

# CARACTERIZACIÓN ENERGÉTICA Y ESTRUCTURAL DE HETEROAGREGADOS DIETIL CARBONATO – AGUA: EXPLORACIÓN DEL ESPACIO CONFORMACIONAL

Juan David Ripoll Sepúlveda, Sol Milena Mejía Chica ‡, Felipe Bustamante

‡Department of Chemistry, the University of Adelaide, South Australia 5005  
Grupo Catálisis Ambiental, Universidad de Antioquia  
Apartado aéreo 1226- Medellín-Colombia  
[jdripoll@gmail.com](mailto:jdripoll@gmail.com)

## Introducción

Las investigaciones sobre fuentes alternativas de combustibles que presenten una combustión más limpia, especialmente aquellas que son derivadas de la biomasa, están cobrando mucha importancia en los últimos años. Diversos estudios han demostrado que el uso de aditivos oxigenados en los combustibles fósiles tiene el potencial de reducir el hollín producido en motores de combustión interna entre otros productos no deseados<sup>[1]</sup>. Ciertos carbonatos lineales, han mostrado ser combustibles muy atractivos debido al alto porcentaje de oxígeno en su estructura química, y a su alta miscibilidad en combustibles fósiles o biodiesel. Este es el caso del dietil carbonato (DEC), un compuesto orgánico que puede ser sintetizado a partir de CO<sub>2</sub> y etanol, mediante procesos limpios y el catalizador adecuado.

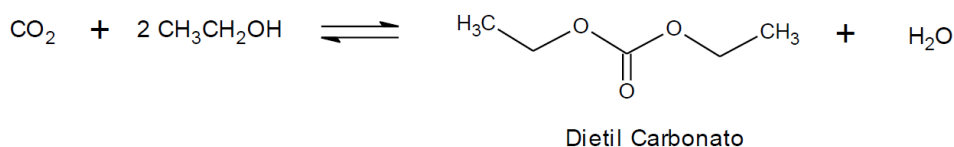


Figura 1. Reacción síntesis de DEC.

La anterior reacción presenta un equilibrio químico en fase gaseosa, cuyo rendimiento se puede favorecer mediante la extracción del agua de los productos de reacción; Una de las limitantes técnicas para llevar a cabo este proceso es la aparición de azeótropos DEC-H<sub>2</sub>O (70% m/m DEC a 91°C) que dificultan el proceso de separación, por lo cual se hace importante tener una caracterización molecular a nivel energético y estructural del sistema DEC-H<sub>2</sub>O en la proporción adecuada, de tal forma que nos permita tener una visión microscópica de la naturaleza las fuerzas intermoleculares y las estructuras químicas causantes de la estabilidad de estos azeótropos, buscando así sugerir una mejor estrategia para la separación.

## Resultados

A nuestro conocimiento, no existen reportes disponibles en la literatura sobre la caracterización molecular del sistema azeotrópico DEC-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n= 2-4. La exploración de la superficie de energía potencial con el método B3LYP/6-31+g\* muestra que el conformero estructural más estable para el DEC es la estructura donde el carbono atado al oxígeno está en configuración cis con respecto al enlace C=O carbonilo, y una configuración anti con respecto al carbono terminal, lo cual es acorde con reportes experimentales en fase gaseosa<sup>[2]</sup>.

Las estructuras geométricas y propiedades estructurales de los diferentes isómeros fueron obtenidas a partir de la exploración de la superficie de energía potencial del heteroagregado DEC – Agua. 25 isómeros estructurales de heteroagregados

DEC-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 2-3 fueron encontradas a partir de la búsqueda estocástica del espacio conformacional B3LYP. La búsqueda aleatoria fue llevada a cabo mediante un algoritmo de metrópolis modificado e implementado bajo un código de annealing simulado con energía cuántica implementado en el programa ASCEC [3] y acoplado a GAMESS<sup>[4]</sup>, a un nivel de teoría B3LYP/6-31+g\* el cual ha sido validado exitosamente en sistemas azeotropicos Etanol-H<sub>2</sub>O<sup>[5]</sup>. Cálculos de energía altamente correlacionados CCSD(T)/6-311++g\*\*, sobre las geometrías MP2 fueron calculados y utilizados para determinar estabilidades relativas y para estimar las concentraciones de los isómeros. Diferentes motivos geométricos fueron obtenidos: tetrámeros cíclicos planares, ciclos planares interactuando con el DEC fuera del plano, entre otros. Los patrones geométricos se determinaron con base en el arreglo espacial de los PH primarios, lo que permitió plantear esquemas generales de los mismos para facilitar su análisis estructural y/o energético.

Un análisis de descomposición de energía implementada por<sup>[6]</sup> en una versión reciente de GAMESS. Fue utilizado con el fin de analizar las energías de interacción presentes en las estructuras más estables DEC-H<sub>2</sub>O encontradas; En términos de la energía electrostática, energía de intercambio, energía de repulsión, energía de polarización y la energía de dispersión, con el fin de conocer el origen físico de las diferentes energías de interacción intermolecular.

## Conclusión

Se ha aplicado exitosamente una metodología ASCEC acoplada a Gamess, la cual usa un algoritmo de metrópolis modificado, para la exploración de la Superficie de Energía Potencial de heteroagregados DEC-Agua.

## Agradecimientos:

Posgrado Universidad de Antioquia

## Referencias

- [1] A. Arteconi, A. Mazzarini, Water Air Soil Pollut (2011) 221 405- 423.
- [2] <http://hdl.handle.net/1811/49671>
- [3] John F. Pérez and Albeiro Restrepo. ASCEC V-01: Annealing Simulado Con Energía Cuántica. Property, development and implementation: Grupo de Química-Física Teórica, Instituto de Química, Universidad de Antioquia, AA 1226 Medellín, Colombia.
- [4] Schmidt, M. W.; K. K. Baldrige, J. A. B.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. J. Comput. Chem. (1993), 14, 13471363.
- [5] SOL MILENA MEJIA CHICA, et al. "Exploration of the (ethanol)<sub>4</sub>-water heteropentamers potential energy surface by simulated annealing and ab initio molecular dynamics. Journal Of Quantum v.111 fasc.12 p.3080 - 3096 ,(2010)
- [6] Peifeng Su and Hui Li, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 131, 014102 (2009)

