

# CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Caracterización De Interacciones Moleculares Metano-Ligando Tipo Mof, Con Posible  
Aplicación En Minas

Luis Carlos Cepeda Giraldo

Trabajo De Grado Para Optar El Título De  
Ingeniero Químico

Director:

Msc César Augusto Luna Cáceres

Codirector:

Ph.D Carlos Jaimes Barrios Hernandez

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela De Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

### **Dedicatoria**

Primero que todo dar las gracias a Dios y la vida misma, por permitir venir a este mundo en este tiempo y circunstancia, lo cual me han ayudado a entender el pasado para caminar el presente y construir un futuro mejor.

A mi papa PEDRO ANTONIO CEPEDA RIOS, mi mama YADIRA GIRALDO ARDILA y HERMANOS, por acompañarme en el caminar de la vida, cuidar y encargarse de mí, por su incondicional apoyo en las buenas y en las malas, por eso espero corresponderles en el momento que más me necesiten en la vida.

También deseo agradecer a mi familia y todos mis seres cercanos por su apoyo, que aportaron de manera desinteresada a la construcción de este libro y los concejos llenos de sabiduría y tolerancia que me han servido como faro en los momentos de duda e incertidumbre para así poder salir adelante ante las viscidudes que se presentan en el día a día.

Me gustaría citar un fragmento del poema de DYLAN THOMAS, que la libertad es simplemente responsabilidad con uno mismo, la vida debe ser vivida, y la proximidad con la muerte estimula a avanzar cada día, así el paso que se dé sea pequeño.

No entres dócilmente en esa buena noche.  
La vejez debe arder y delirar al final del día,  
Rabia rabia contra la luz en su agonía,  
El sabio en su fin ve justas las noches,  
Pues su palabra no dejo la marca que debía,  
No entres dócilmente en esa buena noche,  
Rabia rabia contra la luz en su agonía.

[No entres dócilmente en esa buena noche..., Dylan Thomas]

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

### **Agradecimientos**

En este espacio y momento no me alcanza las palabras de agradecimiento a cada uno de los maestros que me he cruzado en el caminar de la vida, y por qué no deseo dejar a alguien por fuera ni más faltaba, también a todo el personal administrativo en la cada una de las dependencias de la universidad (UIS), y demás instituciones que con su paciencia e integridad hacen posible la construcción de una sociedad con valores y principios.

Agradezco a los grupos de investigación y las personas que lo conforman CAGE Y SC3 por aceptarme, colaborarme y enseñarme ese espacio del entendimiento humano con la realidad que es la ciencia de la computación. También por el apoyo del centro de supercomputación y calculo científico Clúster Guane dispuso los recursos necesarios hicieron posible este proyecto.

Para tener presente un versículo bíblico ECLESIASTÉS 1:18, que advierte de las aflicciones del espíritu y la servidumbre, que imperan en la sociedad a lo largo del tiempo y de la historia, El viaje de la vida, le recuerda y enseña la aceptación del límite, la armonía consigo mismo, el conocimiento de la naturaleza humana, por ende el compromiso con uno mismo es poseer un entendimiento de la vida, de las circunstancias y el tiempo en el que se vive.

“En la abundancia de sabiduría hay abundancia de vejación, de modo que el que aumenta el conocimiento aumenta el dolor.” (Ecl. 1:18)

Por ultimo me gustaría recitar una frase de la canción de joe arroyo (joeson), “echao pá lante” que dice “como todos, tuve amigos que se alegraron al verme caer, me pare, me pare” que reflejan la sabiduría de la vida hecha en prosas liricas tan contundentes, que aunque la vida no lo trató muy diferente a los demás, lo importante de haber caído es haberse vuelto a parar, eso sólo lo hacen los realmente valientes.

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

**Tabla de Contenido**

|  |    |
|--|----|
| <i>Introducción</i> .....  | 14 |
| <i>1. Marco teórico y Estado del arte</i> .....  | 17 |
| <i>1.1 Quimiosensores</i> .....  | 17 |
| <i>1.2 Sistemas Fenilvinildieno</i> .....  | 18 |
| <i>1.3 MOF y Sistemas Fenilvinildieno</i> .....  | 20 |
| <i>2. Objetivo general</i> .....   | 22 |
| <i>2.1. Objetivos específicos</i> .....  | 22 |
| <i>3. Metodología</i> .....  | 23 |
| <i>3.1 Optimización de estructuras.</i> .....  | 24 |
| <i>3.2 Optimización y cálculo de energía de sistemas interactuantes.</i> .....   | 24 |
| <i>3.3 Promediar estadísticamente las energías de interacción de los sistemas evaluados, mediante el factor de Peso de Boltzmann</i> ..... | 26 |
| <i>4.1 Optimización de estructuras aisladas de ligandos acoplados al zinc y gas</i> .....  | 27 |
| <i>4.2 Determinación de las energías de interacción.</i> .....   | 28 |
| <i>4.2.2 Comparación gas metano y gases competitivos</i> .....   | 31 |
| <i>4.3 Regiones moleculares</i> .....  | 37 |
| <i>5. Conclusiones</i> .....   | 38 |

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| <i>6. Recomendaciones</i> .....       | 38 |
| <i>Referencia Bibliográfica</i> ..... | 39 |
| <i>Apéndices</i> .....                | 43 |

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

### Lista De Figuras:

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Representación de un quimiosensor luminiscente (Bargossi et al., 2000). .....   | 18 |
| Figura 2: Espectro de emisión y absorción de polímeros electroluminiscentes, donde “PL” es fotoluminiscencia y “EL” electroluminiscencia (S. Kuroda, n.d.). .....   | 18 |
| Figura 3: Representación de polímeros electroluminiscentes tipo fenilenvinildieno, segmentado (a) y totalmente conjugados (b). Donde R1 y R2 pueden ser sustituyentes (Alzate, 2012). .....   | 19 |
| Figura 4: Representación esquemática de estructuras de ligantes en estudio, -h o neutro (a), -ch3 o electrodonador (b), -o-ch3 o electroatrayente (c).....  | 20 |
| Figura 5: Representación de la estructura básica de las redes metal orgánica MOF (Rocca & Lin, 2010) (Rios Carvajal, 2014) .....  | 21 |
| Figura 6: Representación esquemática de estructuras de ligandos coordinados con el metal zinc en estudio, -H o hidrogeno (a), -CH3 o metil (b), -O-CH3 o metoxi (c). .....  | 23 |
| Figura 7: Esquema y demarcación de cada una de las regiones moleculares del ligando a interactuar con cada una de las moléculas de gas (G1: N2, G2: H2O, G3: CO2, G4: CH4). .....   | 26 |
| Figura 8: Comparación entre energías interactuantes kj/mol, de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn: azul, L2-Zn: gris, L3-Zn: rojo) respecto a la molécula de gas (G4: CH4 ). .....                           | 29 |
| Figura 9: Factor de peso de Boltzmann a), representación de configuración espacial estable de acuerdo al factor de peso de Boltzmann b), del ligando coordinado con el metal zinc L1-Zn respecto a la molécula de gas (G4: CH4 ). ..... | 31 |

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

- Figura 10: Comparación entre energías interactuantes kj/mol, de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn: azul, L2-Zn: gris, L3-Zn: rojo) respecto a la molécula de gas (G3: CO<sub>2</sub> ). .....32
- Figura 11: Factor de peso de Boltzmann a), representación de configuración espacial estable de acuerdo al factor de peso de Boltzmann b), del ligando coordinado con el metal zinc L1-Zn respecto a la molécula de gas (G3: CO<sub>2</sub> ). .....33
- Figura 12: Comparación entre energías interactuantes kj/mol, de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-zn: azul, L2-zn: gris, L3-zn: rojo) respecto a la molécula de gas (G1: N<sub>2</sub> ). .....34
- Figura 13: Factor de peso de Boltzmann a), representación de configuración espacial estable de acuerdo al factor de peso de Boltzmann b), del ligando coordinado con el metal zinc L1-Zn respecto a la molécula de gas (G1: N<sub>2</sub>). .....35
- Figura 14: Comparación entre energías interactuantes kj/mol, de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn: azul, L2-Zn: gris, L3-Zn: rojo) respecto a la molécula de gas (G2: H<sub>2</sub>O). .....36
- Figura 15: Factor de peso de boltzmann a), representación de configuración espacial estable de acuerdo al factor de peso de boltzmann b), del ligando coordinado con el metal zinc l1-zn respecto a la molécula de gas (G2: H<sub>2</sub>o). .....36

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

**Lista De Tablas:**

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1 Representación esquema, cuadro metodológico. ....  | 24 |
| Tabla 2 Clasificación de las regiones de cada uno de los ligandos (RA,RCM,RB), el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_1: N_2$ , $G_2: H_2O$ , $G_3: CO_2$ , $G_4: CH_4$ ). ....              | 25 |
| Tabla 3 Energía optimizada de manera aislada de cada molécula de gas en kj/mol ( $G_1: N_2$ , $G_2: H_2O$ , $G_3: CO_2$ , $G_4: CH_4$ ), y de cada ligando coordinado al metal zinc en kj/mol (L1-Zn, L2-Zn, L3-Zn)..... | 28 |

**Lista de Apéndices:**

*Apéndice A: Clasificación de las regiones del ligando.....43*

*Apéndice B: Información de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn, L2-Zn, L3-Zn).....59*

### Resumen

**Título:** Caracterización De Interacciones Moleculares Metano-Ligando Tipo Mof, Con Posible Aplicación En Minas\*

**Autor:** Luis Carlos Cepeda Giraldo\*\*

**Palabras Clave:** ligando, MOF, grupos funcionales, factor de peso de Boltzmann, energía interactuante, actividad electrónica.

**Descripción:** En este estudio se realizó la caracterización mediante simulaciones computacionales de un ligando coordinado con el metal zinc específico tipo MOFs, altamente afín con el metano, por medio de interacciones moleculares, utilizando tres diferentes configuraciones mediante la adición de grupos funcionales en la región aromática. A partir de estos resultados se encontró que uno de los ligandos L1, la energía interactuante en una de las interacciones I4 es mayor que la de sus pares en esa misma interacción. Sin embargo mediante el factor de peso de Boltzmann se determinó que la región que presenta mayor energía interactuante entre el gas metano y el ligando coordinado con el metal zinc es la región de centro metálico, confirmando las predicciones encontrados en los estudios anteriores sobre la contribución del metal zinc al sistema de detección reportados en la literatura. Estos resultados sugieren a futuro simulaciones que combinen la participación del agua, dióxido de carbono y el metano, con el fin de estudiar la actividad electrónica, si a pesar de la presencia de estos gases el metano puede ser detectado en la región de centro metálico, y también orientar posibles modificaciones moleculares para el mejoramiento de la detección del metano, y a la disminución de la interacción entre los gases competitivos.

---

Trabajo de Grado

Facultad de Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Química, Director Cesar Augusto Luna Cáceres codirector Calos Jaime Barrios Hernández

**Abstract**

**Title:** Characterization Of Metano-Ligand Molecular

Interactions Mof Type, With Possible Application In Mines\*

**Author:** Luis Carlos Cepeda Giraldo\*\*

**Keywords:** ligand, MOF, functional groups, Boltzmann weight factor, interacting energy, electronic activity.

**Description:** In this study, the characterization was performed using computational simulations of a ligand coordinated with zinc metal specific type MOFs, highly related to methane, through molecular interactions, using three different configurations by adding functional groups in the aromatic region. From these results it was found that one of the L1 ligands, the interacting energy in one of the interactions I4 is greater than that of its peers in that same interaction. However, using the boltzmann weight factor, it was determined that the region with the highest interacting energy between methane gas and the ligand coordinated with the zinc metal is the metal center region, confirming the predictions found in previous studies on the contribution of the zinc metal to the detection system reported in the literature. These results suggest in the future simulations that combine the participation of water, carbon dioxide and methane, in order to study electronic activity, if in spite of the presence of these gases methane can be detected in the metal center region, and also to guide possible molecular modifications for the improvement of methane detection, and for the reduction of the interaction between competitive gases.

\* Bachelor Thesis

\*\* Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department: Director Msc César Augusto Luna Cáceres. Codirector: Ph.D Carlos Jaimes Barrios Hernandez

### **Introducción**

El constante desarrollo de la industria minera, impulsado con los recientes avances del siglo xx. Lo cual su explotación de diferentes materiales y piedras preciosas se ha convertido en una de las fuentes energéticas con mayor importancia. No obstante, esta actividad plantea retos en cuanto a la logística y seguridad industrial, siendo este último de gran importancia. Dada las difíciles condiciones a realizar esta labor se ve comprometida por los riesgos y altos índices de accidentalidad, afectando directamente a los operarios, la situación cambiante e inestable de la mina crea un lugar propicio para la formación de atmosferas explosivas (metano).

Las empresas han adoptado una serie de métodos y estrategias de detección y censado que garanticen la seguridad de los trabajadores que laboran en la misma. El proceso de censado consiste básicamente, mediante un operario trae consigo un detector de gases programado con límites predefinidos de concentración, para tomar lecturas del ambiente atmosférico de la mina, si en un momento dado el detector registra alguna anomalía se activa el mecanismo de alarma notificando al operario encargado de un posible riesgo en el lugar del censo. Las grandes empresas cuentan con un sistema de monitoreo y gestión altamente complejos, el cual consiste que una vez se registra un evento el operario remite la notificación al centro de control donde se toman las medidas pertinentes en cuanto a los sistemas de aireación con tal de regular los niveles de concentración atmosférica. Pero a diferencia de las medianas y pequeñas empresas, llevan un registro limitado de control y monitoreo de las atmosferas donde las mediciones se realizan de forma manual y periódica (R, 2012) , cabe notar que estos mecanismos de alerta crean un tiempo muerto, suficiente

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

para no garantizar la seguridad de la mina debido a las condiciones cambiantes del entorno potencialmente peligroso que desencadenaría una explosión con serias consecuencias.

Razón por la cual esta situación plantea la búsqueda de nuevas alternativas de sistemas más eficientes en la seguridad industrial de la mina, para la detección y censado de atmosferas explosivas. Por eso los científicos hace cincuenta años (Yaghi, O. M., & Li, 1995) (Meek et al., 2011), vienen mostrando interés en una clase innovadora de material cristalino con gran porosidad (Ma & Zhou, 2010), que son las redes metal-orgánico o MOF (metal organic-framework), por sus siglas en ingles. Se caracterizan por ser una clase de material cristalino, formados por la unión de átomos agregados metálicos a través de ligandos orgánicos (Gándara, 2012).

Al analizar la estructura fundamental de la red metal-orgánica, se observa dos componentes que lo conforman que son los centros orgánicos (metales) que actúan como nodos de coordinación de la red, y los ligandos orgánicos (sistemas fenilvinildieno) considerados los puentes de unión entre iones metálicos (Rocca & Lin, 2010) (Rios Carvajal, 2014). Así mismo han captado una amplia atención por parte de los investigadores, gracias a sus propiedades entre las que se destacan grandes y uniformes porosidades, enormes superficies internas que dan lugar a áreas de  $6000 \text{ m}^2/\text{g}$  (Ma & Zhou, 2010). Y gran estabilidad frente a los espectros de electroluminiscencia y fotoluminiscencia, importar de cómo se realice la excitación el espectro obtenido es el mismo (S. Kuroda, n.d.). Por consiguiente, se han estudiado en diversos campos tales como almacenamiento de gases, (Adatoz et al., 2015) catálisis, (Gascon et al., 2014), almacenamiento y administración de fármacos, (Keskin & Kizilel, 2011) y sensores (Müller-Buschbaum et al., 2015).

Recientemente varios investigadores han empezado a explorar como una alternativa viable a las redes metal-orgánica como sensores químicos o quimiosensores (Kreno et al., 2012). Para que una red metalo-orgánica sea considerado un quimiosensor, debe poseer la capacidad de interactuar

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

de manera reversible con una molécula selectiva (reconocimiento del analito), con lo cual se debe producir un cambio en las propiedades del sistema (transducción de señal) ya sea en los espectros de emisión y/o adsorción (Bargossi et al., 2000). Los quimiosensores presentan gran interés en la actualidad debido al proceso de detección se realiza in-situ y en tiempo real. Eliminando la necesidad de realizar análisis en equipos complejos o laboratorios especializados para determinar la presencia de analito (metano), por ende, su gran popularidad en diversos campos (Bakker et al., 1997) (Bühlmann et al., 2002).

Este estudio pretende analizar la respuesta de un ligando con tres configuraciones en el anillo aromático, sustituidos por tres grupos funcionales coordinados con átomos de Zn. Ante la presencia competitiva de gases (Metano, Agua, Nitrógeno y Dióxido de Carbono), implementando simulación molecular. Esto con el fin de ubicar las regiones moleculares más afines del ligando con el Metano, para posteriormente realizar modificaciones moleculares en el laboratorio MAKRO de la Universidad Nacional de Colombia dirigido por el doctor cesar sierra, potencializando su detección. Esto se logrará determinando energías de interacción molecular entre ligando y gases, finalizando con un análisis estadístico, basado en el factor de peso de Boltzmann.

## 1. Marco teórico y Estado del arte

### 1.1 Quimiosensores

Los quimiosensores son moléculas de origen abiótico capaces de enlazar selectiva y de manera reversible un analito de interés, con un cambio relacionado en alguna de las propiedades del sistema, para que una molécula, un polímero o un sistema ligando-metal, actúe como un quimiosensor (Refugio, 2012). Debe tener la capacidad de interactuar de manera reversible con una molécula selectiva (reconocimiento del analito), con lo cual se debe producir un cambio en las propiedades del sistema (transducción de la señal), ya sea en los espectros de emisión y/o adsorción (Bargossi et al., 2000). Un quimiosensor de respuesta reversible consta de tres componentes: una unidad receptora encargado de realizar el enlace selectivo (metal) con el analito, una unidad activa (ligante orgánico) que permite el cambio de las propiedades una vez realizado el enlace con el analito, y el espaciador el cual su función es regular la geometría del sistema y/o facilitar la interacción entre el receptor y la unidad activa (Figura 1). Los quimiosensores presenta gran interés en la actualidad debido al proceso de detección se realiza in-situ y en tiempo real. Eliminando la necesidad de realizar análisis en equipos complejos o laboratorios especializados para determinar la presencia del analito, por ende su gran popularidad en diversos campos (Bakker et al., 1997) (Bühlmann et al., 2002).

Para un mejor proceso de detección se sustituye los grupos funcionales en su estructura, lo que conlleva un cambio en la densidad electrónica, lo que permite a los fenómenos de transferencia (electrón, fotón) mejorar de una manera eficiente la respuesta de los quimiosensores (McDevitt et al., 1994).

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

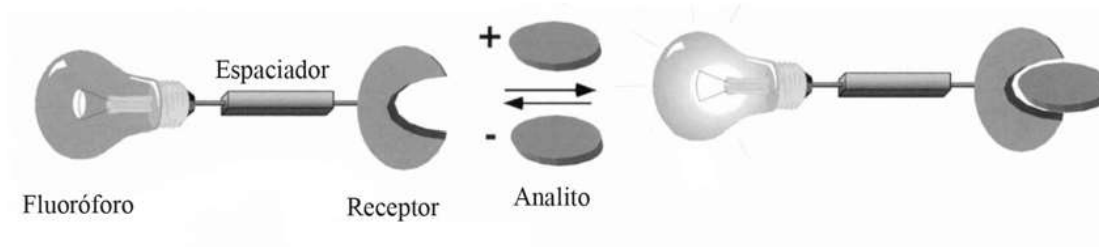


Figura 1: Representación de un quimiosensor luminiscente (Bargossi et al., 2000).

### 1.2 Sistemas Fenilvinildieno

El descubrimiento de polímeros electroluminiscentes, ha centrado gran interés en la actualidad en el área (Burroughes et al., 1990), que se conoce como electrónica en polímeros. Su reciente popularidad se ha convertido en la parte activa de nuevas aplicaciones tecnológicas. Estos sistemas su principal característica es la estabilidad frente a los espectros de electroluminiscencia y fotoluminiscencia. Sin importar de cómo se realice la excitación, el espectro obtenido es el mismo (Figura 2) (S. Kuroda, n.d.).

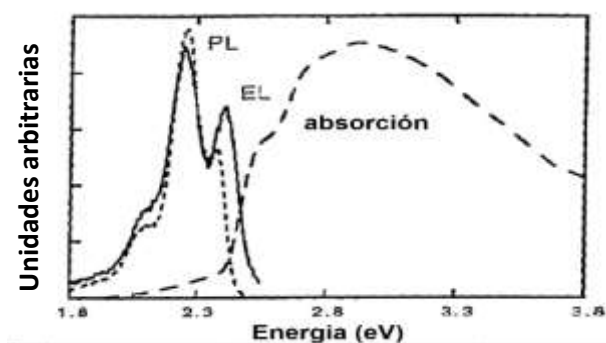


Figura 2: Espectro de emisión y absorción de polímeros electroluminiscentes, donde "PL" es fotoluminiscencia y "EL" electroluminiscencia (S. Kuroda, n.d.).

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Entre la línea de investigación de electrónica en polímeros se encuentra, los polímeros segmentados conjugados tipo fenilvinildieno (Figura 3) (Alzate, 2012). Estos polímeros constan de dos partes una zona aromática altamente conjugada responsable de las propiedades de interés. Y otra zona alifática que otorga movilidad (Alzate, 2012). La mayor diferencia entre los polímeros segmentados y los polímeros totalmente conjugados radica en el flouorforo, en los primeros los flouorforos se encuentra separados por una sección alifática (Figura 3a), en cambio los polímeros totalmente conjugados el flouorforo presenta una interacción directa entre las especies cromoforicas que lo componen (Figura 3b).

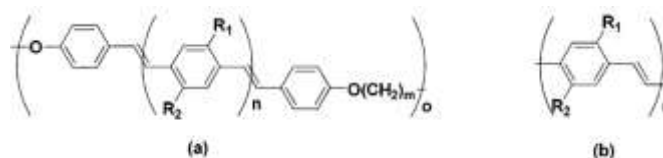


Figura 3: Representación de polímeros electroluminiscentes tipo fenilvinildieno, segmentado (a) y totalmente conjugados (b). Donde R1 y R2 pueden ser sustituyentes (Alzate, 2012).

Los primeros polímeros electroluminiscentes sintetizados fueron los totalmente conjugados y son los más estudiados en la actualidad (Benzarti-Ghédira et al., 2012). En este Trabajo de investigación se estudiarán tres sistemas  $\pi$  conjugados, coordinados con un metal zinc de alta conjugación electrónica tipo Fenilvinildieno (fv). Los sistemas  $\pi$  conjugados provienen de estudios previos facilitados por el docente cesar luna (figura 4). Estos sistemas difieren en la naturaleza del sustituyente sobre el anillo aromático central de la conjugación. Lo cual estimula el movimiento electrónico (sustitución electroatrayente o electrodonadora) que conlleva a una respuesta electrofluorescente (Benzarti-Ghédira et al., 2012). Que puede modificar la densidad electrónica, por medio de sus electrones en los enlaces  $\pi$  ( $\pi$ ) no localizados, evitando una

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

afectación en los enlaces sigma ( $\sigma$ ) que son los responsables de la estructura de la molécula (Akcelrud, 2003).

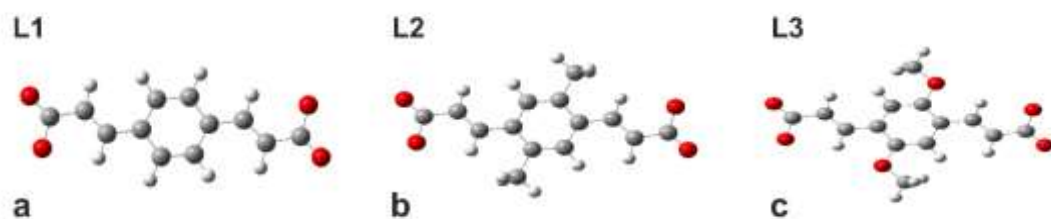


Figura 4: Representación esquemática de estructuras de ligantes en estudio, *-h* o neutro (a), *-ch3* o electrodonador (b), *-o-ch3* o electroatrayente (c).

### 1.3 MOF y Sistemas Fenilvinildieno

En la sección anterior se muestra como los sistemas Fenilvinildieno presenta un creciente interés en la comunidad científica. Ahora se presenta las redes metalo-organicas (MOFs) como una clase innovadora de materiales cristalinos con gran porosidad, formados mediante enlaces coordinados por un metal y un ligante orgánico (Liu & Zhong, 2010), que dan lugar a estructuras bi y tridimensionales integrando una serie de propiedades óptimas para el diseño de materiales en una amplia gama de aplicaciones (Alzate, 2012).

Al analizar atentamente la estructura fundamental de un MOFs, se observa dos componentes esenciales los cuales son: centros inorgánicos (metales) que actúan como nodos de coordinación de la red, y los ligandos orgánicos (sistemas fenilenvinildieno) considerados los puentes de unión entre los iones metálicos (Figura 5) (Rocca & Lin, 2010) (Rios Carvajal, 2014). En la literatura se registra que los metales de transición como el zinc (II) y el cobre (II), como parte receptora del

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

sistema ligando-metal. Presentan selectividad hacia la detección de ciertos analitos, debido a su polarización de sus orbitales d, lo que conlleva a un cambio en su densidad electrónica (Allendorf et al., 2009). Además se reportan que diferentes sistemas (ligandos), actuando de manera sinérgica con los metales enunciados anteriormente, presentan afinidad con el metano (Du et al., 2004) (Wang, 2007). En cuanto al ligante orgánico, que otorga no solo flexibilidad y diversidad topológica a las redes, sino que permite modificar la funcionalidad de las mismas dependiendo de la aplicación deseada (Allendorf et al., 2009) (Liu & Zhong, 2010).

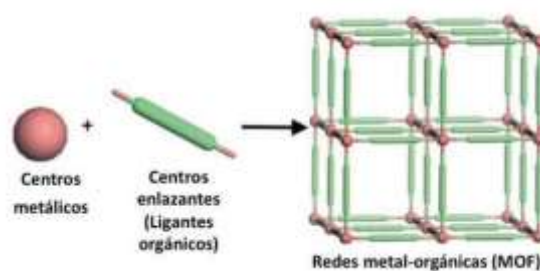


Figura 5: Representación de la estructura básica de las redes metal orgánica MOF (Rocca & Lin, 2010) (Rios Carvajal, 2014)

## 2. Objetivo general

Determinar las regiones moleculares de un ligando específico tipo MOFs, altamente afín con el metano, por medio de interacciones moleculares

### 2.1. Objetivos específicos

- Optimizar estructuras ligando acoplado al zinc de la especie i, y también del gas de la especie j. De manera independiente, con el fin de determinar las energías de los sistemas aislados.
- Optimizar estructura (ligando-zinc) interactuando con el gas j, con el fin de obtener la energía optimizada de los sistemas interactuantes.
- Promediar a través del factor de peso de Boltzmann, las diversas interacciones con el fin de encontrar la región molecular del ligando más afín con el metano y gases competitivos.

### 3. Metodología

Se estudiaron los sistemas ligando coordinados con el metal zinc ( $L_i - Zn, i = 1, 2, 3$ ). Donde se puede apreciar en la figura 6 que en el ligando uno (L1-Zn) el sustituyente es un hidrogeno, en el ligando dos (L2-Zn) el sustituyente es un metil y por último en el ligando tres (L3-Zn) el sustituyente es un metoxi. Estos se caracterizan por tener un sistema  $\pi$  conjugado, como se muestra en la figura 6.

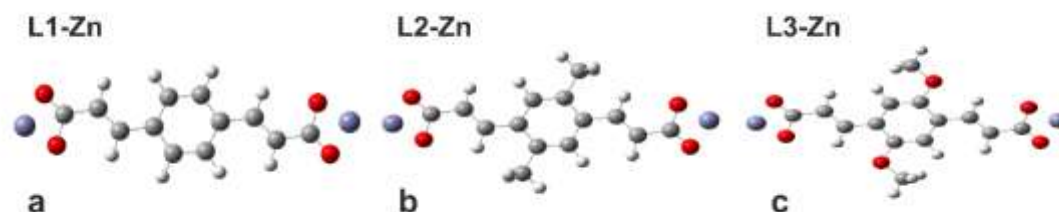


Figura 6: Representación esquemática de estructuras de ligandos coordinados con el metal zinc en estudio, -H o hidrogeno (a), -CH<sub>3</sub> o metil (b), -O-CH<sub>3</sub> o metoxi (c).

Estos ligandos coordinados con el metal zinc, interactúan con moléculas de gases nitrógeno, agua, dióxido de carbono, y metano ( $G_1: N_2, G_2: H_2O, G_3: CO_2, G_4: CH_4$ ). Aclarando que tan solo habrá una unidad molecular por simulación de estos gases.

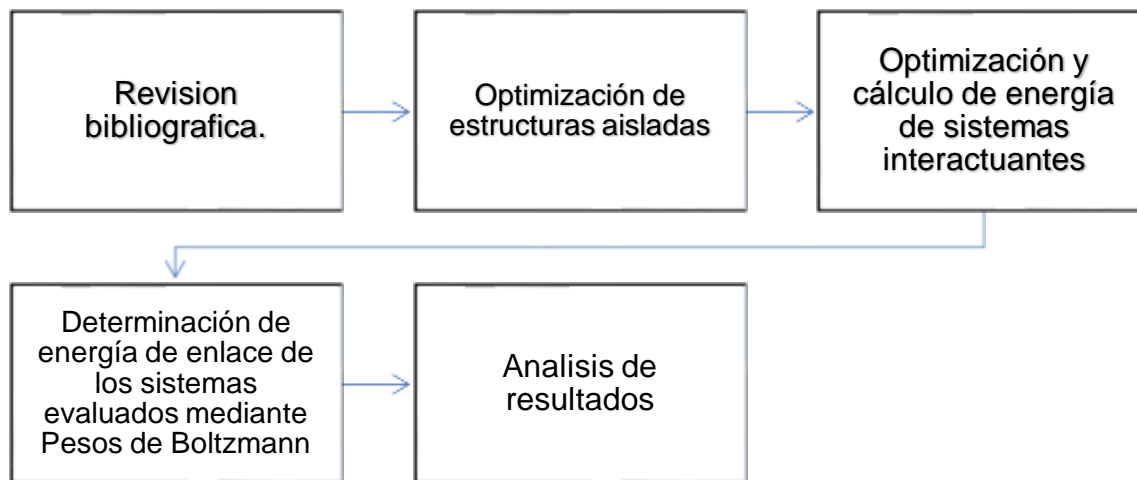
Todas las simulaciones se realizara con el programa de simulación molecular ORCA (Neese, 2012), implementando el nivel de teoría **B3LYP/def2-SV(P)**, donde la función base enunciada en el nivel de teoría **def2-SV(P)**, es sugerida por la literatura para cálculos que incorporen un metal de transición como el zinc (Weigend, 2006).

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

A continuación, se describe los pasos enunciados en el cuadro metodológico de la tabla 1.

Tabla 1.

*Representación esquema, cuadro metodológico.*



### 3.1 Optimización de estructuras.

Se determina la optimización de la geometría de cada uno de los sistemas aislados, con la intención de obtener las energías optimizadas cuando no hay interacción. Con ello se realizaron 8 simulaciones: una para cada ligando coordinado con el Zn ( $E_{L1-Zn}$ ,  $E_{L2-Zn}$  y  $E_{L3-Zn}$ ) al igual que para cada gases aislados ( $E_{G1}$ ,  $E_{G2}$ ,  $E_{G3}$  y  $E_{G4}$ ), siendo 1, 2, 3 y 4 el gas nitrógeno, agua, dióxido de carbono, y metano respectivamente.

### 3.2 Optimización y cálculo de energía de sistemas interactuantes.

Seguido, se procede a simular las interacciones de cada ligando con los cuatros gases, con la ayuda de un cálculo de optimización de la geometría de la estructura del sistema, con el fin de obtener la energía optimizada del sistema ( $E_{Li-Zn-Gj}$ , energía optimizada ligando acoplado al zinc interactuando con el gas). Para obtener la energía interactuante de los sistemas ( $E_{Inter}$ , energía

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

interactuante), se suma las energías optimizadas cuando no hay interacción ( $E_{Li-Zn} + E_{Gj}$ ) descritos anteriormente, menos la energía optimizada del sistema ( $E_{Li-Zn-Gj}$ ), en donde se explica mediante la siguiente ecuación (ec.1).

$$E_{Inter} = (E_{Li-Zn} + E_{Gj}) - E_{Li-Zn-Gj} \quad \text{EC. 1}$$

Otro factor importante, son las regiones moleculares en las cuales se genera la interacción del ligando con el gas. Cada ligando se expone a interacciones con cada gas en diferentes regiones moleculares los cuales se exponen de manera gráfica en el anexo A. Las posibles regiones son: región centro metálico (RCM), región aromática (RA), región alifática (RA) y región aromática (RB) y grupo funcional (GF) como se muestra en la figura 7. En la tabla 2, se muestran las etiquetas utilizadas para las regiones sometidas a interactuar con cada gas.

Tabla 2.

Clasificación de las regiones de cada uno de los ligandos (RA,RCM,RB), el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_1: N_2, G_2: H_2O, G_3: CO_2, G_4: CH_4$ ).

| G1     |        |        | G2     |        |        | G3     |        |        | G4     |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| L1     | L2     | L3     | L1     | L2     | L3     | L1     | L2     | L3     | L1     | L2     | L3     |
| I1-RA  | I1-RB  | I1-GF  | I1-RA  | I1-RA  | I1-RA  | I1-RB  | I1-RCM | I1-GF  | I1-RB  | I1-RA  | I1-GF  |
| I2-RCM | I2-RCM | I2-RCM | I2-RA  | I2-RA  | I2-RA  | I2-RCM | I2-RCM | I2-RCM | I2-RCM | I2-RCM | I2-RCM |
| I3-RA  | I3-RB  | I3-GF  | I3-RA  | I3-RA  | I3-RA  | I3-RB  | I3-GF  | I3-RA  | I3-RA  | I3-GF  | I3-RCM |
| I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM | I4-RCM |
| I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM | I5-RCM |
| I6-RB  | I6-RB  | I6-RB  | I6-RA  | I6-GF  | I6-RA  | I6-RB  | I6-RB  | I6-RB  | I6-RB  | I6-RB  | I6-RB  |
| I7-RA  | I7-RCM | I7-RA  | I7-RA  | I7-RA  | -      | I7-RB  | I7-RCM | I7-RCM | I7-RA  | I7-RA  | I7-RA  |
| I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM | I8-RCM |
| -      | -      | I9-GF  | -      | -      | I9-RA  | -      | -      | I9-RA  | -      | -      | I9-RA  |
| -      | -      | I10-RA | -      | -      | I10-RA | -      | -      | I10-RA | -      | -      | I10-RA |

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

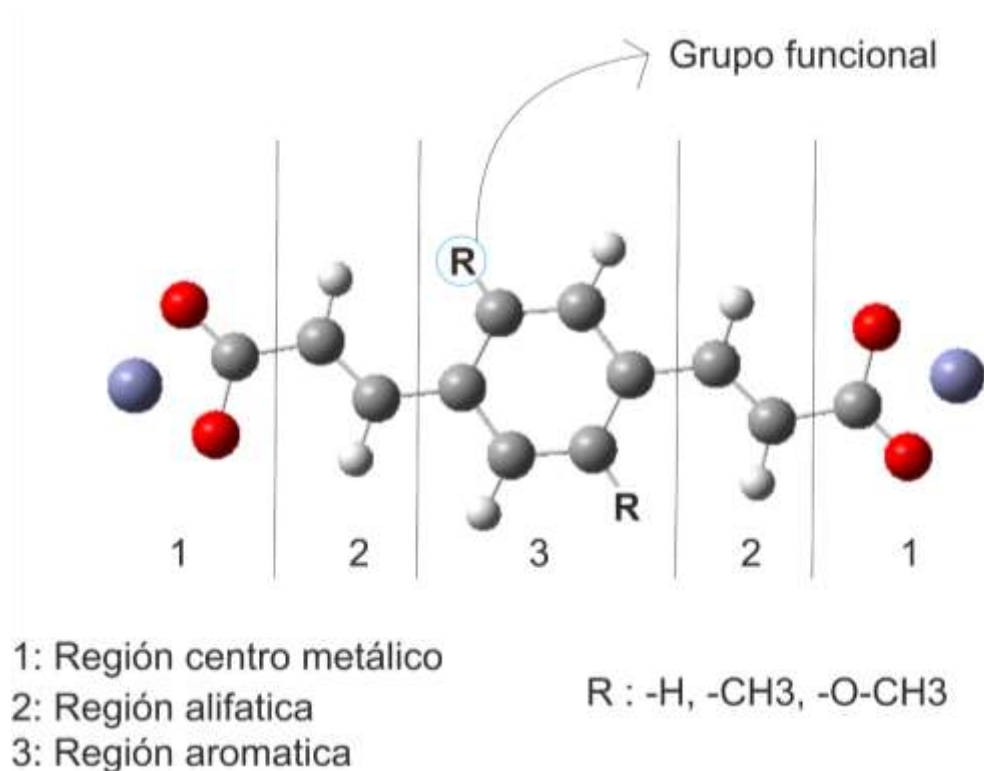


Figura 7: Esquema y demarcación de cada una de las regiones moleculares del ligando a interactuar con cada una de las moléculas de gas ( $G_1: N_2$ ,  $G_2: H_2O$ ,  $G_3: CO_2$ ,  $G_4: CH_4$ ).

### 3.3 Promediar estadísticamente las energías de interacción de los sistemas evaluados, mediante el factor de Peso de Boltzmann.

Mediante el factor de peso de Boltzmann enunciado en la ecuación (Ec.2), donde  $p$  es el factor de peso de Boltzmann,  $\Delta E_{Ajuste}$  es la energía de ajuste relativa,  $R$  constante de los gases ideales,  $T$  temperatura ambiente. Con lo cual podemos determinar los pesos de dichas interacciones facilitando el analizar de las regiones más probables afines con cada gas.

$$p = e^{-\Delta E_{Ajuste}/RT} \quad \text{EC. 2}$$

#### **4. Resultados y análisis de resultados**

En este apartado se analiza la influencia de la disposición espacial estable de cada una de las moléculas de gas en diferentes posiciones a lo largo de cada uno de los ligandos, con su respectivo sustituyente coordinado con el metal zinc, que interactúan de manera sinérgica frente a cada molécula de gas, en donde los datos que soportan las gráficas se encuentran depositados en las tablas del apéndice B, y sus correspondientes estructuras optimizadas en el apéndice A.

##### **4.1 Optimización de estructuras aisladas de ligandos acoplados al zinc y gas.**

Con el fin de determinar las diferentes energías de interacción de ligandos con los gases en las diferentes regiones moleculares, se procede en primera instancia a determinar la energía de los sistemas de forma aislada. Cabe resaltar que, con la optimización de la estructura se obtiene la distribución espacial más probable de los átomos que compone el sistema. En la tabla 3, se reportan las energías de optimización de cada molécula de los cuatro gases y los tres ligandos ilustrados en la figura 6.

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Tabla 3

Energía optimizada de manera aislada de cada molécula de gas en kJ/mol ( $G_1: N_2, G_2: H_2O, G_3: CO_2, G_4: CH_4$ ), y de cada ligando coordinado al metal zinc en kJ/mol (L1-Zn, L2-Zn, L3-Zn).

| Energías Aisladas |             |         |             |
|-------------------|-------------|---------|-------------|
| Molécula          | E(kJ/mol)   | Sistema | E(kJ/mol)   |
| G1                | -287195,64  | L1-Zn   | -11342438,7 |
| G2                | -200330,941 | L2-Zn   | -11548555,8 |
| G3                | -494540,126 | L3-Zn   | -11943011,1 |
| G4                | -106180,132 |         |             |

### 4.2 Determinación de las energías de interacción.

Para proceder a determinar la energía de interacción se realizaron simulaciones de optimización de geometría exponiendo el ligando a interactuar con el gas en diferentes regiones moleculares figura 6, tal como se reporta en la tabla 2. Para obtener la energía de interacción de cada configuración se implementa la ecuación 1, donde la energía obtenida es restada a la suma de las energías de optimización de los sistemas aislado gas y ligando coordinado. Los resultados del metano son separados de los gases restantes, con el fin de realizar mayor énfasis en las regiones afines a dicho gas, lo cual es una de las finalidades del estudio

**4.2.1. Gas metano.** Las energías de interacción obtenidas para las diferentes regiones moleculares de cada uno de los ligandos con la molécula de gas metano se reportan en la figura 8. En ellas se puede apreciar que la región molecular del ligando L1, L2 y L3 con mayor interacción con el metano es I4. Esta región es resaltada como centro metálico en la tabla 2, con

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

lo cual se evidencia que la coordinación del Zn con los ligandos favorece la detección de metano, lo cual se soporta por ser la interacción con mayor energía interactuante para cada ligando.

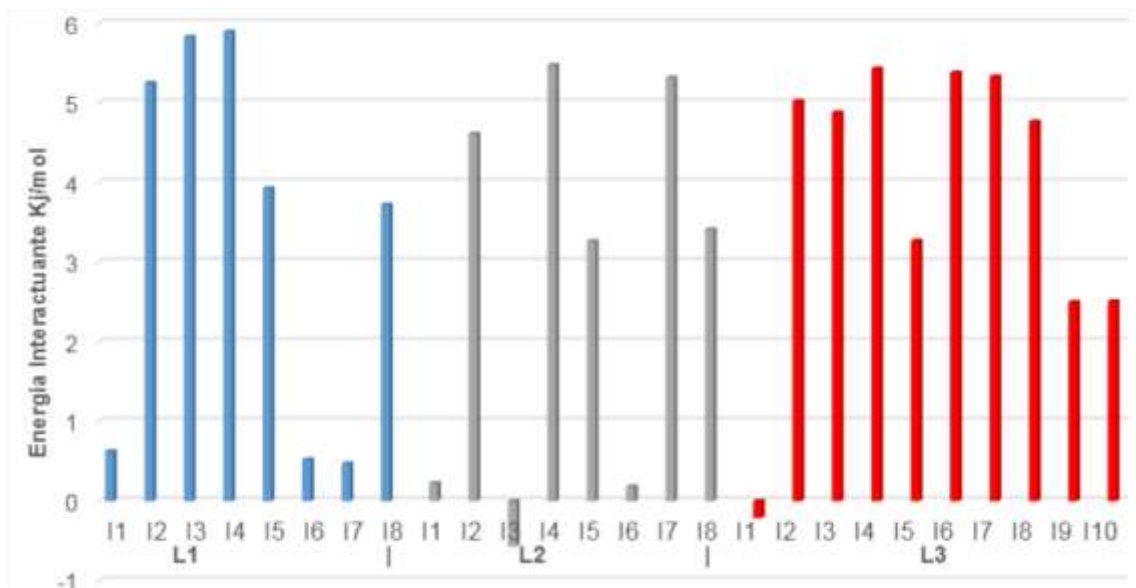


Figura 8: Comparación entre energías interactuantes kJ/mol, de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn: azul, L2-Zn: gris, L3-Zn: rojo) respecto a la molécula de gas ( $G_4$ :  $CH_4$ ).

En el caso del L1, las interacciones I2 también es destacables y orientada hacia el centro metálico (5.25 kJ/mol), al igual que la I4 (5.90 kJ/mol). También muy resaltante la interacción I3 (5.83 kJ/mol), evidenciando una atracción considerable hacia la región alifática (ver tabla 2). Para el L2, las interacciones de más alta energía también están orientadas hacia el centro metálico (I2 e I4 con 4.61 kJ/mol y 5.74 kJ/mol respectivamente), y al igual que el caso anterior, se aprecia una afinidad con la región alifática con el I7 (5.32 kJ/mol). Finalmente, en el L3 se aprecia también una gran contribución del centro metálico para la generar interacciones energéticas con el metano (I2, I3, I4 e I8 con 5.02 kJ/mol, 4.88 kJ/mol, 5.43 kJ/mol y 4.77 kJ/mol respectivamente), y una interacción con la región alifática (I7 con 5.33 kJ/mol). Adicionalmente, la interacción I6 con 5.38 kJ/mol también sobresale entre las interacciones, ocurriendo está en la región aromática.

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Con ellos se puede resaltar la que las energías de interacción con el metano están ampliamente orientadas hacia el centro metálico, siendo las más energéticas en cada caso (5.89 kJ/mol, 5.47 kJ/mol y 5.43 kJ/mol para el L1, L2 y L3 respectivamente), pero evidenciando interacciones alternas con energía comparable para la región alifática en los tres casos y solo para la región aromática en el L3. Con ello se plantearía el primer ligando L1 como el candidato a la detección del gas metano en minas, pero no despreciando que la afinidad por el gas no es muy lejana a la de los dos ligandos restantes.

Ahora conociendo las regiones con mayor energía de interacción con el gas metano, se presenta en la figura 8 un comparativo energético de las interacciones I4 de cada ligando. En esta figura se aprecia que L1 es más afín al metano que los otros dos ligandos. Perfilándolo como posible candidato para la construcción de un MOF que detecte metano en minas.

Es indispensable resaltar que los cálculos mecanocuánticos se realizan a cero Kelvin, por lo cual se implementa la ecuación 2, promediando estadísticamente por medio del factor de Boltzmann, a 298 K. Con el fin de garantizar que la región I4 sigue siendo la de mayor probabilidad a temperatura ambiente, lo cual se reporta en la figura 9a. Se observa que se mantiene la tendencia, resaltando que para el ligando L1, la posible región con mayor afinidad al metano es la coordinación ligando-Zn (Figura 9b). Con estos resultados, se evidencia que la ausencia de grupo sustituyente en el anillo aromático de este tipo de ligandos puede favorecer la detección del metano.

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

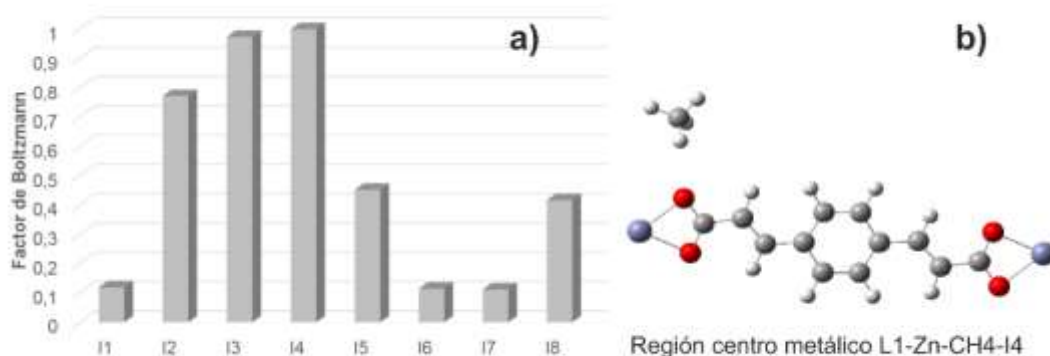


Figura 9: Factor de peso de Boltzmann a), representación de configuración espacial estable de acuerdo al factor de peso de Boltzmann b), del ligando coordinado con el metal zinc L1-Zn respecto a la molécula de gas ( $G_4: CH_4$ ).

### 4.2.2 Comparación gas metano y gases competitivos.

El metano no es el único gas que se encuentra en las minas. Por ello, buscando determinar posibles competencias por sitios afines de interacción de los ligandos, se procede a analizar las interacciones de cada ligando con los tres gases que pueden compartir regiones moleculares afines con el metano.

**4.2.2.1 Dióxido de carbono.** El dióxido de carbono es un gas producido por la respiración del hombre, lo cual hace que sea un gas que compita con el metano, y posiblemente puede disminuir o inhibir la detección del metano. En la figura 10, se reportan las energías de interacción obtenidas para dióxido de carbono ( $G_3$ ) al interactuar con los ligandos. Se aprecia que las intercalaciones I2, I4, I5 e I8 son las más energéticas para el caso del L1 las cuales son en el centro metálico (16.75 kJ/mol, 16.87 kJ/mol, 15.39 kJ/mol y 17.01 kJ/mol). Para el caso del L2, se tiene energías de interacción en el centro metálico (I1, I2, I4, I5 e I7 con valores de 16.98 kJ/mol, 16.52 kJ/mol,

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

16.82 kJ/mol, 16.54 kJ/mol y 16.42 kJ/mol respectivamente), y adicionalmente se tiene una interacción con energía considerable en la región del grupo funcional (I3 con 16.66 kJ/mol). Finalmente, para el caso del tercer ligando, las interacciones con el centro metálico (I2, I3, I4 e I8 con 15.36 kJ/mol, 15.11 kJ/mol, 17.59 kJ/mol y 17.50 kJ/mol) y con la región alifática son significativas (I7, I9 e I10 con 15.48 kJ/mol, 15.24 kJ/mol y 15.27 kJ/mol).

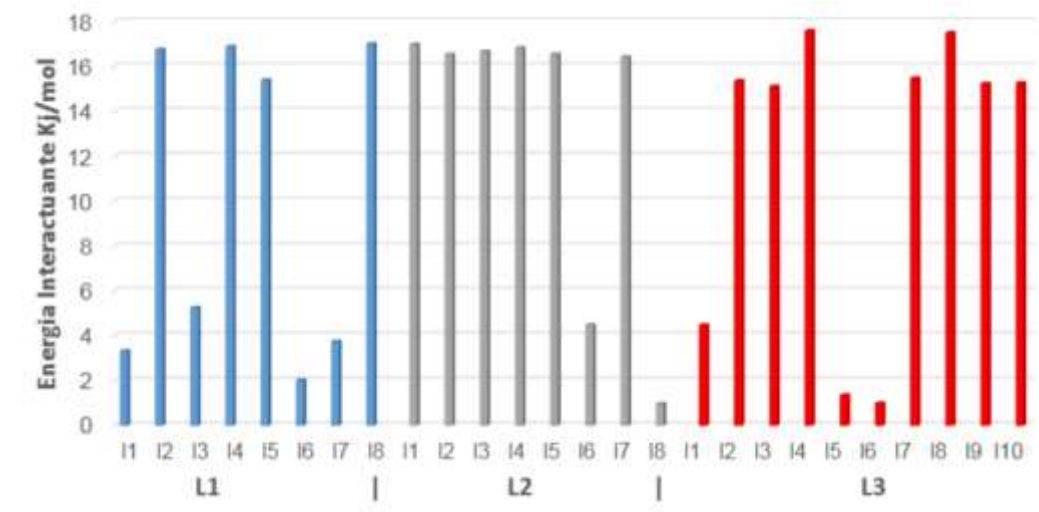


Figura 10: Comparación entre energías interactuantes kJ/mol, de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn: azul, L2-Zn: gris, L3-Zn: rojo) respecto a la molécula de gas ( $G_3:CO_2$ ).

Se puede observar una mayor afinidad por el centro metálico por parte del monóxido de carbono que el metano, pero en el caso particular del L1 y L2, existen afinidades por la región alifática considerables para el metano, las cuales no se aprecian para el monóxido de carbono. Por ello, y debido a la competitividad, es importante considerar los ligandos L1 y L2 como candidatos a la detección de metano.

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Con el fin de evidencia que las interacciones mantienen su tendencia a temperatura ambiente, se determina el factor de peso de Boltzmann para el primer ligando (Figura 11a), y se muestra la forma de la interacción de dicho gas con el monóxido de carbono en la figura 11b, mostrando que se mantiene la tendencia.

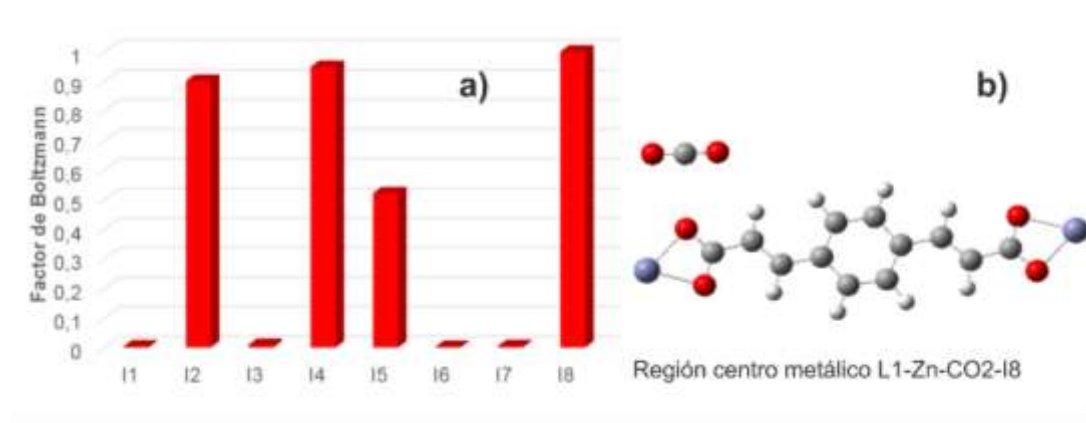


Figura 11: Factor de peso de Boltzmann a), representación de configuración espacial estable de acuerdo al factor de peso de Boltzmann b), del ligando coordinado con el metal zinc L1-Zn respecto a la molécula de gas ( $G_3: CO_2$ ).

**4.2.2.2 Nitrógeno.** El nitrógeno ( $G_1$ ) es otra de las especies gaseosas a habitan en el aire, por lo cual fue tomada en cuenta como molécula competitiva con el metano. En la figura 12, se reportan los resultados de las simulaciones para las interacciones del nitrógeno gaseoso con cada ligando. Al igual que para el metano y el monóxido de carbono, el centro metálico es la región que más interacción generar en el L1 (I2, I4 e I8 con 4.30 kJ/mol, 4.23 kJ/mol y 4.18 kJ/mol respectivamente), pero con menor energía que para los dos gases anteriores, por lo cual el metano tendría preferencia por este centro en lugar del nitrógeno, al igual que para el L2 (I2, I4, I7 e I8 con 4.43 kJ/mol, 4.07 kJ/mol, 3.19 kJ/mol y 4.15 kJ/mol respectivamente) y L3 (I2, I3, I4 e I5 con

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

3.76 kJ/mol, 3.77 kJ/mol, 3.89 kJ/mol y 3.67 kJ/mol respectivamente). Esto implica que el nitrógeno, según los resultados, posiblemente no generar interferencia en la detección de metano.

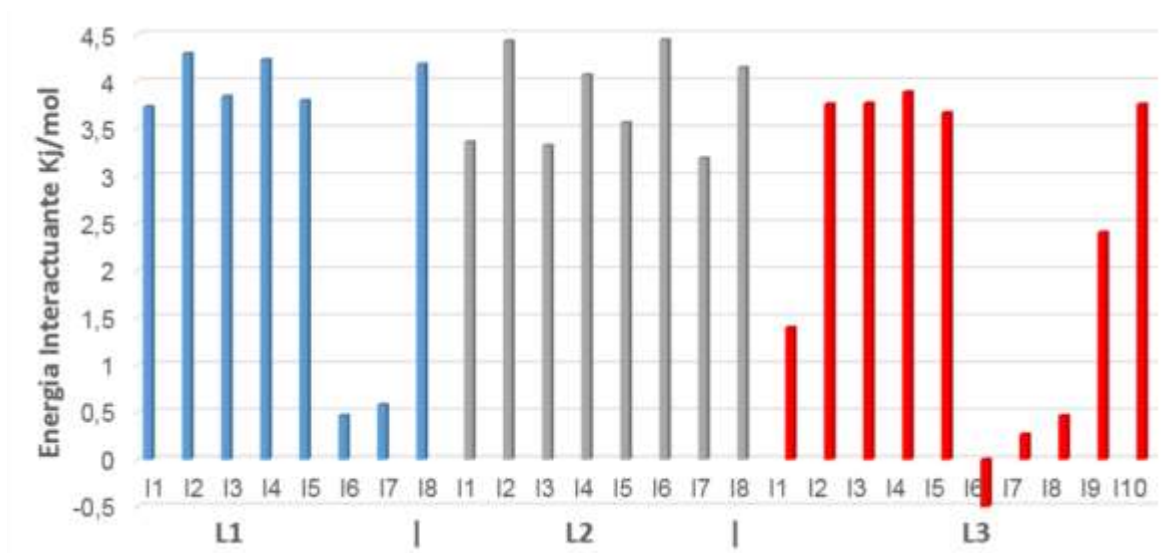


Figura 12: Comparación entre energías interactuantes kJ/mol, de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-zn: azul, L2-zn: gris, L3-zn: rojo) respecto a la molécula de gas ( $G_1: N_2$ ).

Al igual que los casos anteriores, se determina el factor de peso de Boltzmann con el fin de detectar un posible cambio de la tendencia de las interacciones a temperatura ambiente para el L1 (figura 13a), evidenciándose que se mantiene la tendencia (figura 13b).

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

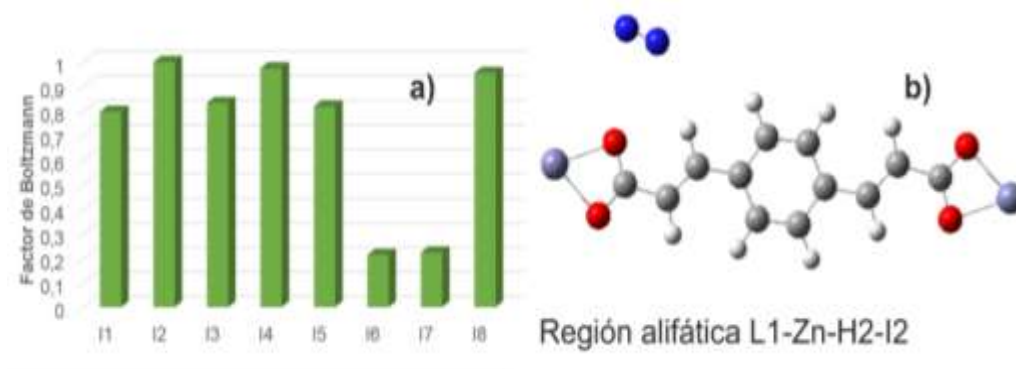


Figura 13: Factor de peso de Boltzmann a), representación de configuración espacial estable de acuerdo al factor de peso de Boltzmann b), del ligando coordinado con el metal zinc L1-Zn respecto a la molécula de gas ( $G_1:N_2$ ).

**4.2.2.3 Agua.** Los resultados obtenidos para el agua interactuando con los tres ligandos se muestran en la figura 14. A primera vista se detecta que las interacciones del agua son más energéticas que las generadas con los tres gases anteriores. Por ello se resalta la alta competitividad que tendría con las regiones de interacción, principalmente el centro metálico y la región alifática, según lo analizado para el metano.

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

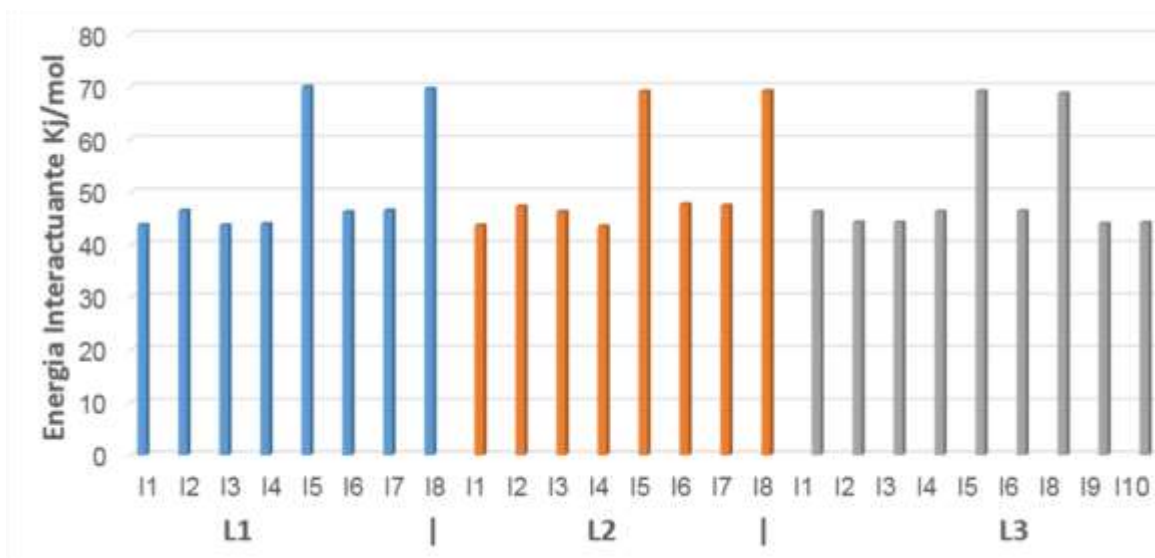


Figura 14: Comparación entre energías interactuantes kJ/mol, de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn: azul, L2-Zn: gris, L3-Zn: rojo) respecto a la molécula de gas ( $G_2$ :  $H_2O$ ).

Seguido, se procede a determinar el factor de peso de Boltzmann para L1, donde se aprecia que se mantiene la tendencia a 298 K (Figura 15).

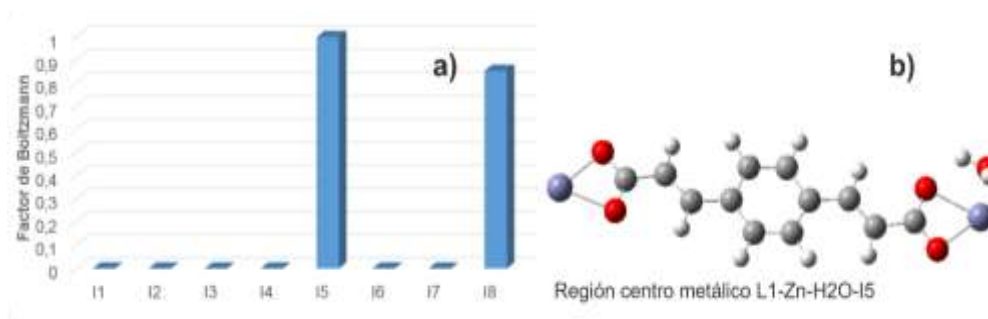


Figura 15: Factor de peso de boltzmann a), representación de configuración espacial estable de acuerdo al factor de peso de boltzmann b), del ligando coordinado con el metal zinc l1-zn respecto a la molécula de gas ( $G_2$ :  $H_2O$ ).

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Se resalta que la interacción más energética en el centro metálico para el L1, L2 y L3 de 70.06 kJ/mol, 69.26 kJ/mol y 69.20 kJ/mol respectivamente, y las interacciones con la región alifática para el L1, L2 y L3 de 46.54 kJ/mol, 47.46 kJ/mol y 46.36 kJ/mol respectivamente. Estos resultados muestran que el agua posee una atracción más elevada que el metano, lo cual probablemente generara una gran interferencia con la detección de metano.

### **4.3 Regiones moleculares.**

Con los resultados, se aprecia que el centro metálico es un punto de alta atracción el metano, al igual que para otros gases. La región alifática resulta también atractiva para la detección del metanol, pero también es altamente a fin con el agua, por ello es necesario buscar grupos sustituyentes del anillo aromático y adecuaciones al grupo funcional (carboxilo), con el fin de disminuir la acentuación de carga del doble enlace, y así disminuir la atracción del agua y acentuar la del metano. Se recomienda realizar las variaciones a los ligandos L1 y L2, con los cuales se presentó la atracción significativa del metano es dicha región.

## 5. Conclusiones

Se aprecia mayor afinidad del metano por el L1 en la región metálica, pero dicha región es también altamente afín al monóxido de carbono. Por ello la región alifática del L1 y L2, son una alternativa, ya que su atracción es significativa para el metano y no para el monóxido de carbono. Con ello se puede concluir que se espera que la interacción del metano con la molécula de ligando se dé a través del doble enlace que une al anillo aromático con el grupo carboxilo.

Adicionalmente, el agua es el gas con mayor fuerza de atracción entre los cuatro gases, incluso en la región alifática, por lo cual se puede concluir que las modificaciones moleculares deben ir orientadas no solo al mejoramiento de la detección del metano, sino a la disminución de la detección del agua.

## 6. Recomendaciones

Se recomienda realizar a futuro simulaciones que combinen la participación del metano y el agua, y estudiar la actividad electrónica (foto absorción y foto emisión), con el fin de verificar si a pesar de la presencia del agua, el metano puede ser detectado en la región alifática.

**Referencia Bibliográfica**

Adatoz, E., Avci, A. K., & Keskin, S. (2015). Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations. *Separation and Purification Technology*, 152, 207–237.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.020>

Akcelrud, L. (2003). Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science*, 28, 875–962.

Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., & Houk, R. J. T. (2009). Luminescent metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1330–1352.

<https://doi.org/10.1039/b802352m>

Alzate, D. M. (2012). *Síntesis de un mof con fenilenvinilenos y caracterización de sus propiedades optoelectronicas*. 3–13.

Bakker, E., Bühlmann, P., & Pretsch, E. (1997). Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical Reviews*, 97(8), 3083–3132.

<https://doi.org/10.1021/cr940394a>

Bargossi, C., Fiorini, M., Montalti, M., Prodi, L., & Zaccheroni, N. (2000). *Recent developments in transition metal ion detection by luminescent chemosensors*. 208, 17–32.

[https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)00252-6](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)00252-6)

Benzarti-Ghédira, M., Hrichi, H., Jaballah, N., Ben Chaâbane, R., Majdoub, M., & Ben Ouada,

H. (2012). Investigation of the electrical properties of a new PPV derivative-based on a sandwich structure for opto-electronic applications. *Physica B: Condensed Matter*, 407(7),

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

1051–1054. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.11.032>

Bühlmann, P., Pretsch, E., & Bakker, E. (2002). Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. *Chemical Reviews*, 98(4), 1593–1688. <https://doi.org/10.1021/cr970113+>

Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., & Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293), 539–541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>

Du, T., Sarkisov, L., Yaghi, O. M., & Snurr, R. Q. (2004). Design of New Materials for Methane Storage. *Langmuir*, 9, 2683–2689. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/la0355500>

Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 108(3), 190–196.

Gascon, J., Corma, A., Kapteijn, F., & Llabrés I Xamena, F. X. (2014). Metal organic framework catalysis: Quo vadis? *ACS Catalysis*, 4(2), 361–378. <https://doi.org/10.1021/cs400959k>

Keskin, S., & Kizilel, S. (2011). Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(4), 1799–1812.

<https://doi.org/10.1021/ie101312k>

Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., & Hupp, J. T. (2012). Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews*, 112(2), 1105–1125. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>

Liu, D., & Zhong, C. (2010). Understanding gas separation in metal-organic frameworks using computer modeling. *Journal of Materials Chemistry*, 20(46), 10308–10318.

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

<https://doi.org/10.1039/c0jm01045f>

Ma, S., & Zhou, H. C. (2010). Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications. *Chemical Communications*, 46(1), 44–53. <https://doi.org/10.1039/b916295j>

McDevitt, J. T., Jurbergs, D. C., Haupt, S. G., Mallouk, T. E., & Harrison, D. J. (1994).

Chemical sensors and devices based on molecule-superconductor structures. In *Interfacial Design and Chemical Sensing* (Vol. 561, pp. 91–102).

Meek, S. T., Greathouse, J. A., & Allendorf, M. D. (2011). Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Advanced Materials*, 23(2), 249–267.

<https://doi.org/10.1002/adma.201002854>

Müller-Buschbaum, K., Beuerle, F., & Feldmann, C. (2015). MOF based luminescence tuning and chemical/physical sensing. *Microporous and Mesoporous Materials*, 216, 171–199.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.036>

Neese, F. (2012). The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1), 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>

R, D. (2012). Detección y control de atmósferas explosivas en minas subterráneas de carbón usando programación estructurada. *Revista Educacion En Ingenieria*, 7(14), 10–21.

<https://doi.org/10.26507/rei.v7n14.240>

Refugio, P. G. (2012). *Síntesis de ligantes aciclícos derivados de ácidos*

*poliaminopolicarboxílicos funcionalizados con unidades pireno o antraceno como*

*potenciales sensores fluorescentes de pH*. Universidad de sonora.

Rios Carvajal, T. (2014). *Síntesis y caracterización de redes metal-?- orgánicas (MOF) a partir*

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

*de ligantes orgánicos tipo fenilenvinileno modificados con grupos electrodonores.*

Universidad Nacional de Colombia.

Rocca, J. Della, & Lin, W. (2010). Nanoscale metal-organic frameworks: Magnetic resonance imaging contrast agents and beyond. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24, 3725–3734. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000496>

S. Kuroda, K. L. K. (n.d.). *Materials and Measurements in Molecular Electronics: Proceedings of the International Symposium on Materials and Measurements in Molecular Electronics.* (S. (Eds. . Kajimura, Koji, Kuroda (ed.); Ed. Tokyo,).

Wang, S. (2007). Comparative molecular simulation study of methane adsorption in metal - Organic frameworks. *Energy and Fuels*, 21(2), 953–956. <https://doi.org/10.1021/ef060578f>

Weigend, F. (2006). Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(9), 1057–1065. <https://doi.org/10.1039/b515623h>

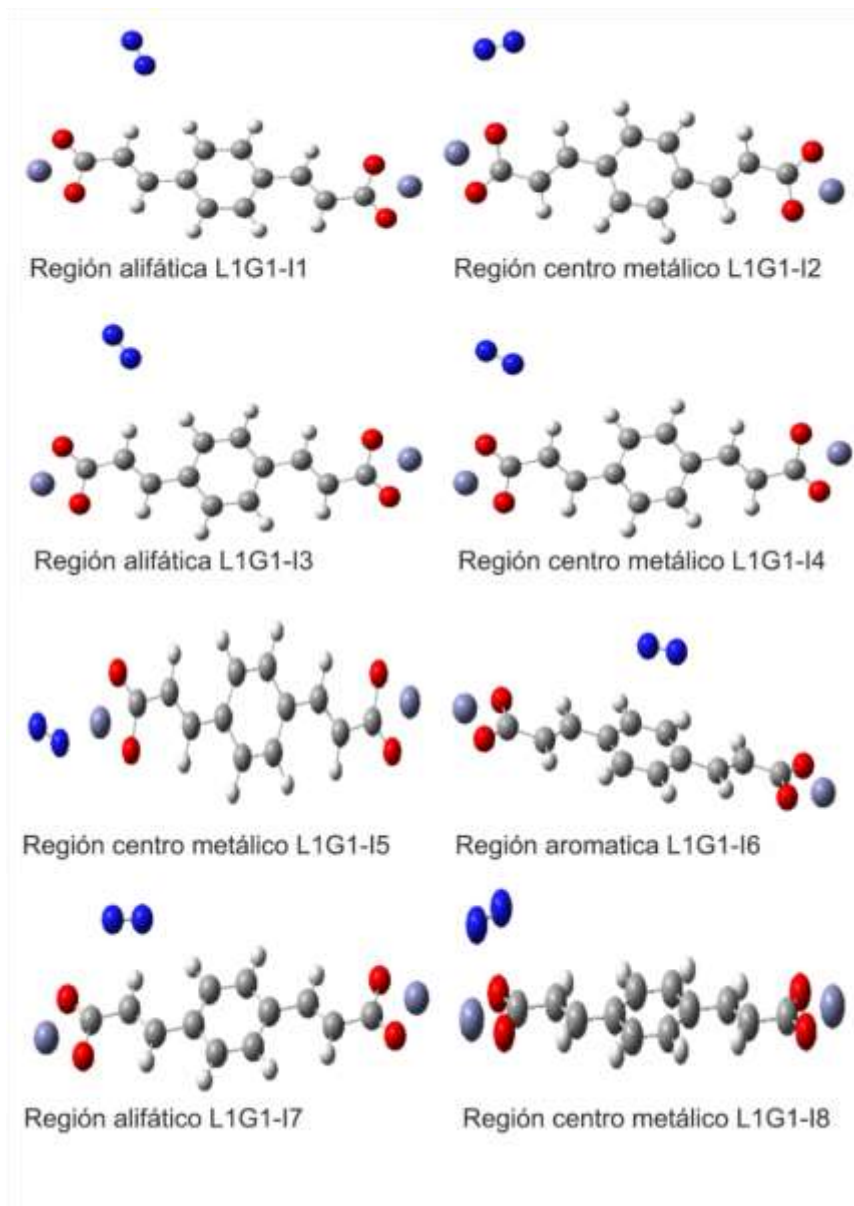
Yaghi, O. M., & Li, H. (1995). Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *The American Chemical Society*, 1–2. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

## Apéndices

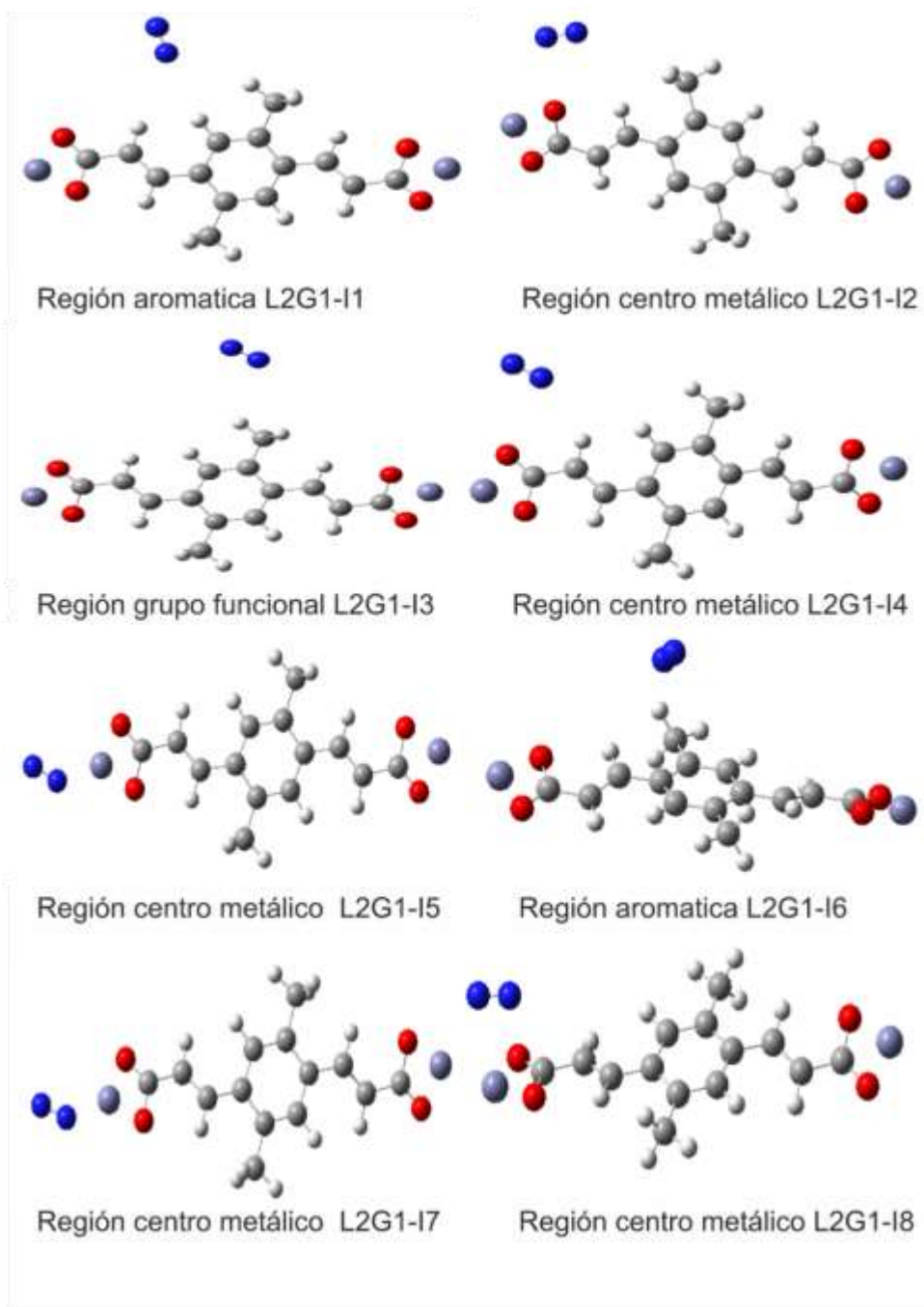
*Apéndice A: Clasificación de las regiones del ligando.*

Clasificación de las regiones del ligando L1, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_1: N_2$ ).



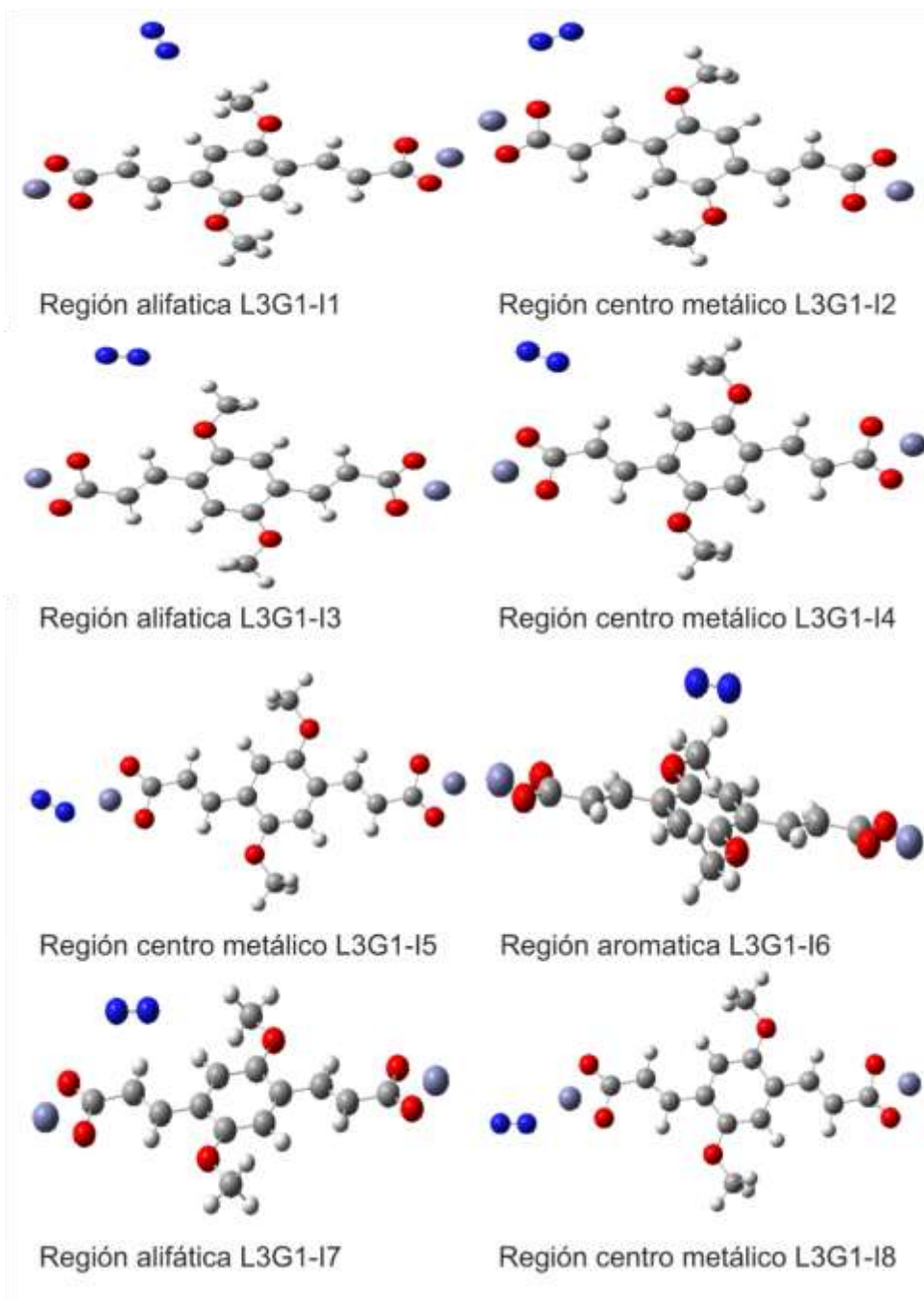
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L2, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_1: N_2$ ).



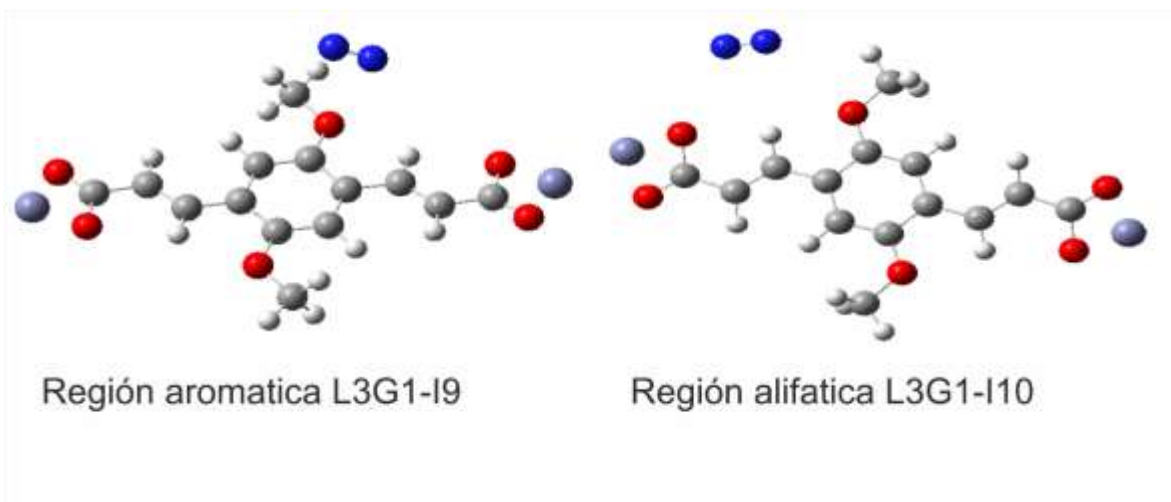
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L3, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_1: N_2$ ).



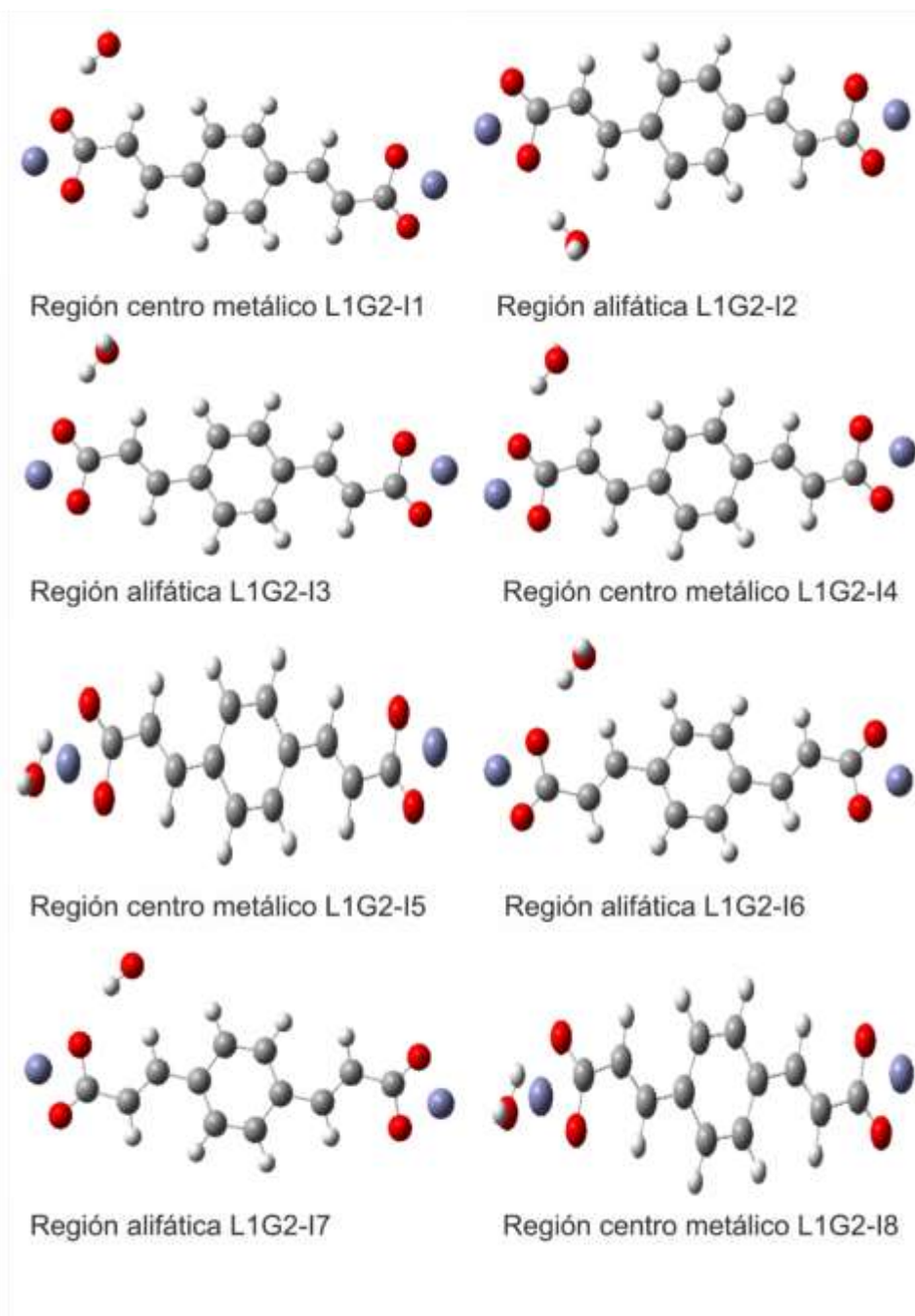
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Continuación clasificación de las regiones del ligando L3, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_1$ :  $N_2$ ).



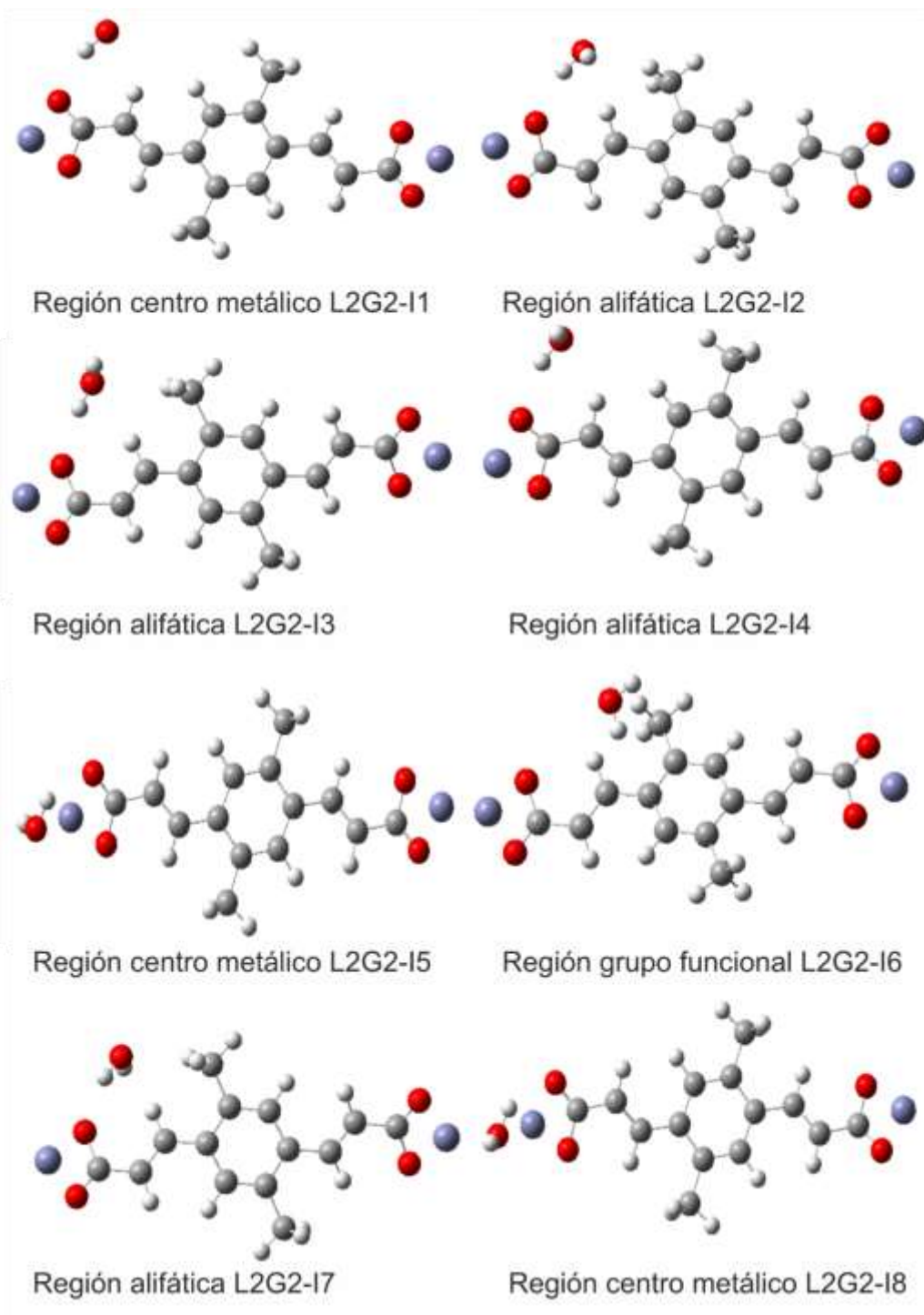
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L1, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_2$ :  $H_2O$ ).



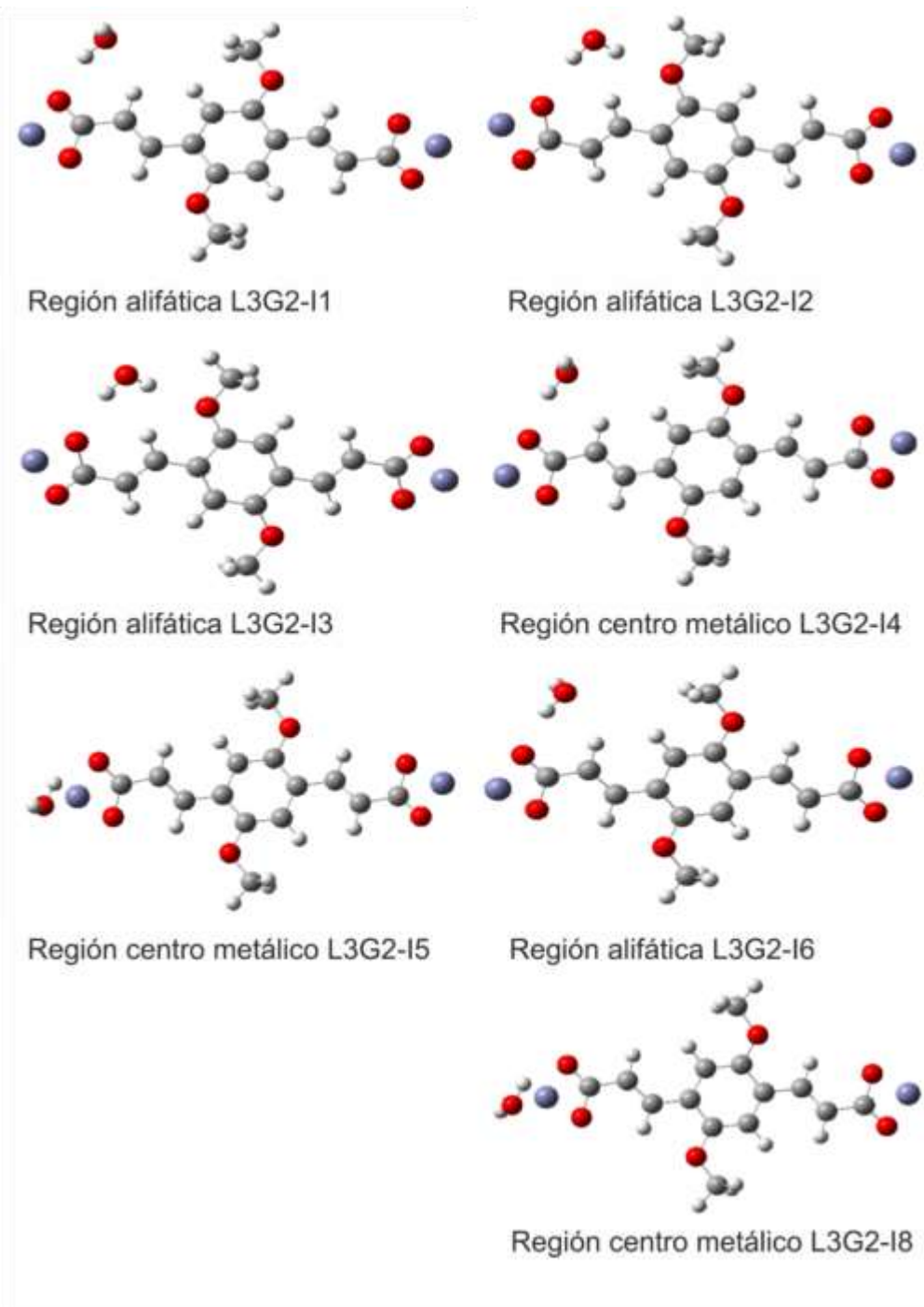
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L2, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_2$ :  $H_2O$ ).



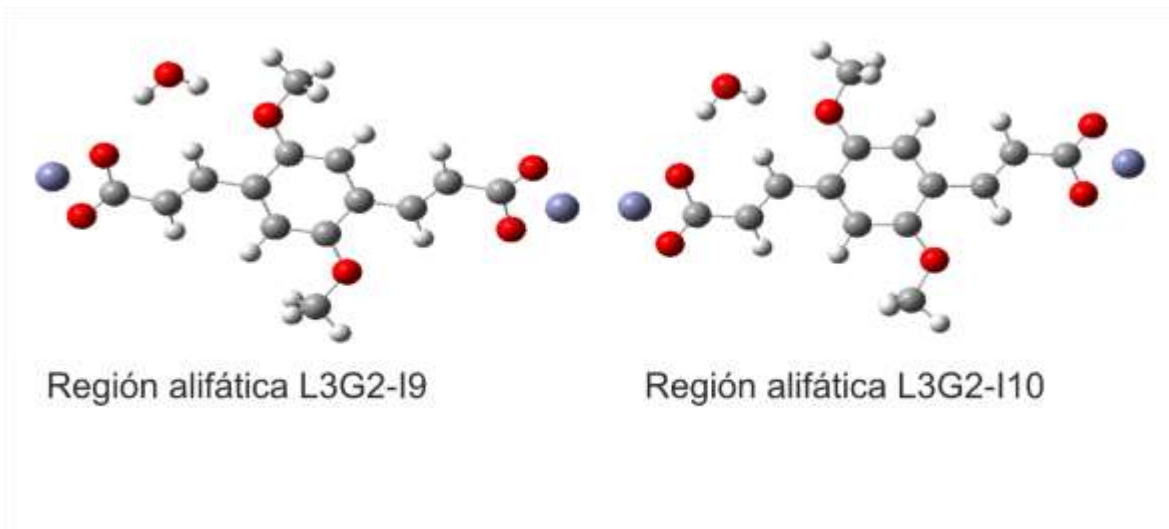
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L3, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_2$ :  $H_2O$ ).



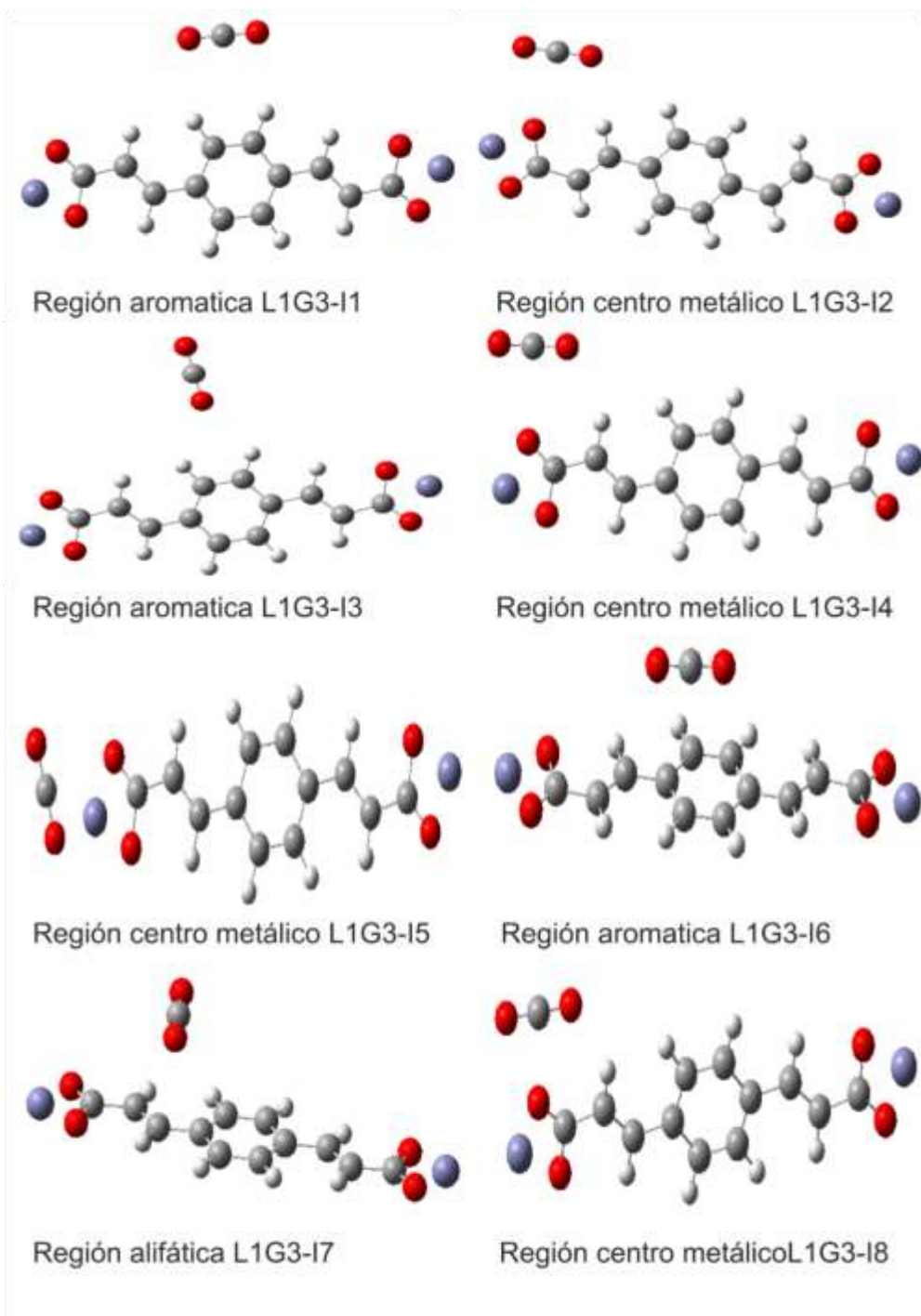
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Continuación clasificación de las regiones del ligando L3, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_2$ :  $H_2O$ ).



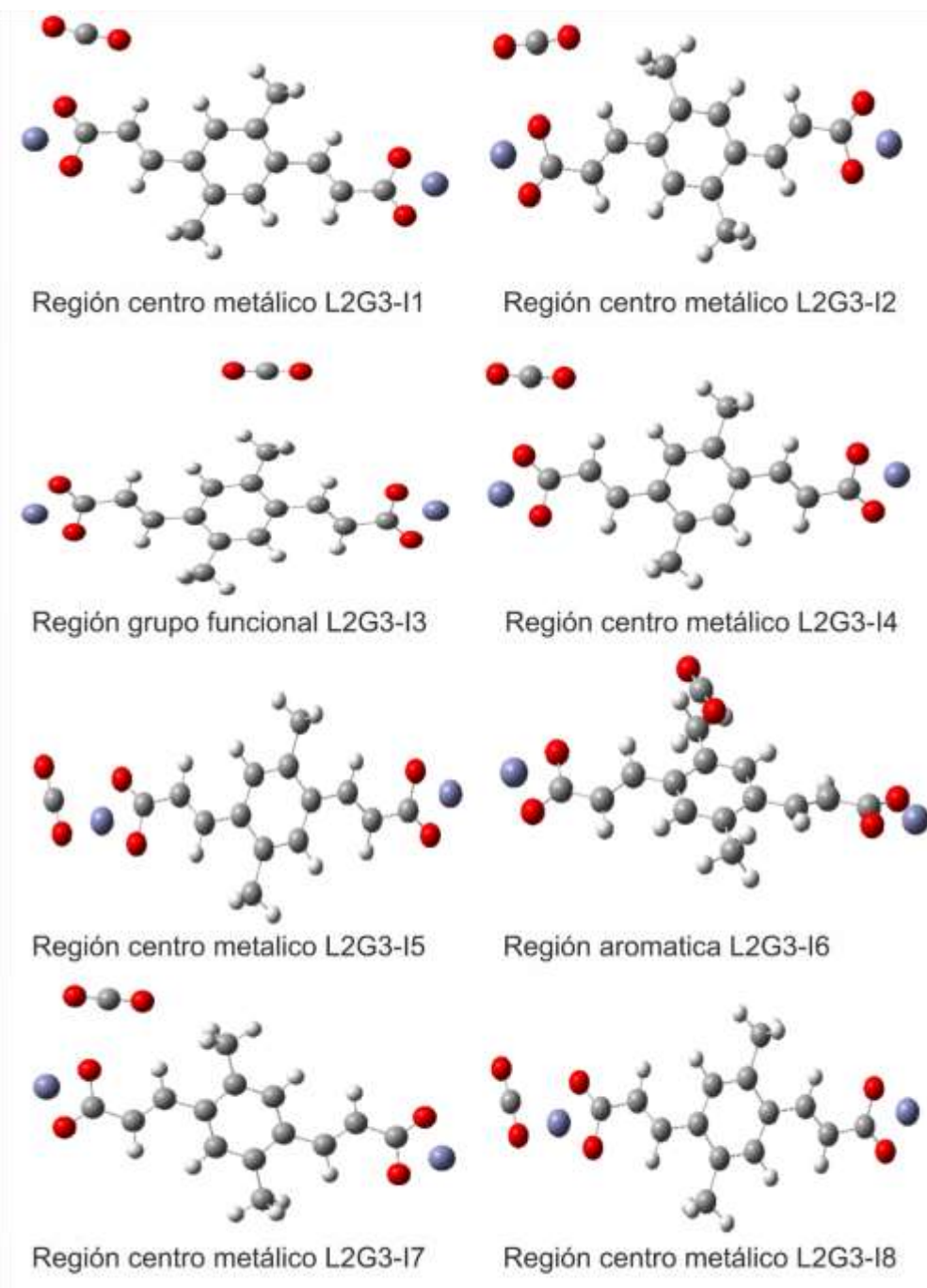
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L1, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_3$ :  $CO_2$ ).



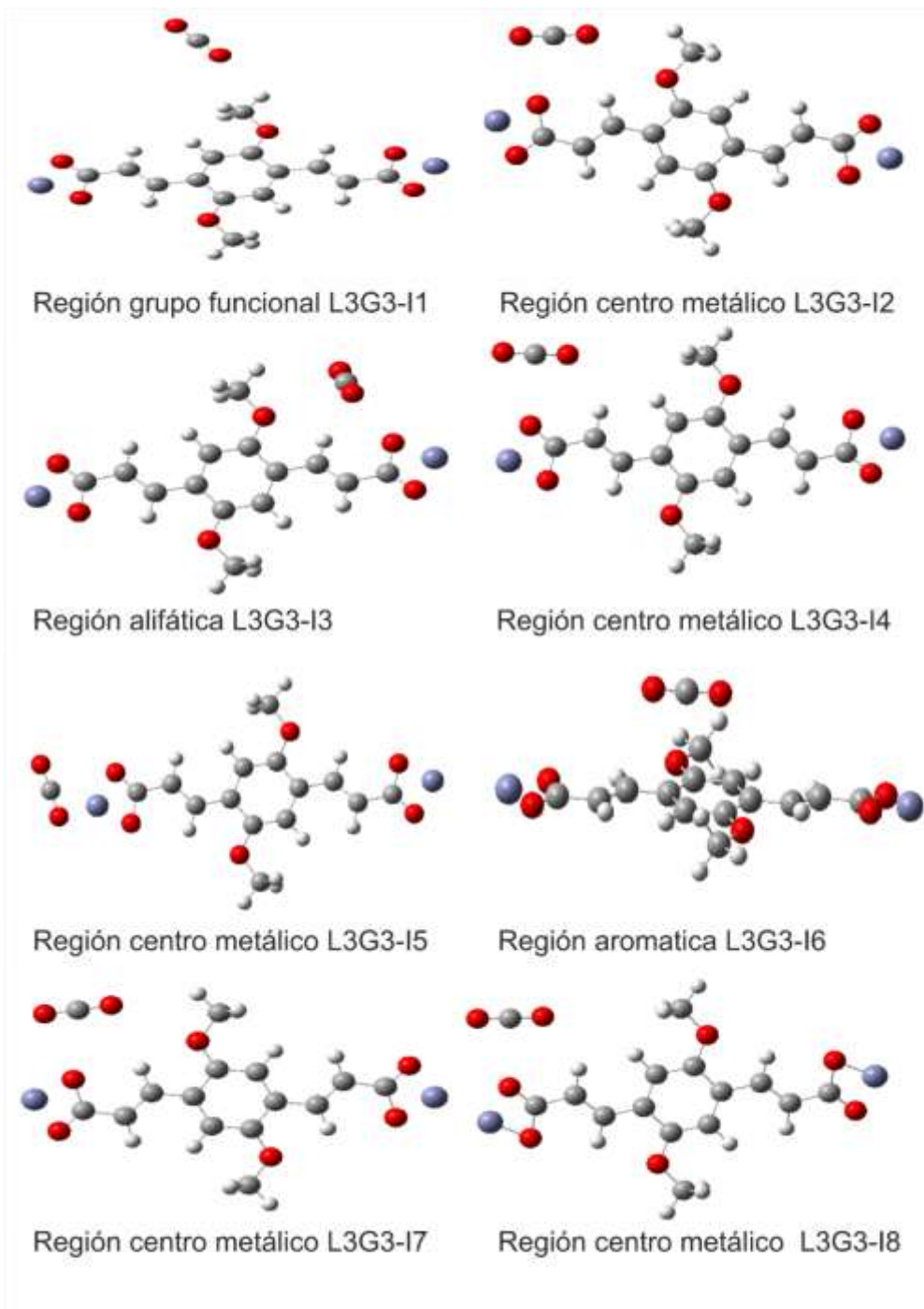
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L2, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_3$ :  $CO_2$ ).



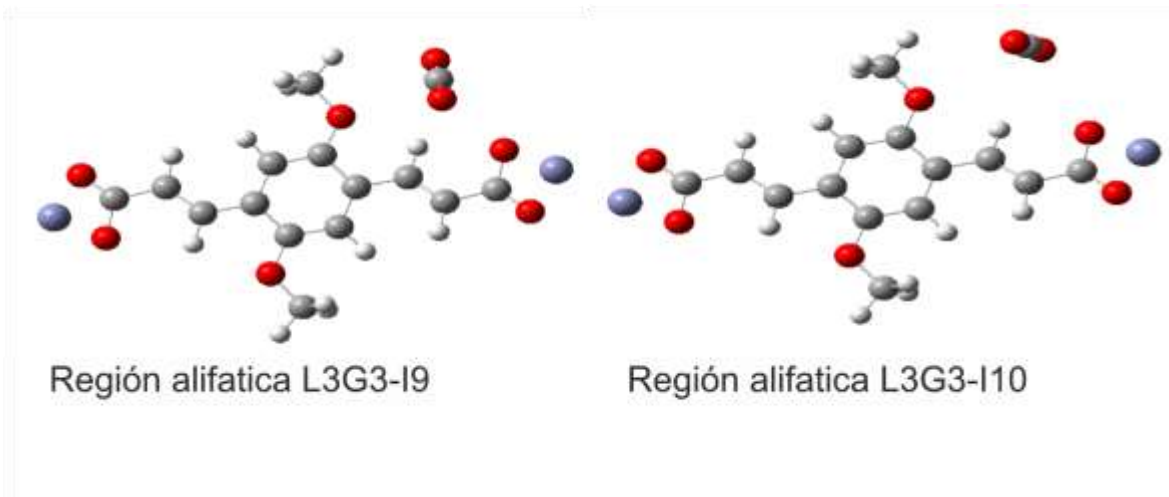
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L3, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_3$ :  $CO_2$ ).



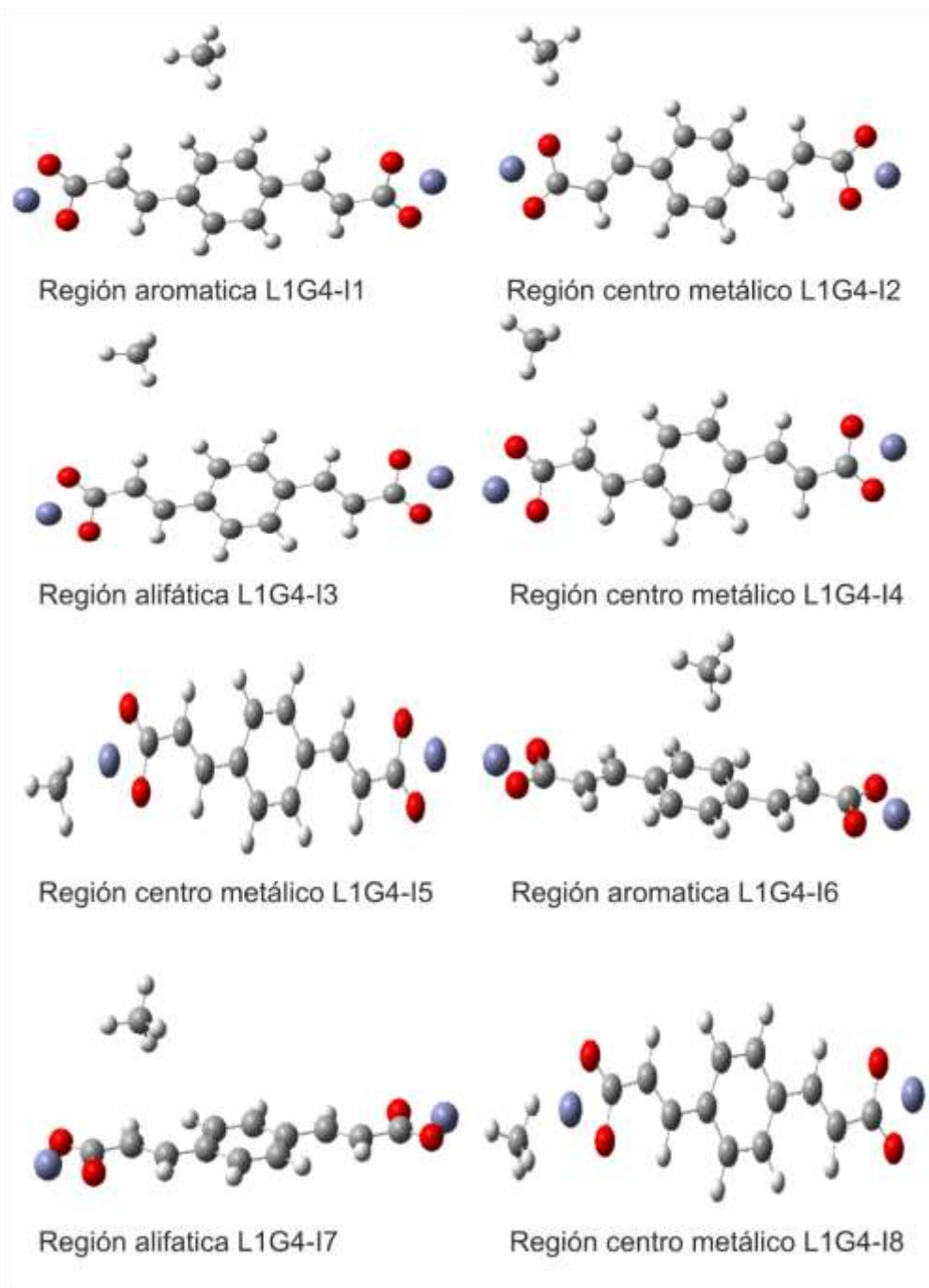
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Continuación clasificación de las regiones del ligando L3, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_3$ :  $CO_2$ ).



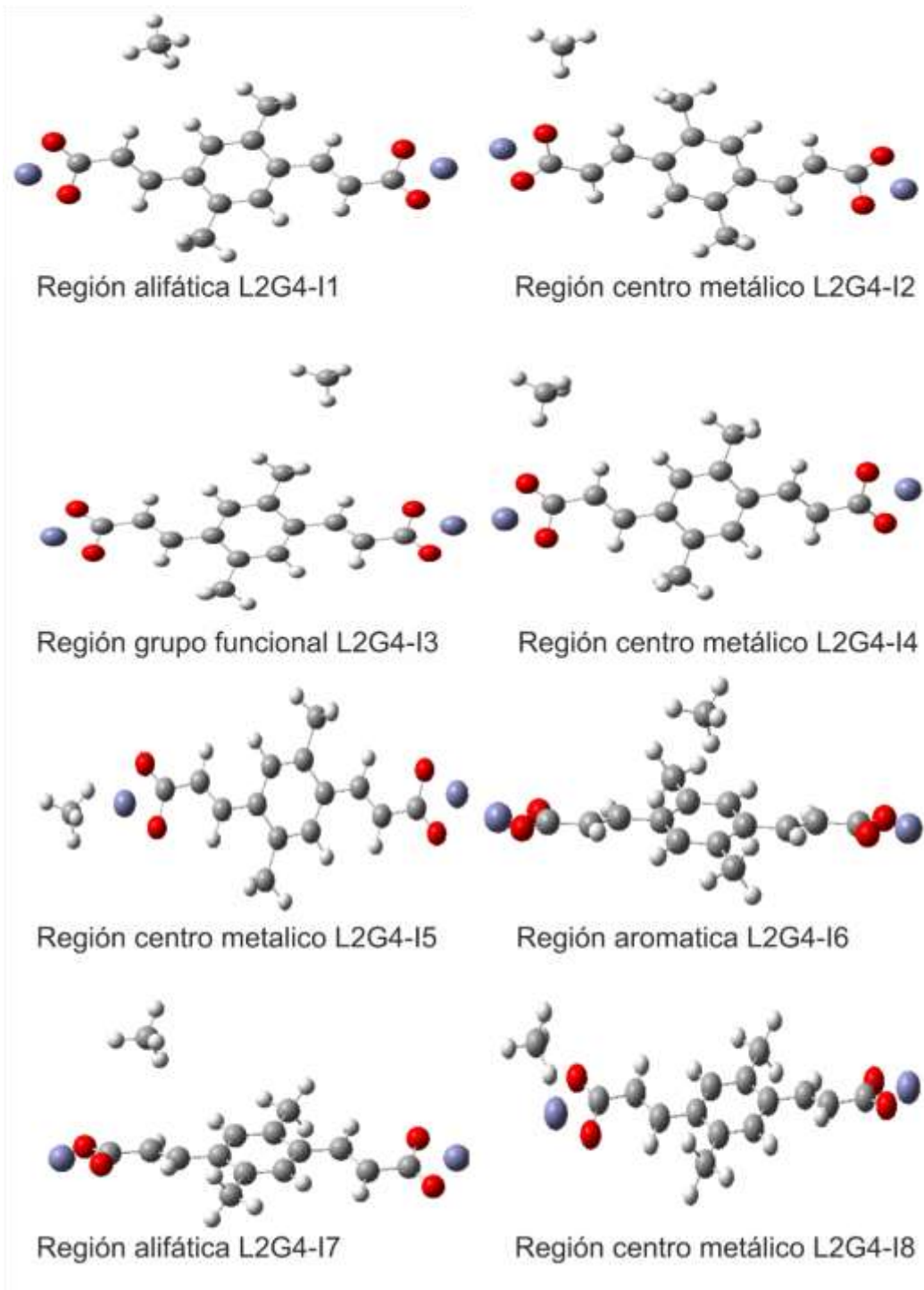
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L1, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_4$ :  $CH_4$ ).



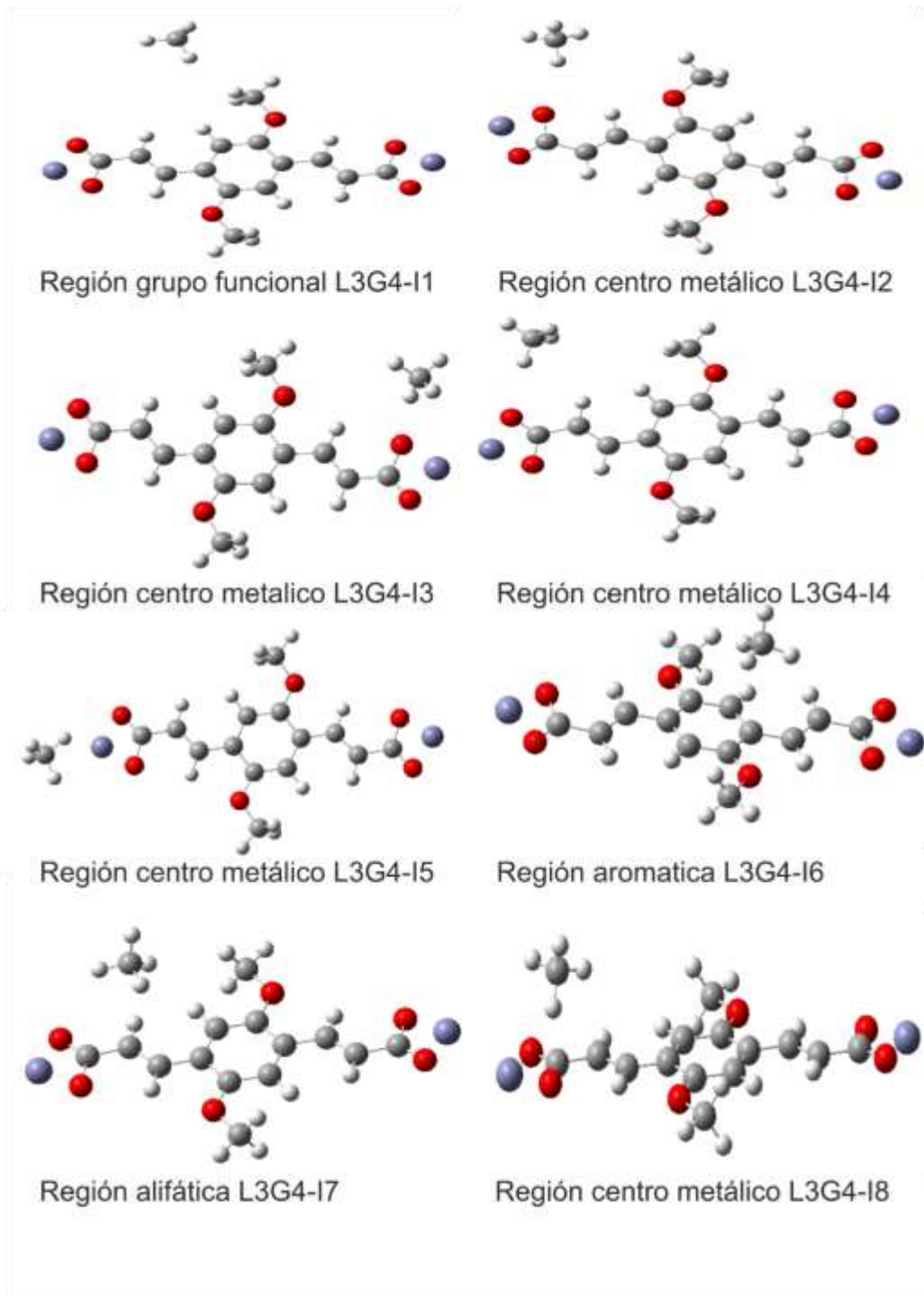
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L2, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_4$ :  $CH_4$ ).



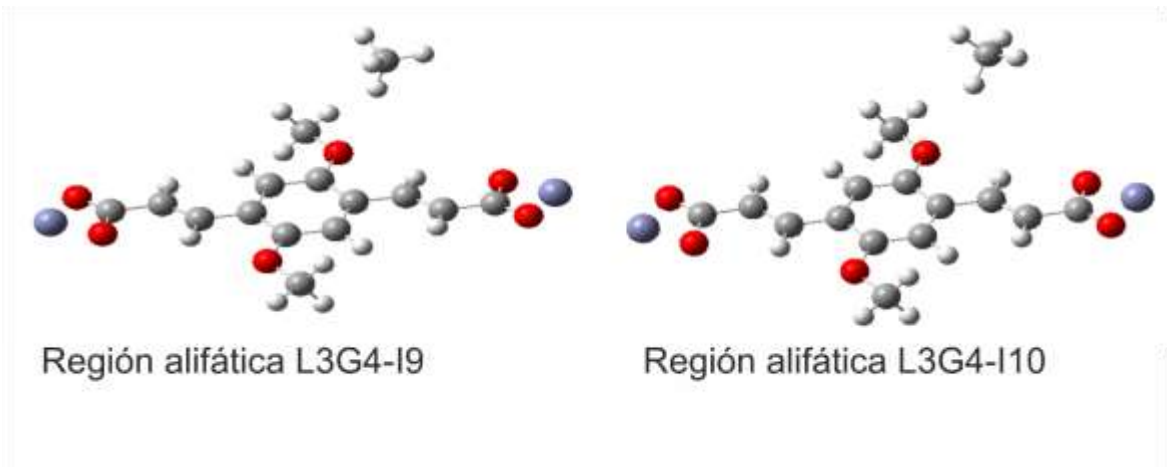
## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Clasificación de las regiones del ligando L3, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_4$ :  $CH_4$ ).



## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Continuación clasificación de las regiones del ligando L3, el cual interactúa con cada una de las moléculas de los gases ( $G_4$ :  $CH_4$ ).



## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

*Apéndice B: Información de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn, L2-Zn, L3-Zn).*

Información de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn, L2-Zn, L3-Zn), el cual interactúa con la molécula de gas ( $G_1: N_2$ ).

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observacion L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L1-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observacion            |
| I1                          | -11629638   | 3,73379596            | 0,56275124           | 0,79681414 | Region alifatica       |
| I2                          | -11629638,6 | 4,296547204           | 0                    | 1          | Region alifatica       |
| I3                          | -11629638,1 | 3,843394911           | 0,45315229           | 0,8328529  | Region alifatica       |
| I4                          | -11629638,5 | 4,232199589           | 0,06434762           | 0,97436281 | Region alifatica       |
| I5                          | -11629638,1 | 3,800492194           | 0,49605501           | 0,81855528 | Region centro metalico |
| I6                          | -11629634,8 | 0,46745179            | 3,82909541           | 0,2132109  | Region aromatica       |
| I7                          | -11629634,9 | 0,58128814            | 3,71525906           | 0,22323559 | Region alifatica       |
| I8                          | -11629638,5 | 4,183020482           | 0,11352672           | 0,95521304 | Region alifatica       |

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observacion L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L2-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observacion            |
| I1                          | -11835754,8 | 3,361682111           | 1,08066846           | 0,64650648 | Region alifatica       |
| I2                          | -11835755,9 | 4,430527415           | 0,01182315           | 0,99523939 | Region alifatica       |
| I3                          | -11835754,8 | 3,322116196           | 1,12023437           | 0,63626421 | Region alifatica       |
| I4                          | -11835755,5 | 4,072957395           | 0,36939317           | 0,86148989 | Region alifatica       |
| I5                          | -11835755   | 3,564618297           | 0,87773227           | 0,70168947 | Region centro metalico |
| I6                          | -11835755,9 | 4,442350568           | 0                    | 1          | Region alifatica       |
| I7                          | -11835754,7 | 3,188793909           | 1,25355666           | 0,6029313  | Region centro metalico |
| I8                          | -11835755,6 | 4,148750355           | 0,29360021           | 0,888251   | Region alifatica       |

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observacion L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L3-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observacion            |
| I1                          | -12230208,1 | 1,397905258           | 2,4931832            | 0,3655758  | Region aromatica       |
| I2                          | -12230210,5 | 3,763378259           | 0,1277102            | 0,94976041 | Region alifatica       |
| I3                          | -12230210,5 | 3,771875715           | 0,11921274           | 0,95302339 | Region alifatica       |
| I4                          | -12230210,6 | 3,89108846            | 0                    | 1          | Region alifatica       |
| I5                          | -12230210,4 | 3,67115576            | 0,2199327            | 0,91505808 | Region centro metalico |
| I6                          | -12230206,2 | -0,4997441            | 4,39083256           | 0,16995901 | Region aromatica       |
| I7                          | -12230207   | 0,269139482           | 3,62194898           | 0,23180323 | Region alifatica       |
| I8                          | -12230207,2 | 0,464885024           | 3,42620344           | 0,25085984 | Region centro metalico |
| I9                          | -12230209,1 | 2,404053751           | 1,48703471           | 0,54870911 | Region alifatica       |
| I10                         | -12230210,5 | 3,761273              | 0,12981546           | 0,94895374 | Region alifatica       |

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Información de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn, L2-Zn, L3-Zn), el cual interactúa con la molécula de gas ( $G_2$ :  $H_2O$ ).

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observación L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L1-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observación            |
| I1                          | -11542813,4 | 43,7781346            | 26,2824083           | 2,4719E-05 | Region alifatica       |
| I2                          | -11542816,1 | 46,50350195           | 23,5570409           | 7,426E-05  | Region alifatica       |
| I3                          | -11542813,3 | 43,70272231           | 26,3578205           | 2,3978E-05 | Region alifatica       |
| I4                          | -11542813,6 | 43,96358262           | 26,0969602           | 2,6641E-05 | Region alifatica       |
| I5                          | -11542839,7 | 70,06054285           | 0                    | 1          | Region centro metalico |
| I6                          | -11542815,8 | 46,2074032            | 23,8531396           | 6,5895E-05 | Region alifatica       |
| I7                          | -11542816,1 | 46,53873905           | 23,5218038           | 7,5324E-05 | Region alifatica       |
| I8                          | -11542839,3 | 69,66924778           | 0,39129507           | 0,85390797 | Region centro metalico |

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observación L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L2-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observación            |
| I1                          | -11748930,4 | 43,67033958           | 25,5923456           | 3,2658E-05 | Region alifatica       |
| I2                          | -11748934,1 | 47,28857116           | 21,9741141           | 0,00014068 | Region alifatica       |
| I3                          | -11748933   | 46,26735261           | 22,9953326           | 9,3157E-05 | Region alifatica       |
| I4                          | -11748930,3 | 43,51553726           | 25,747148            | 3,068E-05  | Region alifatica       |
| I5                          | -11748955,9 | 69,17315297           | 0,08953225           | 0,96450873 | Region centro metalico |
| I6                          | -11748934,5 | 47,71599553           | 21,5466897           | 0,00016717 | Region alifatica       |
| I7                          | -11748934,2 | 47,45522947           | 21,8074557           | 0,00015047 | Region alifatica       |
| I8                          | -11748956   | 69,26268522           | 0                    | 1          | Region centro metalico |

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observación L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L3-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observación            |
| I1                          | -12143388,3 | 46,26051951           | 22,9364438           | 9,5398E-05 | Region alifatica       |
| I2                          | -12143386,3 | 44,27717717           | 24,9197861           | 4,2844E-05 | Region alifatica       |
| I3                          | -12143386,2 | 44,232389             | 24,9645743           | 4,2076E-05 | Region alifatica       |
| I4                          | -12143388,3 | 46,29622314           | 22,9007402           | 9,6783E-05 | Region alifatica       |
| I5                          | -12143411,2 | 69,19696331           | 0                    | 1          | Region centro metalico |
| I6                          | -12143388,4 | 46,35857162           | 22,8383917           | 9,9249E-05 | Region alifatica       |
| I8                          | -12143410,8 | 68,79617443           | 0,40078888           | 0,8506422  | Region centro metalico |
| I9                          | -12143386   | 44,01173437           | 25,1852289           | 3,8491E-05 | Region alifatica       |
| I10                         | -12143386,2 | 44,19886893           | 24,9980944           | 4,1511E-05 | Region alifatica       |

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Información de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn, L2-Zn, L3-Zn), el cual interactúa con la molécula de gas ( $G_3$ :  $CO_2$ ).

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observación L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L1-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observación            |
| I1                          | -11836982,1 | 3,329390798           | 13,6760484           | 0,00400651 | Region aromatica       |
| I2                          | -11836995,5 | 16,74718424           | 0,258255             | 0,90101342 | Region centro metalico |
| I3                          | -11836984   | 5,256274704           | 11,7491645           | 0,00872016 | Region aromatica       |
| I4                          | -11836995,7 | 16,87474235           | 0,13069689           | 0,9486162  | Region centro metalico |
| I5                          | -11836994,2 | 15,39160533           | 1,61383391           | 0,52133385 | Region centro metalico |
| I6                          | -11836980,8 | 2,023446696           | 14,9819925           | 0,00236511 | Region aromatica       |
| I7                          | -11836982,5 | 3,748633368           | 13,2568059           | 0,0047452  | Region alifatica       |
| I8                          | -11836995,8 | 17,00543924           | 0                    | 1          | Region centro metalico |

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observación L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L2-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observación            |
| I1                          | -12043112,9 | 16,97936947           | 0                    | 1          | Region centro metalico |
| I2                          | -12043112,5 | 16,52461363           | 0,45475584           | 0,83231404 | Region centro metalico |
| I3                          | -12043112,6 | 16,66026229           | 0,31910718           | 0,87915341 | Region centro metalico |
| I4                          | -12043112,8 | 16,8203412            | 0,15902827           | 0,93783063 | Region centro metalico |
| I5                          | -12043112,5 | 16,5393436            | 0,44002587           | 0,83727706 | Region centro metalico |
| I6                          | -12043100,4 | 4,48842486            | 12,4909446           | 0,00646398 | Region aromatica       |
| I7                          | -12043112,4 | 16,41888989           | 0,56047959           | 0,79754505 | Region centro metalico |
| I8                          | -12043096,9 | 0,974401785           | 16,0049677           | 0,00156508 | Region centro metalico |

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observación L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L3-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observación            |
| I1                          | -12437555,7 | 4,482589426           | 13,1065171           | 0,00504195 | Region aromatica       |
| I2                          | -12437566,5 | 15,36332258           | 2,22578391           | 0,40723871 | Region centro metalico |
| I3                          | -12437566,3 | 15,10929634           | 2,47981014           | 0,36755434 | Region centro metalico |
| I4                          | -12437568,8 | 17,58910648           | 0                    | 1          | Region centro metalico |
| I5                          | -12437552,5 | 1,365776461           | 16,22333             | 0,00143305 | Region centro metalico |
| I6                          | -12437552,2 | 1,00237683            | 16,5867297           | 0,00123755 | Region aromatica       |
| I7                          | -12437566,7 | 15,47683688           | 2,1122696            | 0,42633072 | Region centro metalico |
| I8                          | -12437568,7 | 17,49921083           | 0,08989565           | 0,96436727 | Region centro metalico |
| I9                          | -12437566,4 | 15,23689265           | 2,35221383           | 0,38697912 | Region centro metalico |
| I10                         | -12437566,4 | 15,26929014           | 2,31981635           | 0,39207251 | Region centro metalico |

## CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIONES MOLECULARES

Información de cada uno de los ligandos coordinados con el metal zinc (L1-Zn, L2-Zn, L3-Zn), el cual interactúa con la molécula de gas ( $G_4$ :  $CH_4$ ).

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observacion L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L1-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observacion            |
| I1                          | -11448619,4 | 0,626022361           | 5,26919172           | 0,11922828 | Region aromatica       |
| I2                          | -11448624   | 5,253187595           | 0,64202649           | 0,77172241 | Region centro metalico |
| I3                          | -11448624,6 | 5,828817654           | 0,06639643           | 0,97355742 | Region centro metalico |
| I4                          | -11448624,7 | 5,895214081           | 0                    | 1          | Region centro metalico |
| I5                          | -11448622,7 | 3,927868357           | 1,96734572           | 0,45201193 | Region centro metalico |
| I6                          | -11448619,3 | 0,522806497           | 5,37240758           | 0,11436335 | Region aromatica       |
| I7                          | -11448619,3 | 0,472099351           | 5,42311473           | 0,11204657 | Region alifatica       |
| I8                          | -11448622,5 | 3,723943723           | 2,17127036           | 0,41629823 | Region centro metalico |

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observacion L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L2-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observacion            |
| I1                          | -11654736,2 | 0,226859089           | 5,24786166           | 0,12025916 | Region aromatica       |
| I2                          | -11654740,6 | 4,612421429           | 0,86229932           | 0,70607389 | Region centro metalico |
| I3                          | -11654735,4 | -0,567629708          | 6,04235046           | 0,08726792 | Region aromatica       |
| I4                          | -11654741,4 | 5,474720748           | 0                    | 1          | Region centro metalico |
| I5                          | -11654739,2 | 3,264811775           | 2,20990897           | 0,4098564  | Region centro metalico |
| I6                          | -11654736,1 | 0,184099777           | 5,29062097           | 0,1182015  | Region aromatica       |
| I7                          | -11654741,3 | 5,318589719           | 0,15613103           | 0,93892794 | Region centro metalico |
| I8                          | -11654739,4 | 3,411091691           | 2,06362906           | 0,43478313 | Region centro metalico |

| Energías de Interacción L-G |             | Energía Interactuante | Promedio estadístico |            | Observacion L-G        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| L3-Zn                       |             |                       |                      |            |                        |
| Sistema                     | E(kj/mol)   | E(kj/mol)             | Referencia           | Boltzmann  | Observacion            |
| I1                          | -12049191   | -0,210155647          | 5,64204683           | 0,10257054 | Region aromatica       |
| I2                          | -12049196,2 | 5,023562996           | 0,40832818           | 0,84805767 | Region centro metalico |
| I3                          | -12049196,1 | 4,881952006           | 0,54993917           | 0,80094523 | Region centro metalico |
| I4                          | -12049196,6 | 5,431891181           | 0                    | 1          | Region centro metalico |
| I5                          | -12049194,5 | 3,270944813           | 2,16094637           | 0,41803652 | Region centro metalico |
| I6                          | -12049196,6 | 5,382294435           | 0,04959675           | 0,98018113 | Region centro metalico |
| I7                          | -12049196,5 | 5,333249964           | 0,09864122           | 0,96096922 | Region centro metalico |
| I8                          | -12049196   | 4,767882878           | 0,6640083            | 0,76490586 | Region centro metalico |
| I9                          | -12049193,7 | 2,502344759           | 2,92954642           | 0,30654105 | Region alifatica       |
| I10                         | -12049193,7 | 2,510132963           | 2,92175822           | 0,30750616 | Region aromatica       |