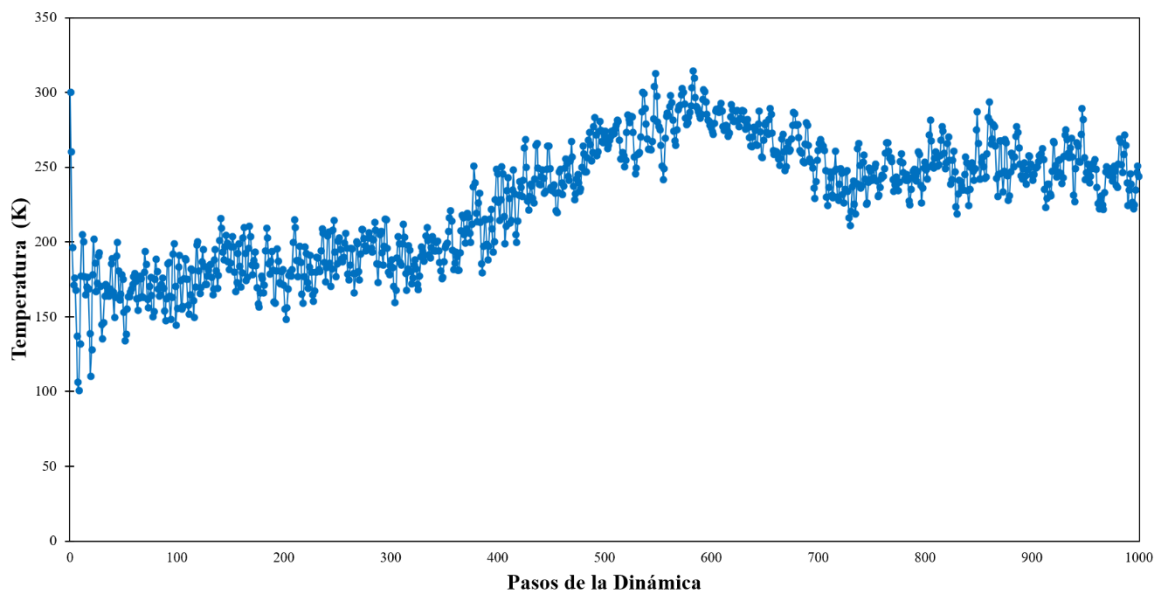


**Figura 6.73.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVE.

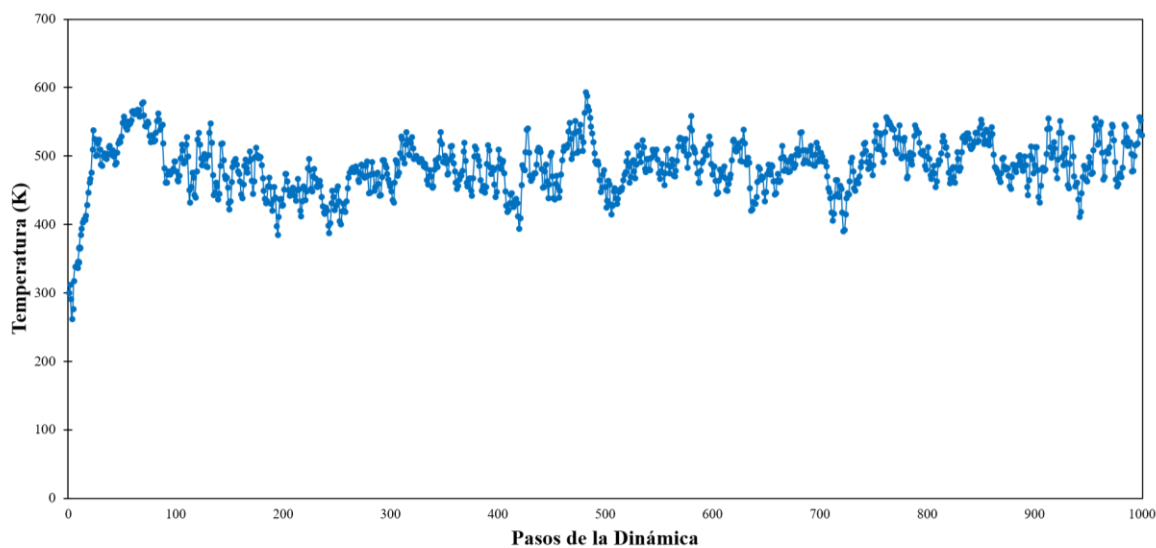


**Figura 6.74.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVE.

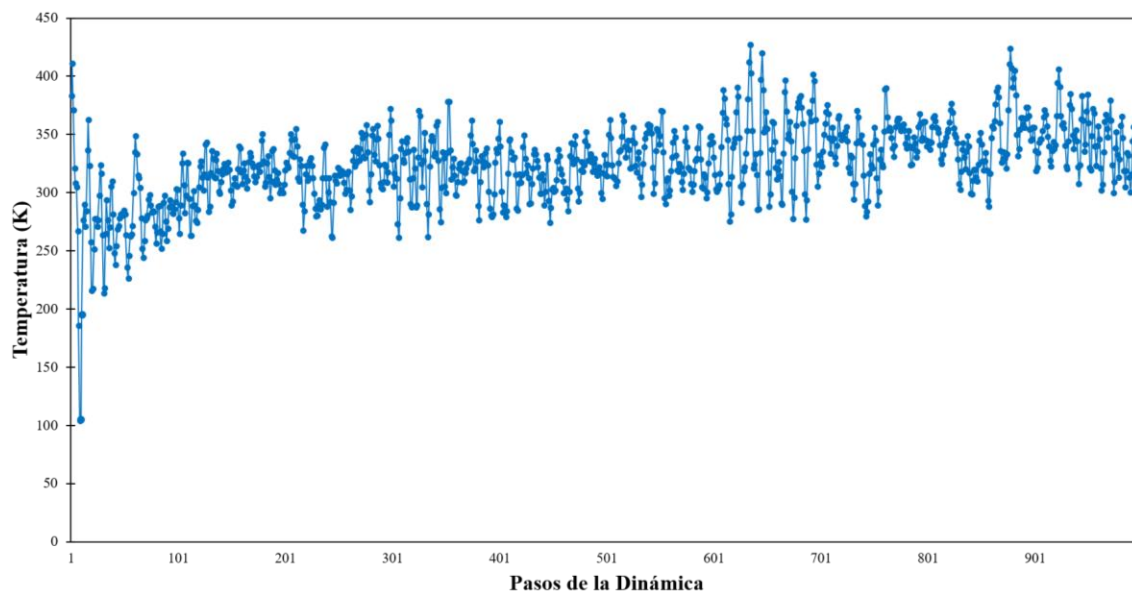




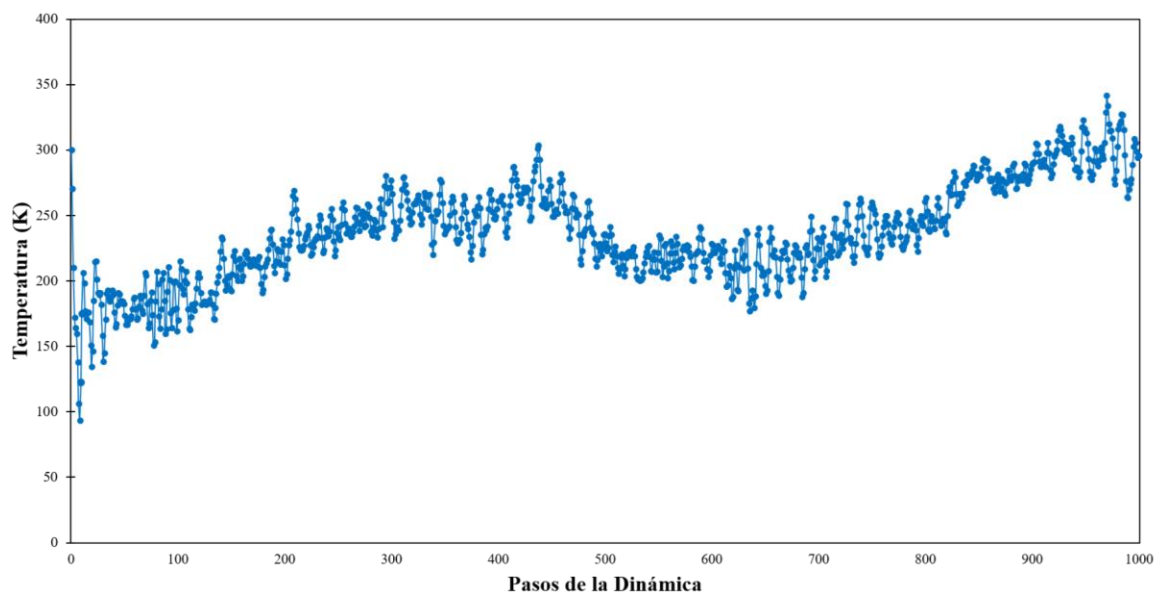
**Figura 6.75.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ -*erythro* con el ensamble microcanónico NVE.



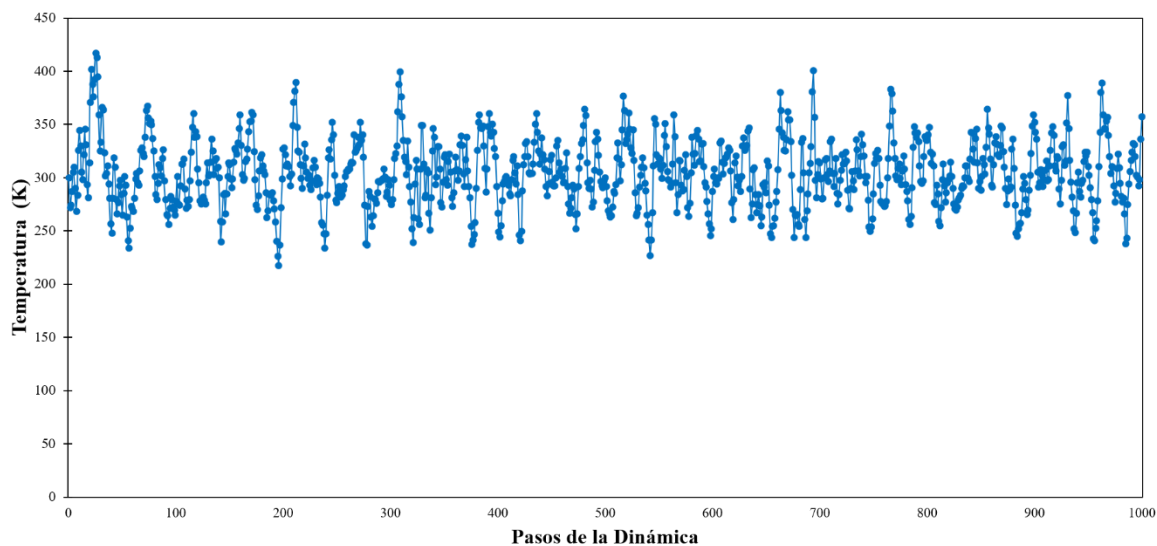
**Figura 6.76.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{Cl}^-]$ -*threo* con el ensamble microcanónico NVE.



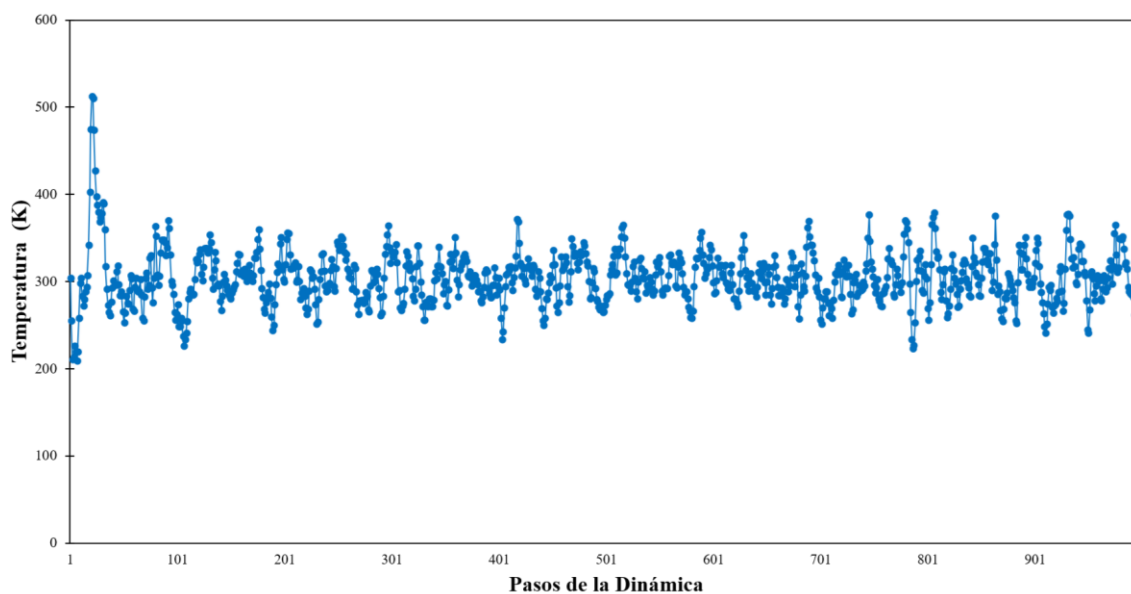
**Figura 6.77.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVE.



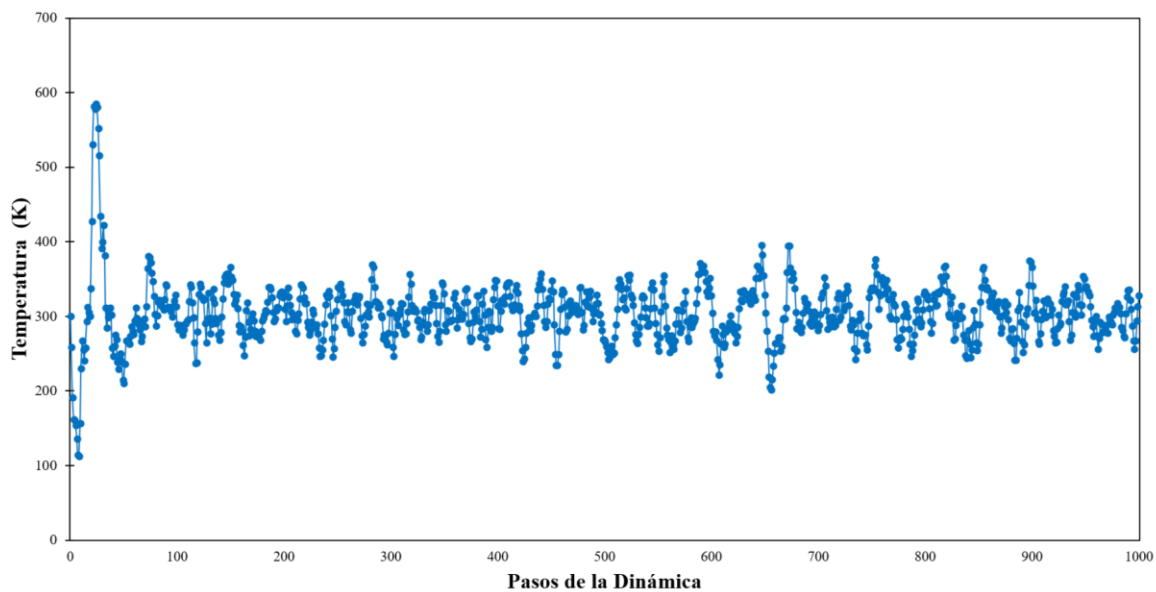
**Figura 6.78.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVE.



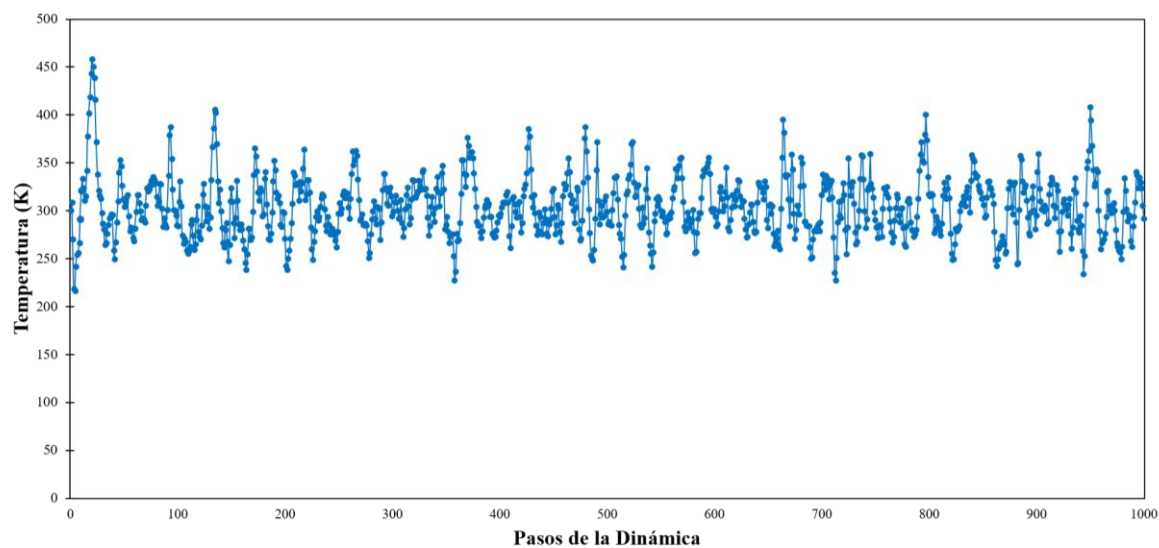
**Figura 6.79.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVT.



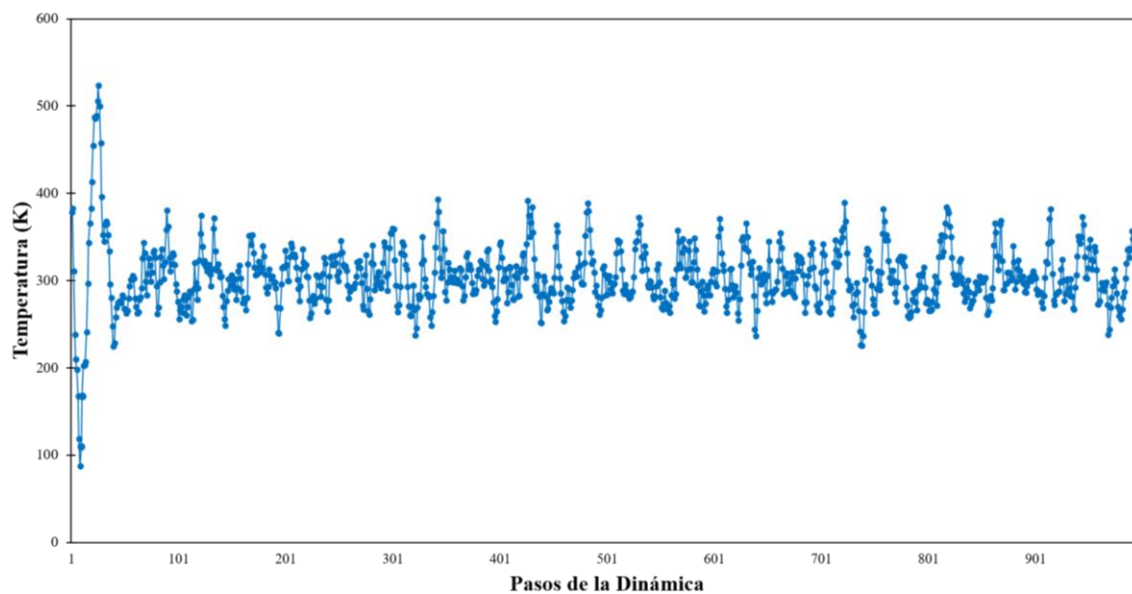
**Figura 6.80.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [EMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVT.



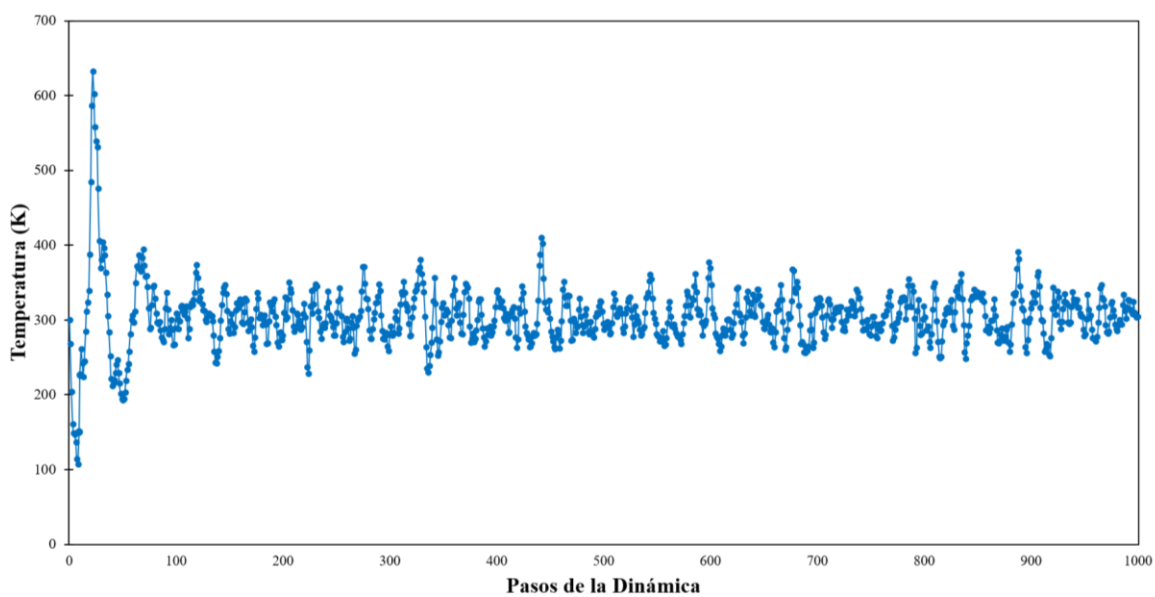
**Figura 6.81.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ -erythro con el ensamble microcanónico NVT.



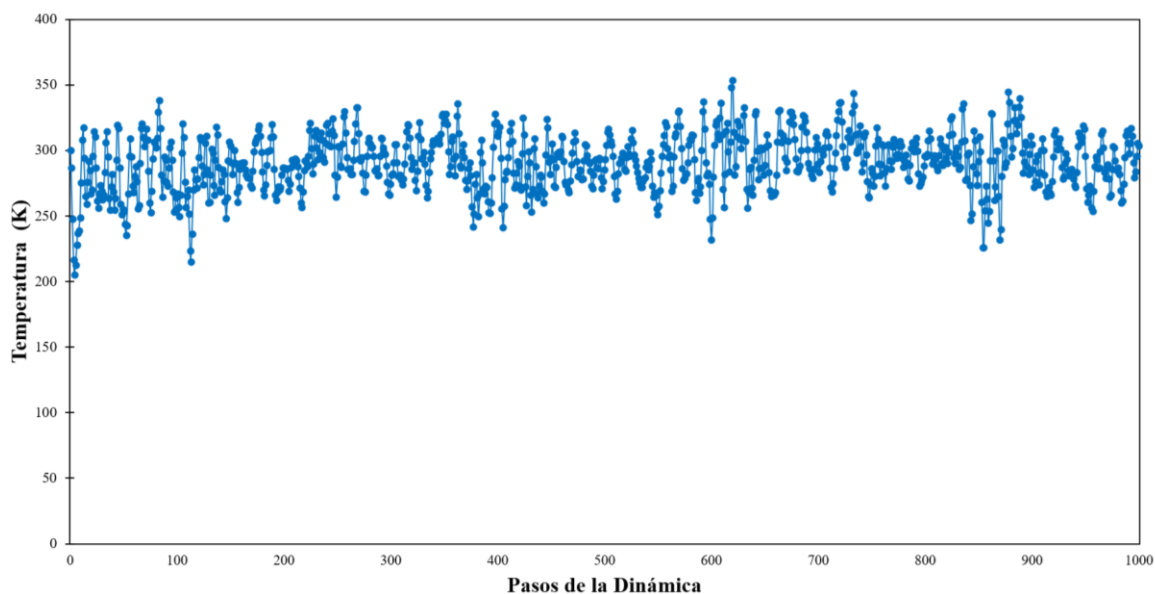
**Figura 6.82.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{Cl}^-]$ -threo con el ensamble microcanónico NVT.



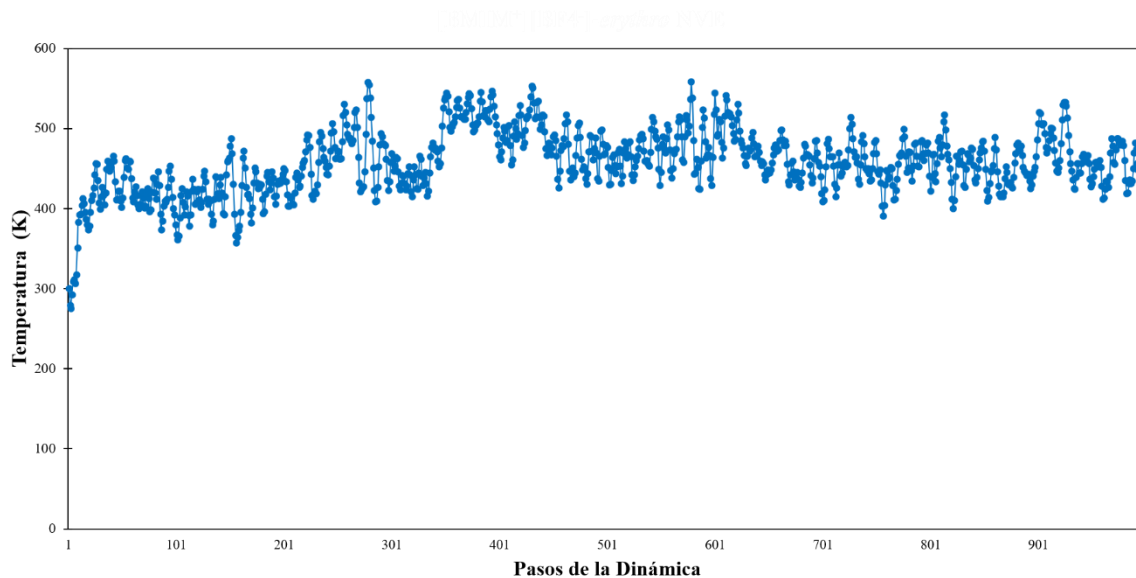
**Figura 6.83.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.



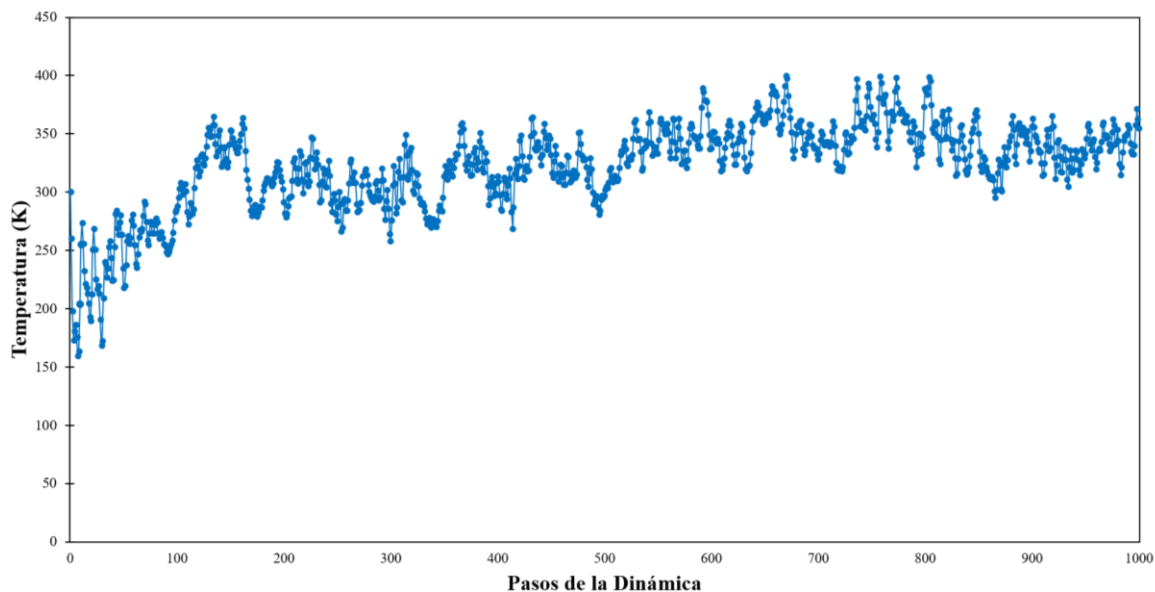
**Figura 6.84.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.



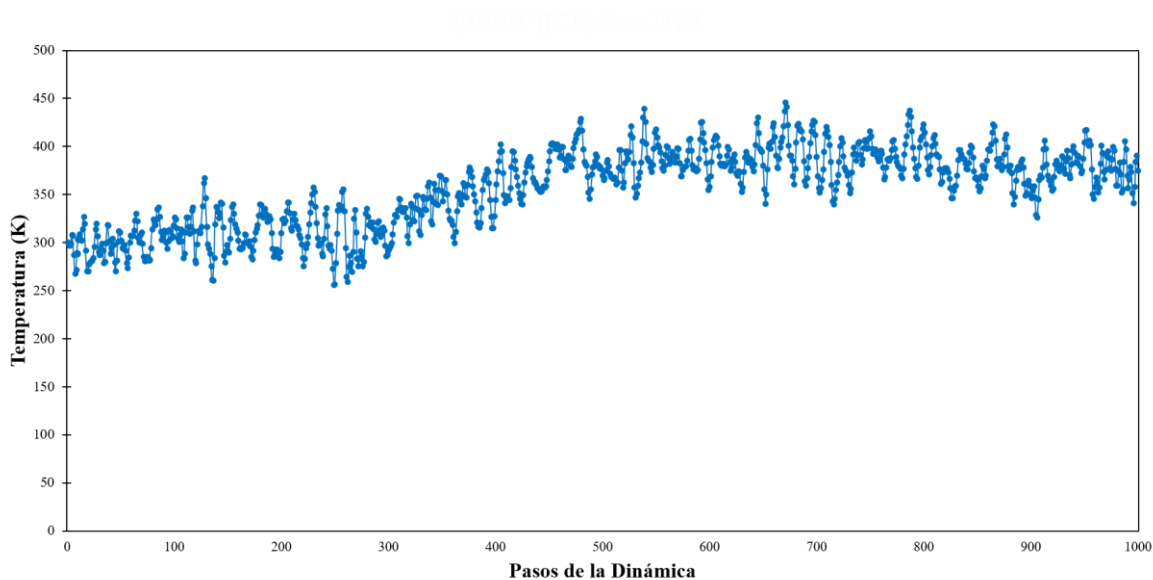
**Figura 6.85.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVE.



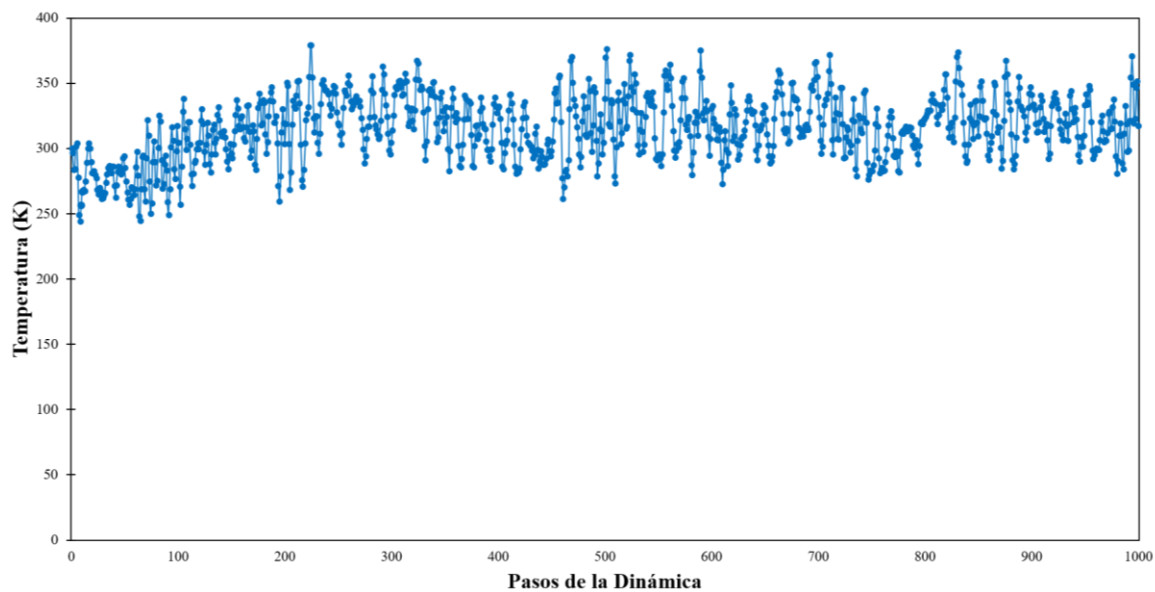
**Figura 6.86.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVE.



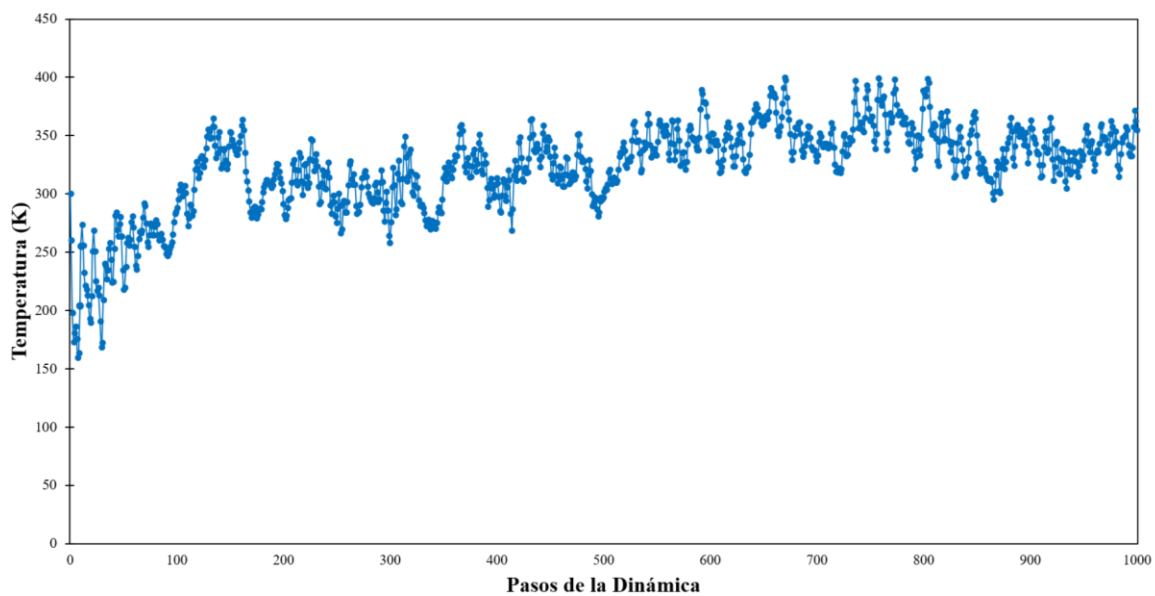
**Figura 6.87.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ -*erythro* con el ensamble microcanónico NVE.



**Figura 6.88.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$ -*threo* con el ensamble microcanónico NVE.

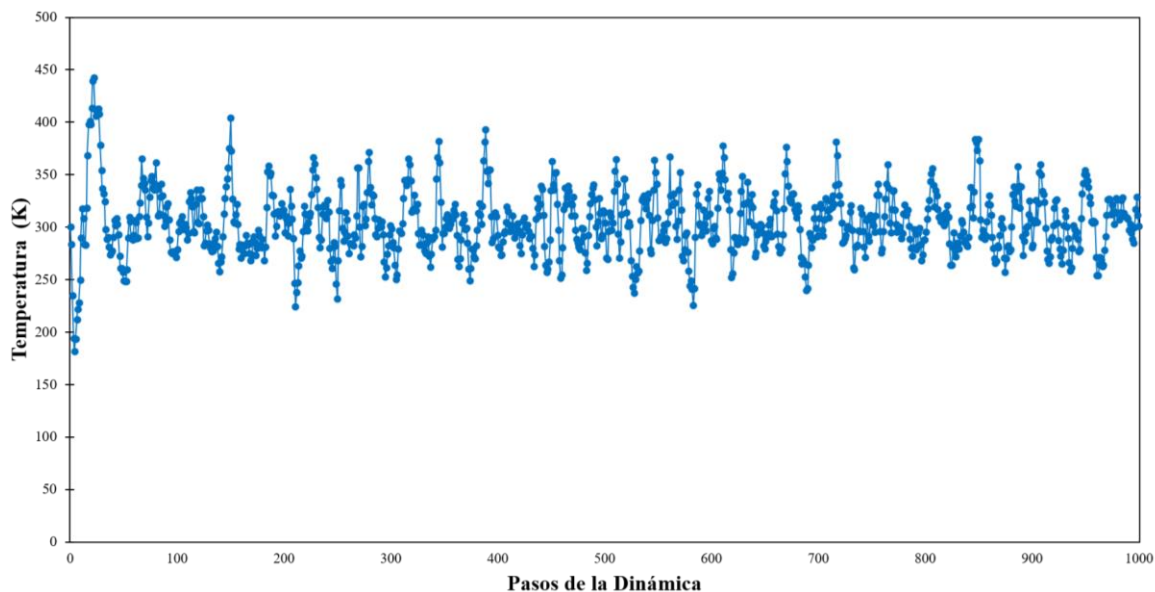


**Figura 6.89.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVE.

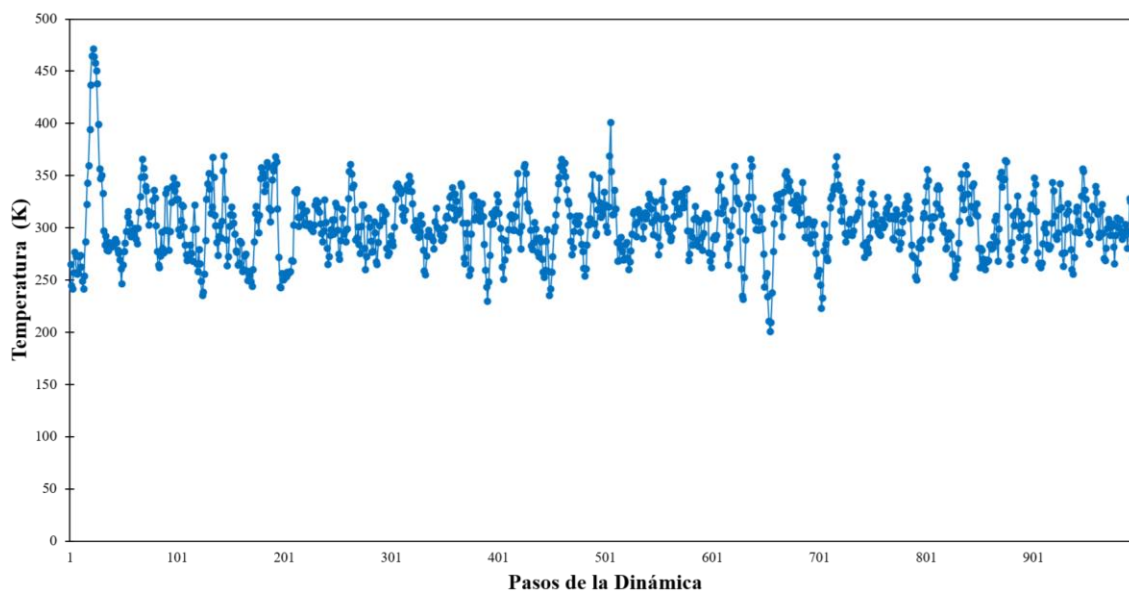


**Figura 6.90.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVE.

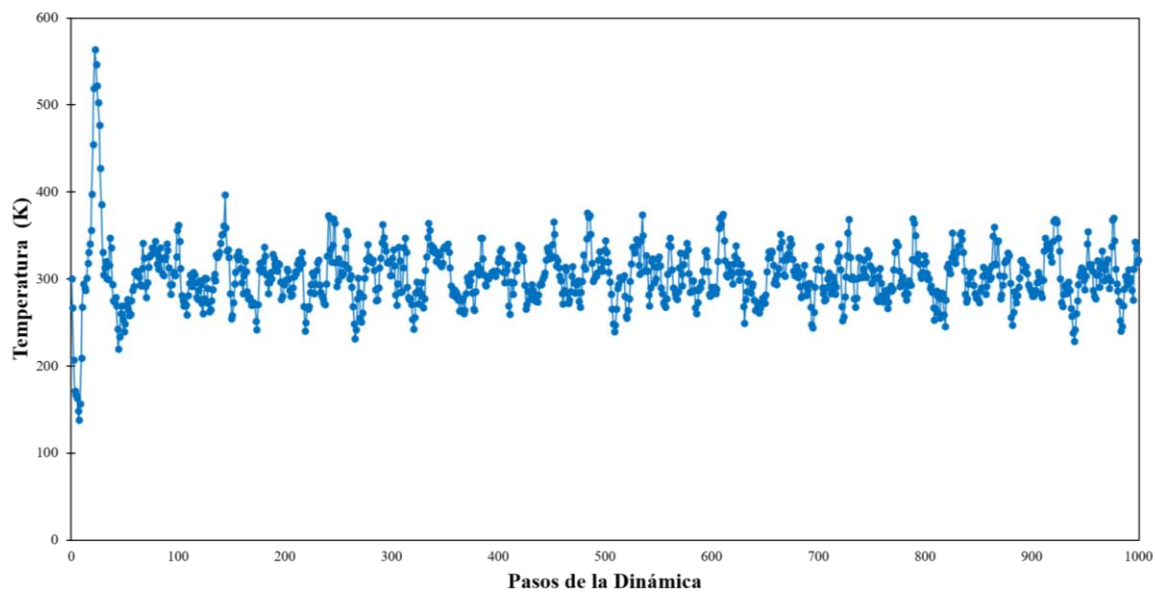




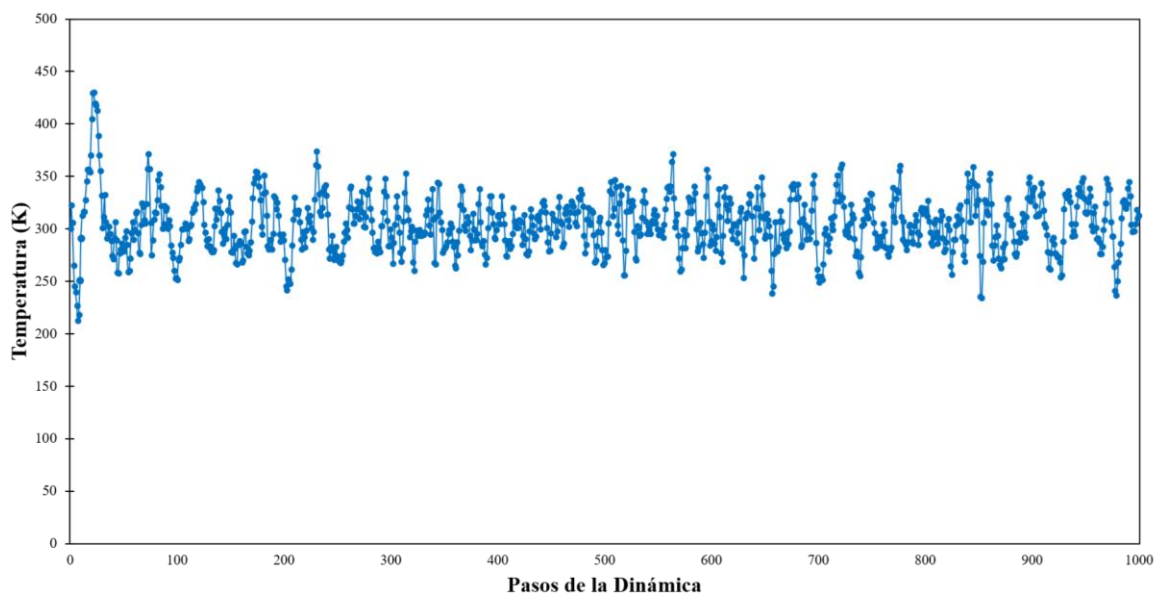
**Figura 6.91.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]\text{-erythro}$  con el ensamble microcanónico NVT.



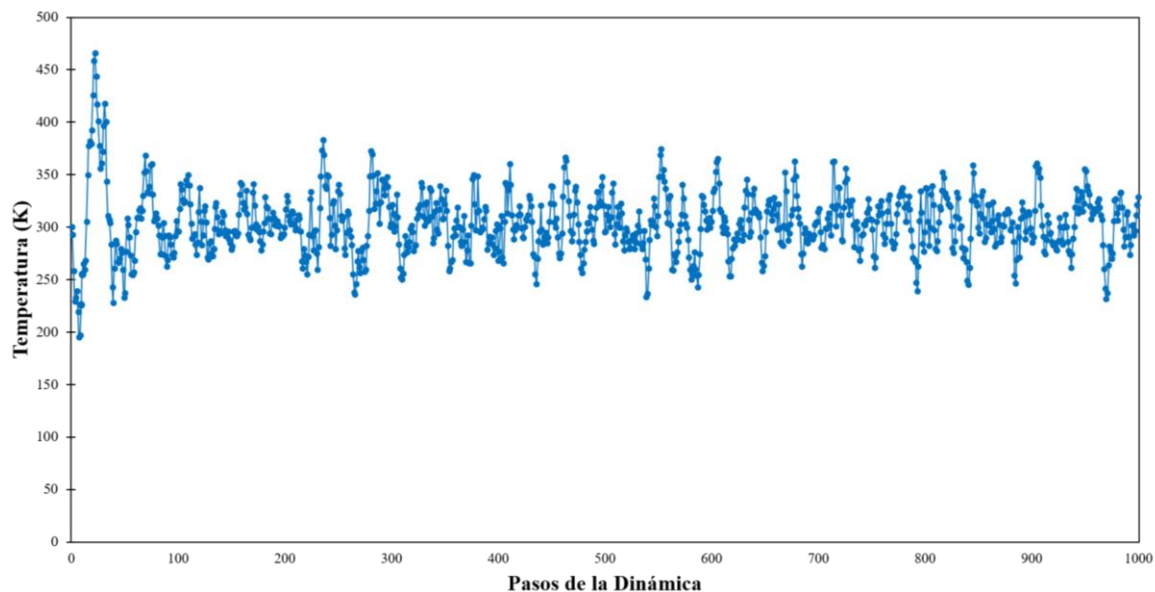
**Figura 6.92.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-erythro}$  con el ensamble microcanónico NVT.



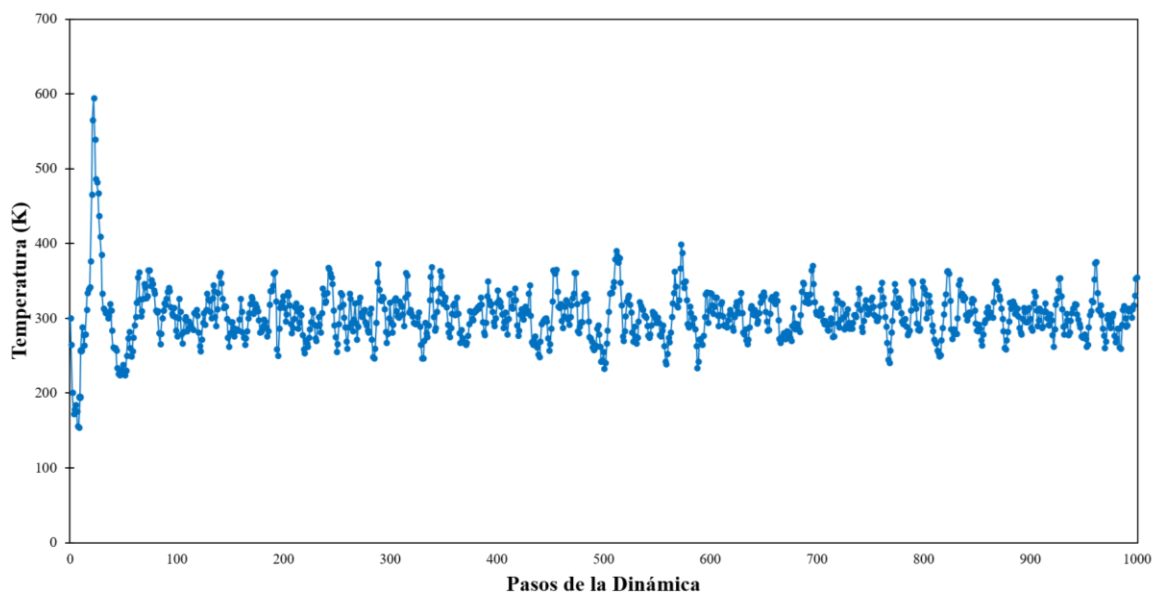
**Figura 6.93.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-erythro}$  con el ensamble microcanónico NVT.



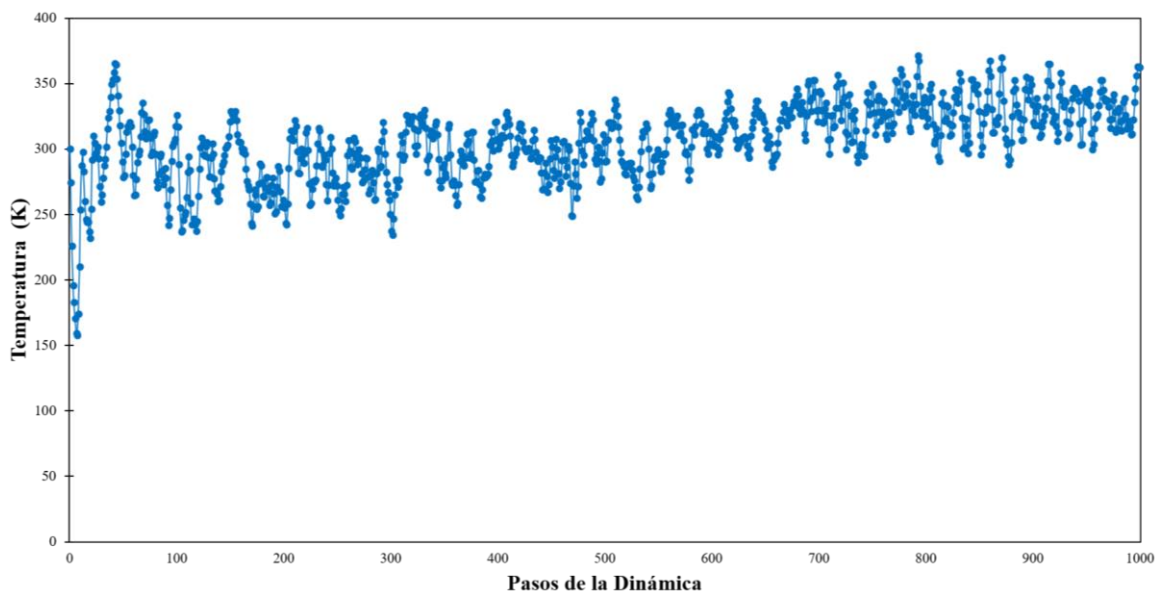
**Figura 6.94.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.



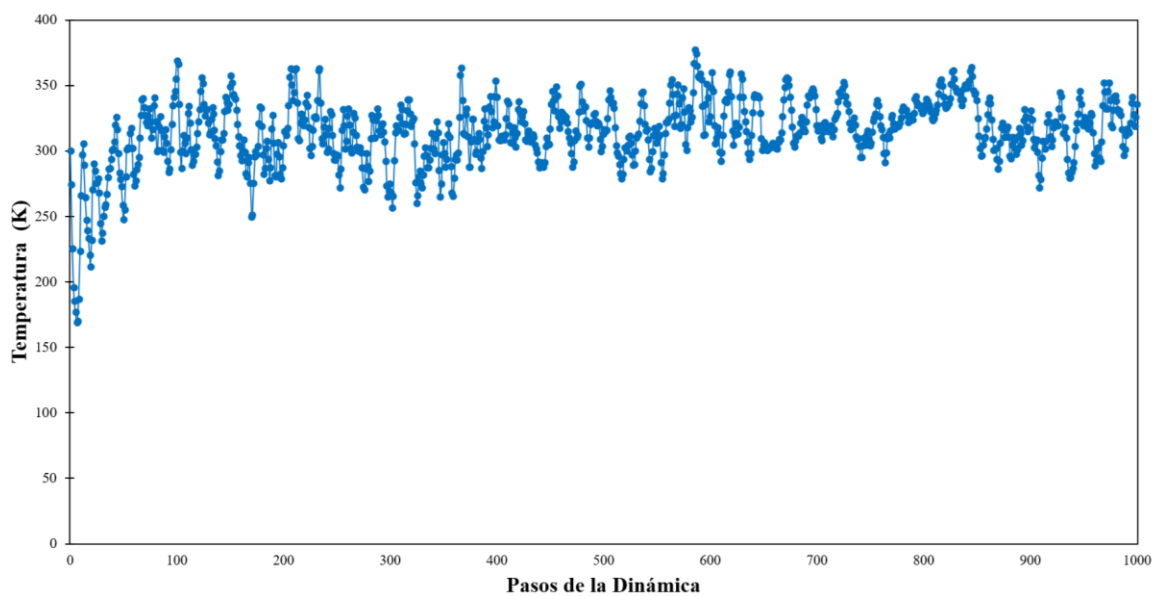
**Figura 6.95.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.



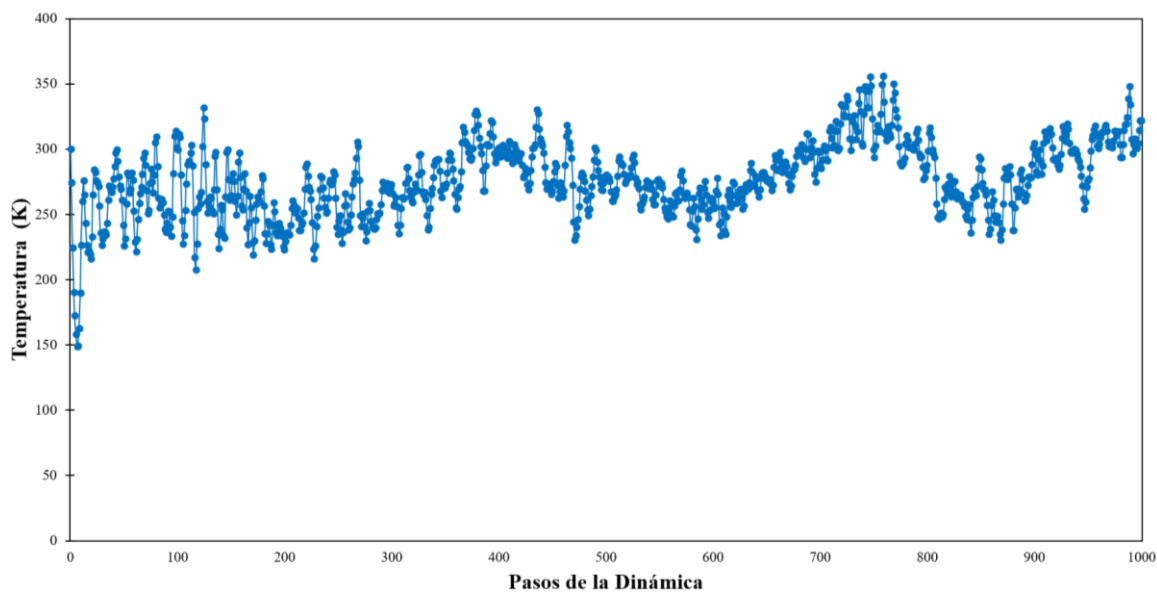
**Figura 6.96.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.



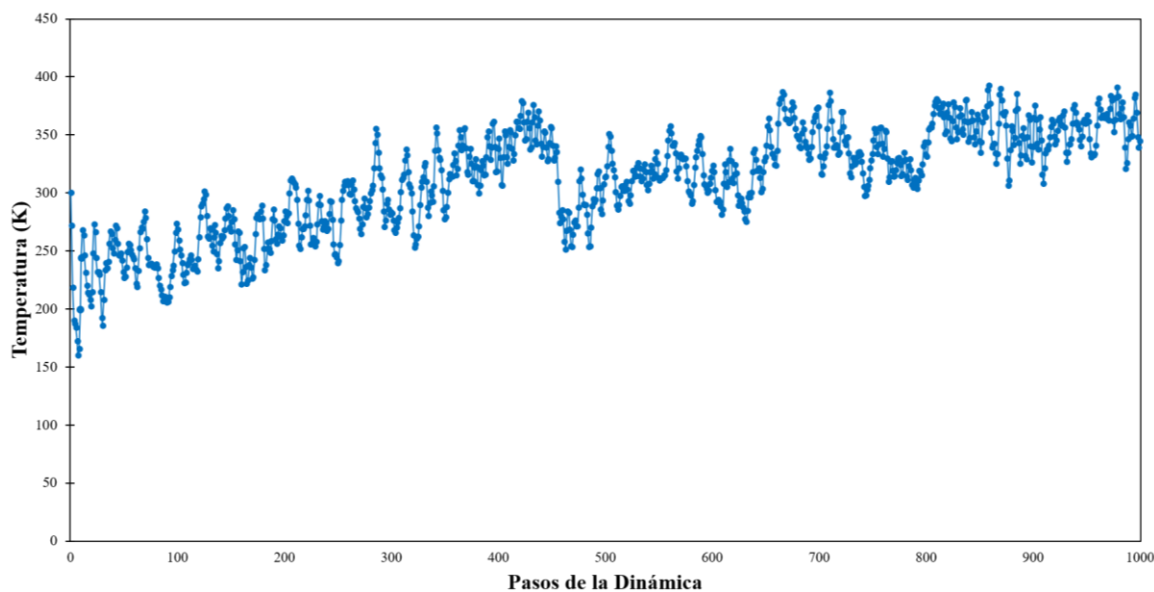
**Figura 6.97.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVE.



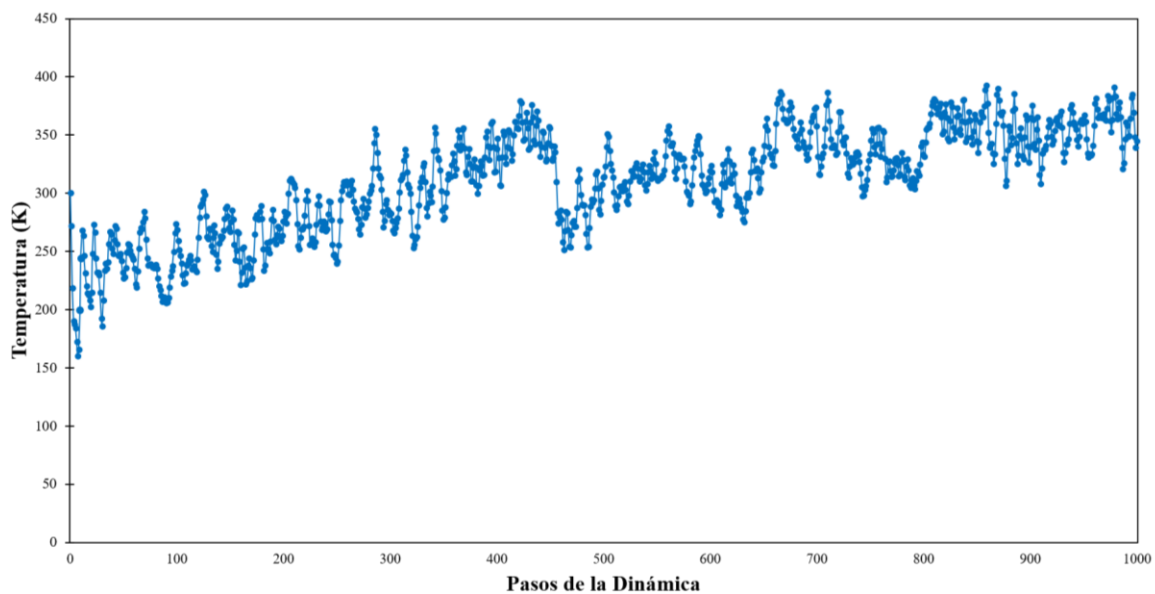
**Figura 6.98.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVE.



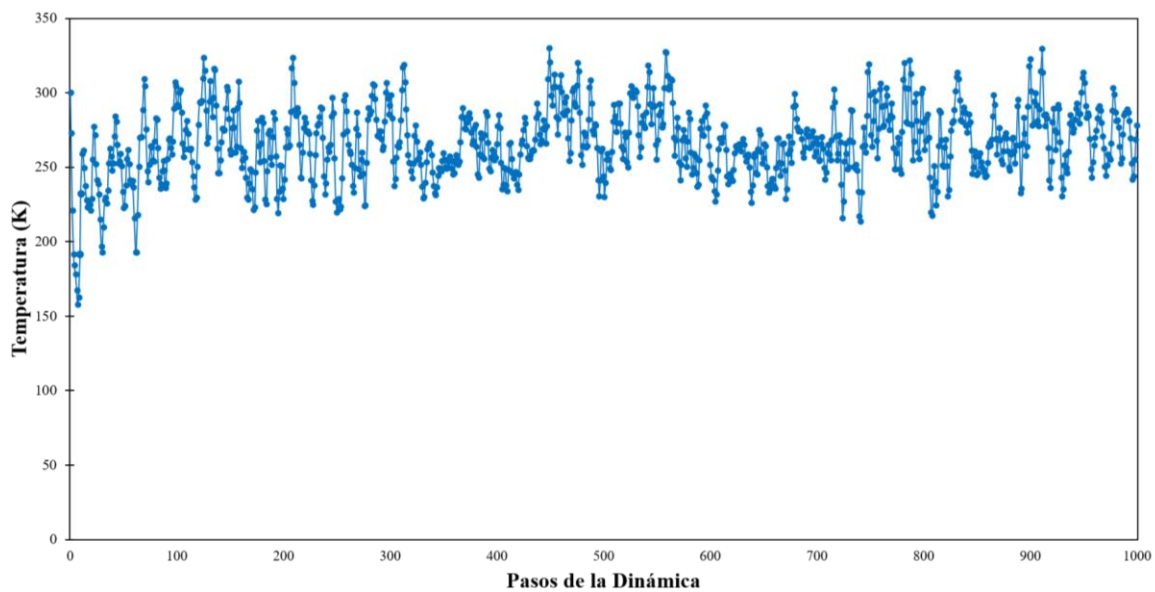
**Figura 6.99.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ -*erythro* con el ensamble microcanónico NVE.



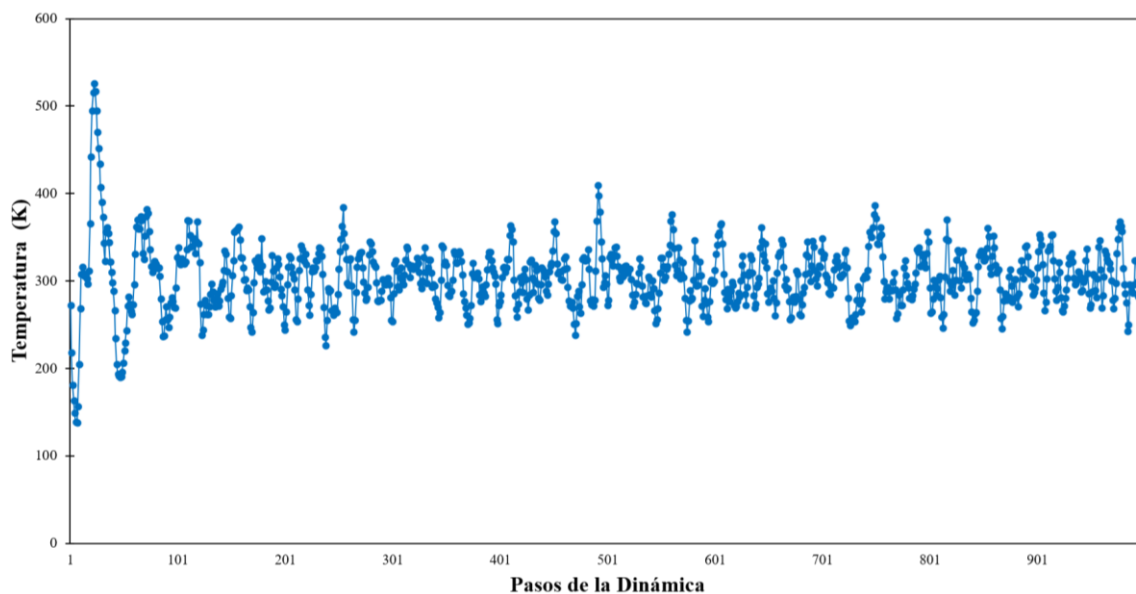
**Figura 6.100.** Energía potencial obtenida en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]$ -*threo* con el ensamble microcanónico NVE.



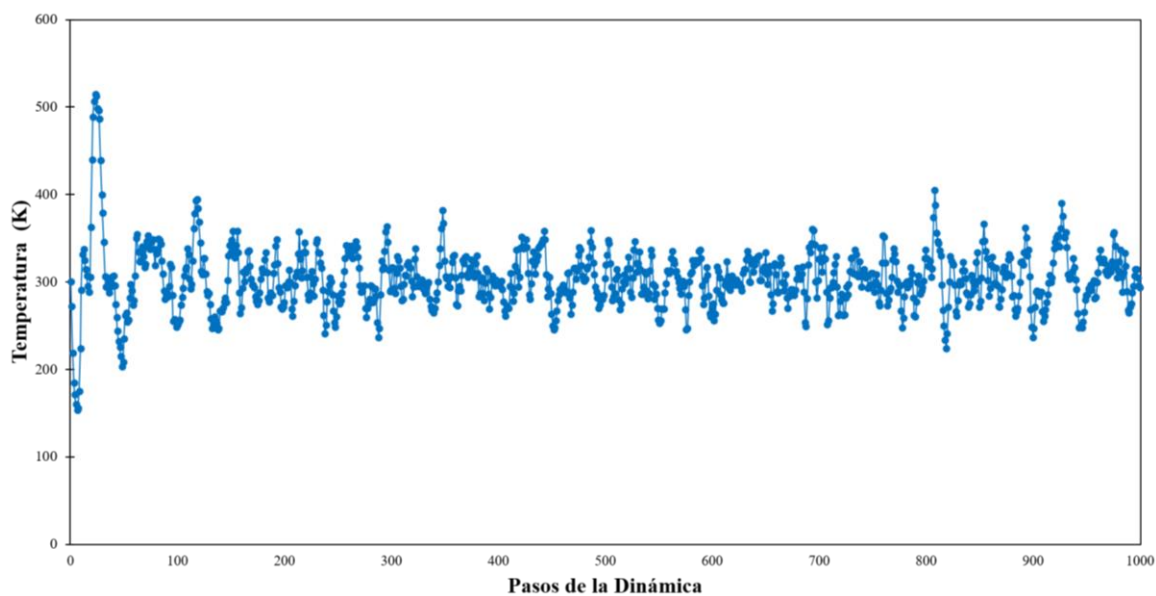
**Figura 6.101.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVE.



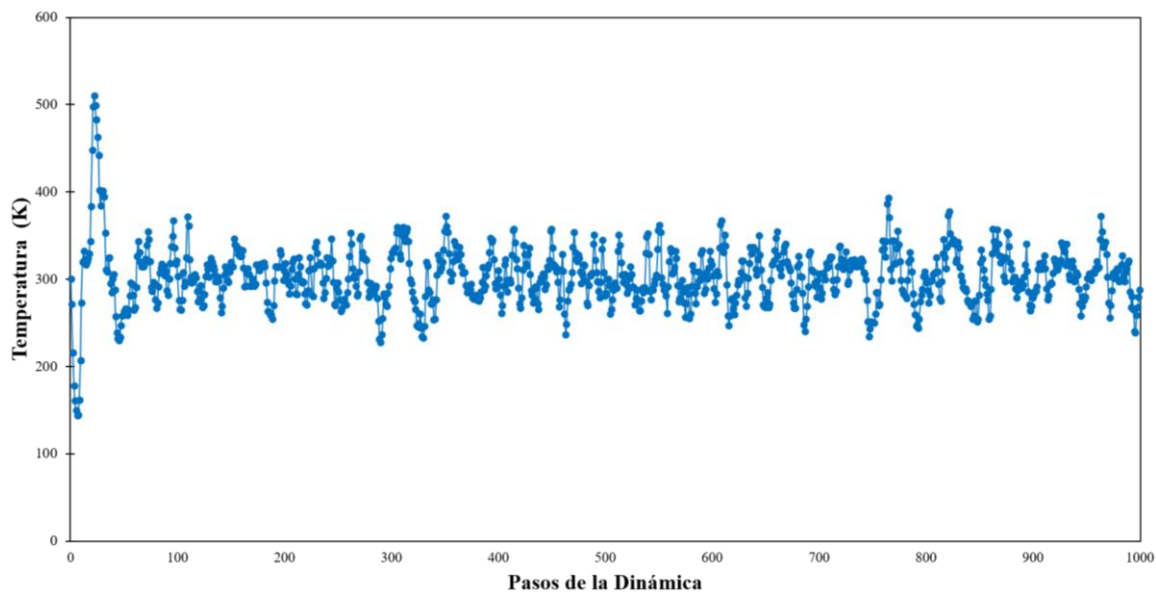
**Figura 6.102.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVE.



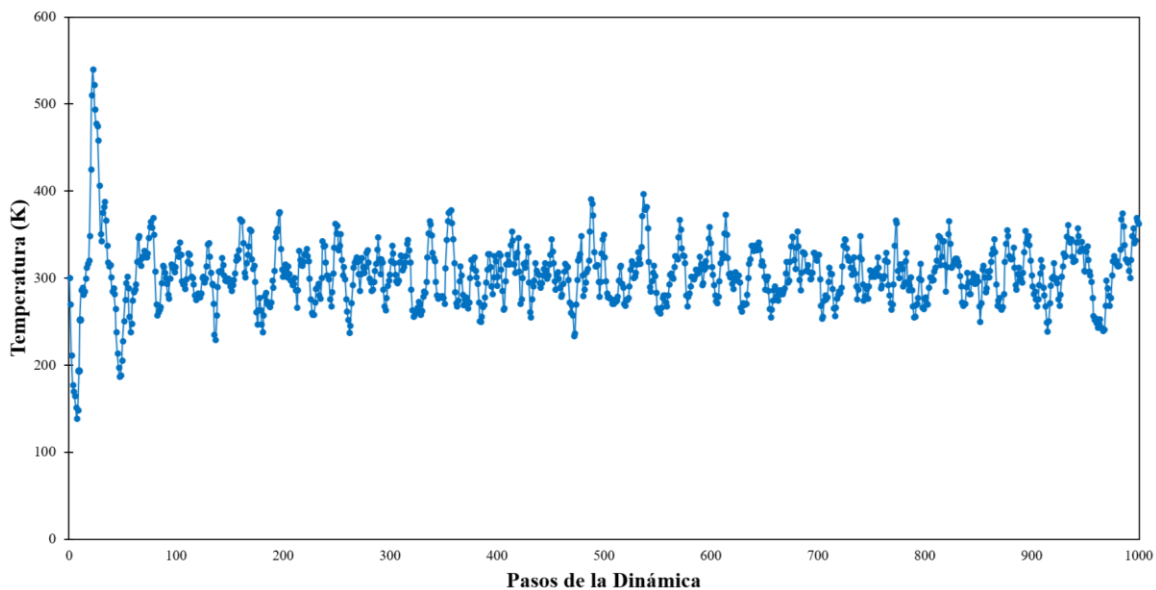
**Figura 6.103.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVT.



**Figura 6.104.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema [HMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-erythro con el ensamble microcanónico NVT.

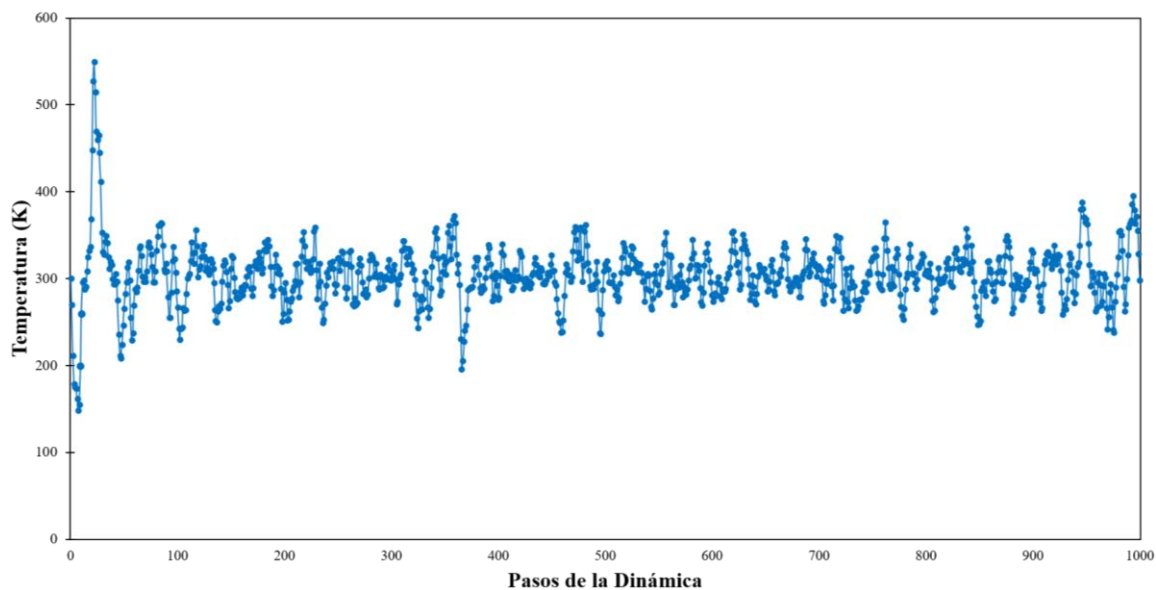


**Figura 6.105.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-erythro}$  con el ensamble microcanónico NVT.

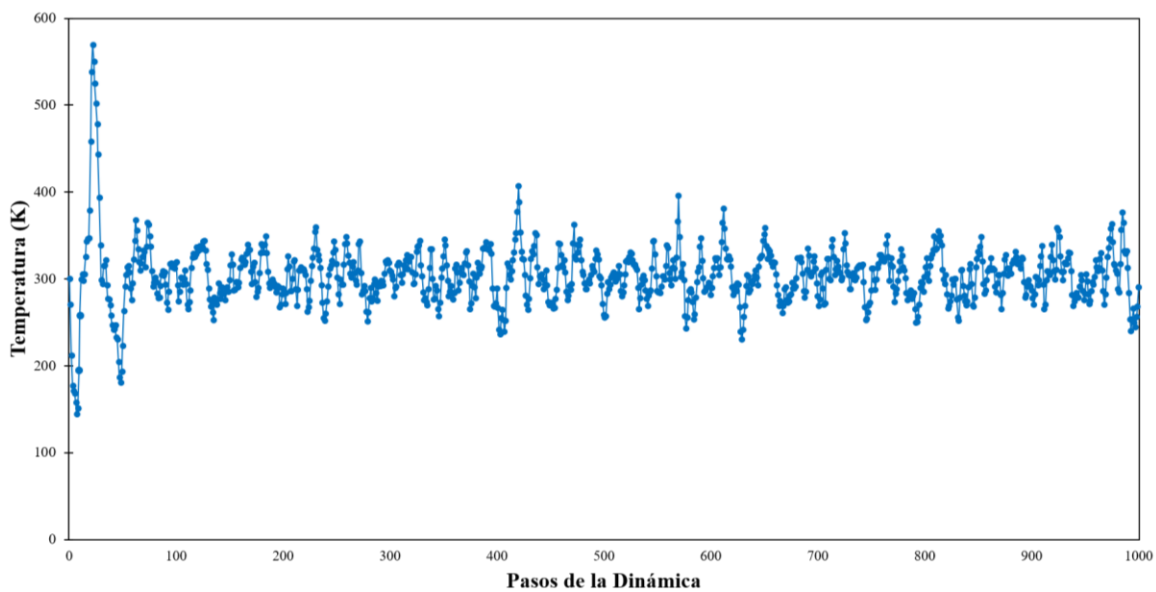


**Figura 6.106.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.





**Figura 6.107.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{BF}_4^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.



**Figura 6.108.** Variación de temperatura, en K, en la DMBO de 1000 pasos para el sistema  $[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]\text{-threo}$  con el ensamble microcanónico NVT.

## VII. BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Z. Fang y J. Richard L. Smith, *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*, 6a ed. Singapur: Springer, 2016.
- [2] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerijs, y B. M. Weckhuysen, “The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals”, *Chem. Rev.*, vol. 110, núm. 6, pp. 3552–3599, 2010.
- [3] R. Rinaldi y F. Schüth, “Design of solid catalysts for the conversion of biomass”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, pp. 610–626, 2009.
- [4] J. E. Holladay, J. J. Bozell, J. F. White, y D. J. Johnson, “Top Value-Added Chemicals from Biomass-Volumen II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin.” United States of America: U.S. Department of Energy, 2007.
- [5] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, y T. Zhang, “Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels”, *Chem. Rev.*, vol. 115, núm. 21, pp. 11559–11624, 2015.
- [6] S. Jia, B. J. Cox, X. Guo, Z. C. Zhang, y J. G. Ekerdt, “Cleaving the  $\beta$ -O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-H-3-methylimidazolium chloride: An optional strategy for the degradation of lignin”, *ChemSusChem*, vol. 3, núm. 9, pp. 1078–1084, 2010.
- [7] J. Gierer, “Chemistry of delignification. I. General concept and reactions during pulping”, *Wood Sci. Technol.*, vol. 19, núm. 4, pp. 289–312, 1985.
- [8] J. Gierer, “The Chemistry of Delignification - A General Concept - Part II”, *Holzforschung*, vol. 36, núm. 2, pp. 55–64, 1982.
- [9] A. Pinkert, K. Marsh, P. Shusheng, y M. P. Staiger, “Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose”, *Chem. Rev.*, vol. 109, pp. 6712–6728, 2019.
- [10] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, y D. Morvan, “Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 373, núm. 1–2, pp. 1–56, 2010.
- [11] Z. Zhang, J. Song, y B. Han, “Catalytic Transformation of Lignocellulose into Chemicals and Fuel Products in Ionic Liquids”, *Chem. Rev.*, vol. 117, núm. 10, pp. 6834–6880, 2017.

- [12] S. Jia, B. J. Cox, X. Guo, Z. C. Zhang, y J. G. Ekerdt, “Hydrolytic cleavage of  $\beta$ -O-4 ether bonds of lignin model compounds in an ionic liquid with metal chlorides”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, núm. 2, pp. 849–855, 2011.
- [13] B. J. Cox, S. Jia, Z. C. Zhang, y J. G. Ekerdt, “Catalytic degradation of lignin model compounds in acidic imidazolium based ionic liquids: Hammett acidity and anion effects”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, núm. 4, pp. 426–431, 2011.
- [14] S. Jia, B. J. Cox, X. Guo, Z. C. Zhang, y J. G. Ekerdt, “Decomposition of a phenolic lignin model compound over organic N-bases in an ionic liquid”, *Holzforschung*, vol. 64, núm. 5, pp. 577–580, 2010.
- [15] J. Ma y D. Dougherty, “The cation- $\pi$  interaction”, *Chem. Rev.*, vol. 97, pp. 1301–1324, 1997.
- [16] O. Takahashi, K. Yamasaki, Y. Kohno, K. Ueda, H. Suezawa, y M. Nishio, “The origin of the generalized anomeric effect: possibility of CH/n and CH/ $\pi$  hydrogen bonds”, *Carbohydr. Res.*, vol. 344, pp. 1225–1129, 2009.
- [17] D. L. Sills y J. M. Gossett, “Using FTIR to Predict Saccharification From Enzymatic Hydrolysis of Alkali-Pretreated Biomasses”, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 109, núm. 2, pp. 353–362, 2012.
- [18] F. Xu, J. Sun, R. Sun, P. Fowler, y M. S. Baird, “Comparative study of organosolv lignins from wheat straw”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 23, pp. 180–193, 2006.
- [19] S. Kubo y J. F. Kadla, “Hydrogen Bonding in Lignin: A Fourier Transform Infrared Model Compound Study”, *Biomacromolecules*, vol. 6, pp. 2815–2821, 2005.
- [20] G. W. Huber y A. Corma, “Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, núm. 38, pp. 7184–7201, 2007.
- [21] P. C. A. Bruijninx y B. M. Weckhuysen, “Shale gas revolution: An opportunity for the production of biobased chemicals?”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, núm. 46, pp. 11980–11987, 2013.
- [22] R. Parthasarathi, R. A. Romero, A. Redondo, y S. Gnanakaran, “Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, núm. 20, pp. 2660–2666, 2011.
- [23] J. C. Hicks, “Advances in C-O bond transformations in lignin-derived compounds for biofuels production”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, núm. 18, pp. 2280–2287, 2011.

- [24] D. Glas *et al.*, “Lignin solubility in non-imidazolium ionic liquids”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 90, núm. 10, pp. 1821–1826, 2015.
- [25] X. Creary, E. D. Willis, y M. Gagnon, “Carbocation-forming reactions in ionic liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, núm. 51, pp. 18114–18120, 2005.
- [26] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, y E. Min, “Ionic liquids: Applications in catalysis”, *Catal. Today*, vol. 74, núm. 1–2, pp. 157–189, 2002.
- [27] D. A. Fort, R. C. Remsing, R. P. Swatloski, P. Moyna, G. Moyna, y R. D. Rogers, “Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride”, *Green Chem.*, vol. 9, núm. 1, pp. 63–69, 2007.
- [28] A. Casas, M. Oliet, M. V. Alonso, y F. Rodríguez, “Dissolution of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* woods in ionic liquids under microwave radiation: Lignin regeneration and characterization”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 97, pp. 115–122, 2012.
- [29] B. G. Janesko, “Modeling interactions between lignocellulose and ionic liquids using DFT-D”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, núm. 23, pp. 11393–11401, 2011.
- [30] J. B. Huang, S. Bin Wu, H. Cheng, M. Lei, J. J. Liang, y H. Tong, “Theoretical study of bond dissociation energies for lignin model compounds”, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 43, núm. 4, pp. 429–436, 2015.
- [31] C. Agache y V. I. Popa, “Ab initio studies on the molecular conformation of lignin model compounds I. Conformational preferences of the phenolic hydroxyl and methoxy groups in guaiacol”, *Monatshefte fur Chemie*, vol. 137, núm. 1, pp. 55–68, 2006.
- [32] K. M. Gupta y J. Jiang, “Cellulose dissolution and regeneration in ionic liquids: A computational perspective”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 121, pp. 180–189, 2015.
- [33] “SENER, Balance Nacional de Energía”, 2015.
- [34] “World Energy Council”. World Energy Resources: Bioenergy, 2013.
- [35] J. M. Islas Samperio, “Prospectiva del uso de la bioenergía en México”, en *Cambio Climático. El Caso de México*, 2007.
- [36] Congreso de la Union, “Ley De Promoción Y Desarrollo De Los Bioenergéticos”, *Diario Oficial de la Federación*. 2008.
- [37] D. A., “Biomass Feedstocks”, en *Biofuels*, Londres: Springer, 2009, pp. 45–85.
- [38] S. J.L y S. F., “Renewables 2014: Global Status Report - Key Findings”, *Renewable Global Status Report 15, Rue de Milan France*. pp. 1–13, 2014.

- [39] J. S. Tumuluru, S. Sokhansanj, C. T. Wright, R. D. Boardman, y N. A. Yancey, “A review on biomass classification and composition, co-firing issues and pretreatment methods”, *Am. Soc. Agric. Biol. Eng. Annu. Int. Meet. 2011, ASABE 2011*, vol. 3, núm. March, pp. 2053–2083, 2011.
- [40] T. E. Amidon y S. Liu, “Water-based woody biorefinery”, *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, núm. 5, pp. 542–550, 2009.
- [41] J. Huang y C. He, “Pyrolysis mechanism of  $\alpha$ -O-4 linkage lignin dimer: A theoretical study”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 655–664, 2015.
- [42] M. Lauberts *et al.*, “Fractionation of technical lignin with ionic liquids as a method for improving purity and antioxidant activity”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 512–520, 2017.
- [43] H. C., D. D., y S. J., *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, CRC Press. 2010.
- [44] K. V. Ponnusamy, D. D. Nguyen, J. S. S. Dharmaraja, B. J. Rajesh, S. R. G. C. S. Woong, y G. Kumar, “A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential”, *Bioresour. Technol.*, vol. 271, pp. 462–472, 2019.
- [45] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, y B. M. Weckhuysen, “The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals”, *Chem. Rev.*, vol. 110, núm. 6, pp. 3552–3599, 2010.
- [46] X. Wang y R. Rinaldi, “Solvent Effects on the Hydrogenolysis of Diphenyl Ether with Raney Nickel and their Implications for the Conversion of Lignin”, *ChemSusChem*, vol. 5, pp. 1455–1466, 2012.
- [47] A. J. Ragauskas *et al.*, “Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery”, *Science (80-. )*, vol. 344, núm. 6185, 2014.
- [48] M. Norgren y H. Edlund, “Lignin: Recent advances and emerging applications”, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 19, núm. 5, pp. 409–416, 2014.
- [49] J. Zakzeski, A. L. Jongerius, P. C. A. Bruijninx, y B. M. Weckhuysen, “Catalytic lignin valorization process for the production of aromatic chemicals and hydrogen”, *ChemSusChem*, vol. 5, núm. 8, pp. 1602–1609, 2012.
- [50] J. Zhang, Y. Chen, P. Sewell, y M. A. Brook, “Utilization of softwood lignin as both crosslinker and reinforcing agent in silicone elastomers”, *Green Chem.*, vol. 17, núm. 3, pp. 1811–1819, 2015.
- [51] A. Nasrullah, A. H. Bhat, A. Sada Khan, y H. Ajab, *Comprehensive approach on the*

- structure, production, processing, and application of lignin*. Elsevier Ltd., 2017.
- [52] N. Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt, y C. Xu, “Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 317–329, 2016.
- [53] M. Zirbes *et al.*, “High-Temperature Electrolysis of Kraft Lignin for Selective Vanillin Formation”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, núm. 19, pp. 7300–7307, 2020.
- [54] F. S. Chakar y A. J. Ragauskas, “Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 20, núm. 2, pp. 131–141, 2004.
- [55] L. A. M. Nevrez *et al.*, “Biopolymer-based nanocomposites: Effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, núm. 4, 2011.
- [56] H. Wang, Y. Pu, A. Ragauskas, y B. Yang, “From lignin to valuable products – strategies , challenges , and prospects”, *Bioresour. Technol.*, vol. 271, pp. 449–461, 2019.
- [57] H. Wang, M. Tucker, y Y. Ji, “Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review”, *J. Appl. Chem.*, vol. 2013, pp. 1–9, 2013.
- [58] J. E. Miller, L. R. Evans, J. E. Mudd, y B. KA, “Batch microreactor studies of lignin depolymerization by bases. 2. Aqueous solvents.”, 2002.
- [59] J. M. Lavoie, W. Baré, y M. Bilodeau, “Depolymerization of steam-treated lignin for the production of green chemicals”, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, núm. 7, pp. 4917–4920, 2011.
- [60] V. M. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, y J. A. Lercher, “Towards quantitative catalytic lignin depolymerization”, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, núm. 21, pp. 5939–5948, 2011.
- [61] R. Beauchet, F. Monteil-Rivera, y J. M. Lavoie, “Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels)”, *Bioresour. Technol.*, vol. 121, pp. 328–334, 2012.
- [62] J. F. Brennecke y E. J. Maginn, “Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing”, *AIChE J.*, vol. 47, núm. 11, pp. 2384–2389, 2001.
- [63] R. D. Rogers y K. R. Seddon, *Ionic Liquid as Green Solvent*. Washington, DC: American Chemical Society, 2003.
- [64] Freemantle M., *An Introduction to Ionic Liquids*, 1a ed. Londres: Royal Society of Chemistry, 2010.

- [65] R. D. Rogers y K. R. Seddon, *Ionic Liquids as Green Solvent*, American C., vol. 856. Washington, DC, 2003.
- [66] Kirchner B, *Ionic liquids*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [67] A. J. S. McIntosh, J. Griffith, y J. Gräsvik, *Methods of Synthesis and Purification of Ionic Liquids*. Elsevier B.V., 2016.
- [68] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, y M. Grätzel, “Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts”, *Inorg. Chem.*, vol. 35, núm. 5, pp. 1168–1178, 1996.
- [69] M.-C. Tseng, H.-T. Cheng, M.-J. Shen, y Y.-H. Chu, “Bicyclic 1,2,3-Triazolium Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Application to Rutaecarpine Synthesis.”, *Org. Lett.*, vol. 13, núm. 16, pp. 4434–4437, 2011.
- [70] A. Aupoix, B. Pégot, y G. Vo-Thanh, “Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation.”, *Tetrahedron*, vol. 66, núm. 6, pp. 1325–1356, 2010.
- [71] J. Kaar, J. Jesionowski, AM, Berberich, R. Moulton, y A. Russell, “No Title Impact of Ionic Liquid Physical Properties on Lipase Activity and Stability”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, núm. 4, pp. 4125–4131, 2003.
- [72] Y. Fan, Y. Li, X. Dong, G. Hu, S. Hua, y J. Miao, “Extraction of Phenols from Water with Functionalized Ionic Liquids”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, núm. 51, pp. 20024–20031, 2014.
- [73] P. Domańska, U Pobudkowska, A Bocheńska, “Extraction of Nitrofurantoin Using Ionic Liquids”, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, núm. 7, pp. 1894–1896, 2012.
- [74] A. Rout y K. Binnemans, “Solvent Extraction of Neodymium(III) by Functionalized Ionic Liquid Trioctylmethylammonium Dioctyl Diglycolamate in Fluorine-free Ionic Liquid Diluent”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, núm. 15, pp. 6500–6508, 2014.
- [75] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodríguez, y R. D. Rogers, “Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate”, *Green Chem.*, vol. 11, núm. 5, pp. 646–655, 2009.
- [76] J.-H. Wang, D.-H. Cheng, X.-W. Chen, Z. Du, y Z.-L. Fang, “Direct Extraction of Double-Stranded DNA Into Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium

- Hexafluorophosphate and Its Quantification”, *Anal. Chem.*, vol. 79, núm. 2, pp. 620–625, 2007.
- [77] I. Marrucho, L. F. Branco, L. Rebelo, y L. Rebelo, “Ionic liquids in pharmaceutical applications”, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 5, pp. 527–546, 2014.
- [78] V. Moganty, SS Chinthamanipeta, PS Vendra, S. Krishnan, y R. Baltus, “Structure–property relationships in transport and thermodynamic properties of imidazolium bistriflamide ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture”, *Chem. Eng. J.*, vol. 250, pp. 377–389, 2014.
- [79] J. Anderson y D. Armstrong, “High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography”, *Anal. Chem.*, vol. 75, núm. 18, pp. 4851–4858, 2003.
- [80] A. Manivel, D. Velayutham, y M. Noel, “Electrochemical behaviour of tetra-n-butylammonium nonaflate as an ionic liquid and as a supporting electrolyte in aprotic solvents: A comparative study”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 655, núm. 1, pp. 79–86, 2011.
- [81] K. Ghandi, “A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications”, *Green Sustain. Chem.*, vol. 04, núm. 01, pp. 44–53, 2014.
- [82] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, y R. D. Rogers, “Dissolution of cellulose with ionic liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, núm. 18, pp. 4974–4975, 2002.
- [83] S. H. Lee, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, y J. S. Dordick, “Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis”, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 102, núm. 5, pp. 1368–1376, 2009.
- [84] M. Zavrel, D. Bross, M. Funke, J. Büchs, y A. C. Spiess, “High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose”, *Bioresour. Technol.*, vol. 100, núm. 9, pp. 2580–2587, 2009.
- [85] Y. Pu, N. Jiang, y A. J. Ragauskas, “Ionic liquid as a green solvent for lignin”, *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 27, núm. 1, pp. 23–33, 2007.
- [86] S. S. Y. Tan *et al.*, “Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid”, *Green Chem.*, vol. 11, núm. 3, pp. 339–345, 2009.
- [87] B. Li, I. Filpponen, y D. S. Argyropoulos, “Acidolysis of wood in ionic liquids”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, núm. 7, pp. 3126–3136, 2010.
- [88] S. Kubo *et al.*, “A characteristic reaction of lignin in ionic liquids; Glycelol type enol-ether as the primary decomposition product of  $\beta$ -O-4 model compound”, *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 28, núm. 2, pp. 84–96, 2008.



- [89] K. Stärk, N. Taccardi, A. Bösmann, y P. Wasserscheid, “Oxidative depolymerization of lignin in ionic liquids”, *ChemSusChem*, vol. 3, núm. 6, pp. 719–723, 2010.
- [90] J. B. Binder, M. J. Gray, J. F. White, Z. C. Zhang, y J. E. Holladay, “Reactions of lignin model compounds in ionic liquids”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, núm. 9, pp. 1122–1130, 2009.
- [91] B. J. Cox y J. G. Ekerdt, “Depolymerization of oak wood lignin under mild conditions using the acidic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium chloride as both solvent and catalyst”, *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 584–588, 2012.
- [92] V. Ponnuchamy, O. Gordobil, R. H. Diaz, A. Sandak, y J. Sandak, “Fractionation of lignin using organic solvents: A combined experimental and theoretical study”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 168, pp. 792–805, 2021.
- [93] Y. Zhang *et al.*, “Recent progress in theoretical and computational studies on the utilization of lignocellulosic materials”, *Green Chem.*, vol. 21, núm. 1, pp. 9–35, 2019.
- [94] R. L. Silveira, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, M. S. Skaf, y A. Kovalenko, “Supramolecular interactions in secondary plant cell walls: Effect of lignin chemical composition revealed with the molecular theory of solvation”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, núm. 1, pp. 206–211, 2015.
- [95] B. G. Janesko, “Acid-catalyzed hydrolysis of lignin  $\beta$ -O-4 linkages in ionic liquid solvents: A computational mechanistic study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, núm. 11, pp. 5423–5433, 2014.
- [96] Y. Zhang, H. He, K. Dong, M. Fan, y S. Zhang, “A DFT study on lignin dissolution in imidazolium-based ionic liquids”, *RSC Adv.*, vol. 7, núm. 21, pp. 12670–12681, 2017.
- [97] C. Balaji, T. Banerjee, y V. V. Goud, “COSMO-RS based predictions for the extraction of lignin from lignocellulosic biomass using ionic liquids: Effect of cation and anion combination”, *J. Solution Chem.*, vol. 41, núm. 9, pp. 1610–1630, 2012.
- [98] J. Lu, M. Wang, X. Zhang, A. Heyden, y F. Wang, “ $\beta$ -O-4 Bond Cleavage Mechanism for Lignin Model Compounds over Pd Catalysts Identified by Combination of First-Principles Calculations and Experiments”, *ACS Catal.*, vol. 6, núm. 8, pp. 5589–5598, 2016.
- [99] P. Loukas y S. J. C., “A Molecular Mechanics Force Field for Lignin”, *J. Comput. Chem.*, vol. 30, núm. 3, pp. 457–467, 2008.

- [100] L. Petridis, R. Schulz, y J. C. Smith, “Simulation analysis of the temperature dependence of lignin structure and dynamics”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, núm. 50, pp. 20277–20287, 2011.
- [101] A. Casas, J. Palomar, M. V. Alonso, M. Oliet, S. Omar, y F. Rodriguez, “Comparison of lignin and cellulose solubilities in ionic liquids by COSMO-RS analysis and experimental validation”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 37, núm. 1, pp. 155–163, 2012.
- [102] A. Casas, S. Omar, J. Palomar, M. Oliet, M. V. Alonso, y F. Rodriguez, “Relation between differential solubility of cellulose and lignin in ionic liquids and activity coefficients”, *RSC Adv.*, vol. 3, núm. 10, pp. 3453–3460, 2013.
- [103] W. Ji *et al.*, “Mechanism of lignin dissolution and regeneration in ionic liquid”, *Energy and Fuels*, vol. 26, núm. 10, pp. 6393–6403, 2012.
- [104] M. R. Sturgeon *et al.*, “A Mechanistic investigation of acid-catalyzed cleavage of aryl-ether linkages: Implications for lignin depolymerization in acidic environments”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, núm. 3, pp. 472–485, 2014.
- [105] S. Qu, Y. Dang, C. Song, J. Guo, y Z. X. Wang, “Depolymerization of Oxidized Lignin Catalyzed by Formic Acid Exploits an Unconventional Elimination Mechanism Involving 3c-4e Bonding: A DFT Mechanistic Study”, *ACS Catal.*, vol. 5, núm. 11, pp. 6386–6396, 2015.
- [106] W. Qin, L. Wu, Z. Zheng, C. Dong, y Y. Yang, “Lignin hydrolysis and phosphorylation mechanism during phosphoric acid-acetone pretreatment: A DFT study”, *Molecules*, vol. 19, núm. 12, pp. 21335–21349, 2014.
- [107] B. D. Mar, H. W. Qi, F. Liu, y H. J. Kulik, “Ab Initio Screening Approach for the Discovery of Lignin Polymer Breaking Pathways”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, núm. 24, pp. 6551–6562, 2015.
- [108] “Dassault Systèmes BIOVIA, Discovery Studio Modeling Environment, Release”. San Diego, 2016.
- [109] “HyperChem™ Professional 8”. Hypercube, Inc, 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [110] C. J. J. G. R. S. R. E. Y. O. A. A. J. C. R. P. C. O. J. W. M. R. L. M. K. Z. V. G. V. G. A. S. P. D. J. J. D. S. D. A. D. F. Ö. F. J. B. Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman J. R.; Scalmani G.;

- Barone V.; Mennucci B.; Petersson G. A.; Nakatsuji H.; Caricato M.; Li X.; Hratchian H. P.; Izmaylov A. F.; Bloino J.; Zheng G.; Sonnenberg J. L.; Hada, "Gaussian 09, Revision A.1". Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [111] J. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method", *Comput. Chem*, vol. 10, pp. 209–220, 1989.
- [112] J. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications", *Comput. Chem*, vol. 10, núm. 221–264, 1989.
- [113] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, y F. J., "Diankylimidazolium Chlorides", FJSRL-TR-81-0001, 1981.
- [114] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, y C. L. Hussey, "Inorg. Chem.", *Inorg. Chem.*, vol. 21, pp. 1263–1264, 1982.
- [115] L. Andreani y J. D. Rocha, "Use of ionic liquids in biodiesel production: A review", *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 29, núm. 1, pp. 1–13, 2012.
- [116] K. R. Seddon, A. Stark, y M.-J. Torres, "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids", *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, pp. 2275–2287, 2000.
- [117] S. A. Dharaskar, M. N. Varma, D. Z. Shende, C. K. Yoo, y K. L. Wasewar, "Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel", *Sci. World J.*, vol. 2013, 2013.
- [118] C. S. G, J. D. Holbrey, Vargas-Mora V, K. R. Seddon, y L. G. J., "Room-Temperature Ionic Liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations", *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 69, pp. 227–233, 2000.
- [119] S. P.A.Z, E. S., D. J.E.L., D. S. R.F., y J. Dupont, "Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation", *J. Chim. Phys.*, vol. 95, pp. 1626–1639, 1998.
- [120] J. Fuller, R. T. Carlin, y R. A. Osteryoung, "The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Electrochemical couples and physical properties", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, núm. 11, pp. 3881–3886, 1997.
- [121] G. H. Min *et al.*, "Synthesis and properties of ionic liquids: Imidazolium tetrafluoroborates with unsaturated side chains", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 27, núm. 6, pp. 847–852, 2006.

- [122] J. Dupont, Consorti C.S, S. P.A.Z, y D. S. R.F., “Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids”, *Org. Synth.*, vol. 10, pp. 184–187, 2004.
- [123] J. D. Holbrey y K. R. Seddon, “The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals”, *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.*, núm. 13, pp. 2133–2139, 1999.
- [124] J. A. Whitehead, G. A. Lawrance, y A. McCluskey, “Analysis of gold in solutions containing ionic liquids by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Aust. J. Chem.*, vol. 57, núm. 2, pp. 151–155, 2004.
- [125] D. N. Cai, K. Huang, Y. Le Chen, X. B. Hu, y Y. T. Wu, “Systematic study on the general preparation of ionic liquids with high purity via hydroxide intermediates”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, núm. 17, pp. 6871–6880, 2014.
- [126] J. L. Ferguson *et al.*, “A greener, halide-free approach to ionic liquid synthesis”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, núm. 3, pp. 723–744, 2012.
- [127] S. Himmler, A. König, y P. Wasserscheid, “Synthesis of [EMIM]OH via bipolar membrane electrodialysis - Precursor production for the combinatorial synthesis of [EMIM]-based ionic liquids”, *Green Chem.*, vol. 9, núm. 9, pp. 935–942, 2007.
- [128] J. Gao *et al.*, “A quick and green approach to prepare [Rmim]OH and its application in hydrophilic ionic liquid synthesis”, *New J. Chem.*, vol. 35, núm. 8, pp. 1661–1666, 2011.
- [129] H. Wang, B. Wang, J. Wen, T. Yuan, y R. Sun, “Structural Characteristics of Lignin Macromolecules from Different Eucalyptus Species”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 11618–11627, 2017.
- [130] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle, y W. R. Carper, “Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C2-4MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 13177–13184, 2004.
- [131] A. Elaiwi *et al.*, “Hydrogen bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids”, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, núm. 21, pp. 3467–3472, 1995.
- [132] A. K. Sergey, J. D. Paul, E. V. Elena, V. C. Alla, y V. Ana, “Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1-imidazolium Tetrafluoroborate”, *Helv. Chim. Acta*, vol. 87, núm. 10, pp.

- 2556–2565, 2004.
- [133] K. G. Bogolitsyn, T. E. Skrebets, y T. A. Makhova, “Physicochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate”, *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 79, núm. 1, pp. 125–128, 2009.
- [134] P. A. Hunt, B. Kirchner, y T. Welton, “Characterizing the electronic structure of ionic liquids. An examination of the 1-butyl-methylimidazolium chloride ion pair”, *Chem Eur. J.*, vol. 12, pp. 6762–6775, 2006.
- [135] L. Crowhurst, L. P. R. Mawdsley, P. A. Pérez-Arlandis, J. M. Salter, y T. Welton, “Solvent-solute interactions in ionic liquids”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, pp. 2790–2794, 2003.
- [136] S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, y H. Hamaguchi, “Crystal structure of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. A clue to the elucidation of the ionic liquids structure. Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization”, *Chem. Lett.*, vol. 32, pp. 740–741, 2003.
- [137] J. D. Holbrey, S. Reichert, W. M. Nieuwenhuyzen, M. Johnston, K. R. Seddon, y R. D. Rogers, “Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization”, *Chem. Commun.*, núm. 1636–1637, 20d. C.
- [138] M. Bühl, R. Chaumont, A. Schurhammer, y G. Wipff, “Ab Initio Molecular Dynamics of Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Chloride”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, núm. 39, pp. 18591–18599, 2005.
- [139] Y. Gao, L. Zhang, Y. Wang, y H. Li, “Probing electron density of H-bonding between cation-anion of imidazolium-based ionic liquids with different anions by vibrational spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, pp. 4736–4740, 2008.
- [140] J. Yoonnam *et al.*, “Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, núm. 15, pp. 4735–4740, 2008.
- [141] J. Pitawala, J. Scheers, P. Jacobsson, y A. Matic, “Physical properties, ion-ion interactions, and conformational states of ionic liquids with alkyl-phosphonate anions”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, núm. 27, pp. 8172–8179, 2013.
- [142] C. W. Liu, M. L. Su, X. W. Zhou, R. J. Zhao, J. X. Lu, y Y. R. Wang, “Analysis of content and distribution of lignin in cell wall of transgenic poplar with Fourier Infrared Spectrum

- (FTIR) and Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM)”, *Spectrosc. Spect. Anal.*, vol. 37, pp. 3404–3408, 2017.
- [143] L. Moghaddam *et al.*, “Structural Characteristics of Bagasse Furfural Residue and Its Lignin Component. An NMR, Py-GC/MS, and FTIR Study”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 4846–4855, 2017.
- [144] J. H. Lora y W. G. Glasser, “Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials”, *J. Polym. Environ.*, vol. 10, pp. 39–48, 2002.
- [145] D. Young, *Computacional chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. Nueva York: John Wiley & Sons Inc, 2001.
- [146] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2da ed. EUA: John Wiley & Sons Inc, 2007.
- [147] E. Lewars, *Computacional Chemistry*, 2da ed. Nueva York: Springer, 2011.
- [148] J. B. Foresman y E. Frisch, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, 2da ed. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996.
- [149] J. Perdew, R. A., J. Tao, V. Staroverov, y G. Scuseria, “Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits”, *J. Chem. Phys.*, vol. 123, pp. 062201–062209, 2005.
- [150] A. D. Becke, “Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior”, *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, 1988.
- [151] C. Lee, W. Yang, y R. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, 1988.
- [152] Y. Zhao y D. G. Truhla, “The M06 suite of density funcionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functional and systematic testing of four M06-clas funcionals and 12 other funcionals”, *Theor. Chem. Acc.*, vol. 120, pp. 215–241, 2008.
- [153] E. Davidson y D. Feller, “Basis set selection for molecular calculations”, *Cham. Rev.*, vol. 86, pp. 681–696, 1986.
- [154] M. Francl, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, y J. A. Pople, “Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements”, *J. Chem. Phys.*, vol. 77, pp. 3654–3665, 1982.

- [155] Frisch M. J., J. A. Pople, y J. S. Binkley, “Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets”, *J. Chem. Phys.*, vol. 80, pp. 3265–3269, 1984.
- [156] J. P. Perdew y Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, núm. 23, pp. 13244–13249, 1992.
- [157] B. Delley, “An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules”, *J. Chem. Phys.*, vol. 92, pp. 508–517, 1990.
- [158] N. Godbout, D. Salahub, J. Andzelm, y E. Wimmer, “Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculation. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation”, *Can. J. Chem.*, vol. 70, pp. 560–571, 1992.
- [159] N. L. Rangel y J. M. Seminario, “Molecular electrostatic potential devices on graphite and silicon surfaces”, *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 12298–12302, 2006.
- [160] I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5ta ed. Madrid: Pearson Education, 2001.
- [161] A. D. Buckingham, A. C. Legon, y S. M. Roberts, *Principles of molecular recognition*. London: Blackie Academic & Professional, 1993.
- [162] W. Steed y L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons Inc, 2009.
- [163] T. L. Lemke, *Review of Organic Functional Groups: Introduction to Medicinal Organic Chemistry*, 4a ed. Wolters Kluger Health, 2003.
- [164] G. R. Desiraju, “Hydrogen bonding”, en *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Jonathan W. Steed y J. L. Atwood, Eds. EUA: Marcel Dekker Inc, 2004.
- [165] S. Tsuzuki y A. Fujii, “Nature and physical origin of CH/  $\pi$  interaction: significant difference from conventional hydrogen bonds”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 2584–2594, 2008.
- [166] N. Motohiro y M. Hirota, “CH/ $\pi$  interaction: implication in organic chemistry.”, *Tetrahedron*, vol. 45, pp. 7201–7245, 1989.