

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE LA ANALOGÍA
PRESIÓN-SOLVATACIÓN EN DISOLUCIONES
ACUOSAS

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Nubia Judith Mendoza Lugo

Bajo la dirección de los doctores

Valentín García Baonza
Mercedes Cáceres Alonso

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



**Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química-Física I**

**“Estudio espectroscópico de la
analogía presión-solvatación en
disoluciones acuosas”**

Memoria para optar al Grado de Doctor

presentada por:

Nubia Judith Mendoza Lugo

Madrid, 2013

Tesis Doctoral:

“Estudio espectroscópico de la analogía presión-solvatación en disoluciones acuosas”

Directores:

Valentín García Baonza
Doctor en Ciencias Químicas
Catedrático del Departamento de Química Física I (UCM)

Mercedes Cáceres Alonso
Doctor en Ciencias
Profesora Titular del Departamento de Química Física I (UCM)

Laura Jiménez Bonales
Doctor en Ciencias

Autor:

Nubia Judith Mendoza Lugo

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química-Física I

Madrid, 2013

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Preliminares	1
1.2 Estudios previos y motivación	2
1.3 Vibraciones moleculares en fases condensadas	9
1.4 Presión de solvatación	11
1.5 Objetivos de la tesis doctoral	15
Capítulo 2. Materiales y métodos	17
2.1 Espectroscopia Raman	17
2.1.1 Efecto Raman	18
Espectroscopia Raman convencional	18
La dispersión Raman	20
2.1.2 Descripción del equipo Raman	21
2.1.2.1 Láser de excitación	21
2.1.2.2 Microscopio	21
2.1.2.3 Espectrómetro	21
2.2 Células de medida	24
2.2.1 Célula de presión atmosférica	24
2.2.2 Celdas de alta presión	24
2.3 Reactivos y preparación de muestras	29
2.4 Adquisición de espectros	30
2.5 Análisis de espectros	31
2.5.1 Nomenclatura	31
2.5.2 Metodología del análisis d espectros	33
2.6 Referencias	35
Capítulo 3. Sistema metanol-agua	37
3.1 Preliminares	37
3.2 Análisis espectral: compuestos puros	37
Agua líquida	37
Metanol líquido	40
3.3 Espectroscopía Raman en la mezcla metanol-agua	33
3.3.1 Estructura de bandas correspondientes a las flexiones del grupo metilo	42
3.3.2 Estructura de bandas correspondiente a la resonancia de Fermi y tensiones del grupo metilo	43
3.3.3 Estructura de bandas correspondiente al grupo COH	47
3.3.4 Estructura de bandas correspondiente a la los enlaces OH	50
3.3.5 Interpretación estructural	54
3.4 Referencias	55
Capítulo 4. Sistema etanol – agua	57
4.1 Preliminares	57
4.2 Análisis espectral	57
4.3 Mezcla etanol – agua	59
4.3.1 Estructura de las bandas correspondientes a las tensiones y a las flexiones de los grupos CH ₂ y CH ₃	60
4.3.2 Estructura de las bandas correspondientes a las tensiones CCO y CO	66
4.3.2.1 Estructura de bandas correspondientes a la tensión CCO ..	66
4.3.2.2 Estructura de banda de tensión CO	67
4.3.3 Estructura correspondientes a las bandas del OH	69
4.4 Interpretación	71

4.5 Referencias	73
Capítulo 5. Sistema etilendiamina – agua	75
5.1 Análisis espectral de: etilendiamina pura	75
Estudio a presión atmosférica	75
Estudio en función de la presión	76
5.2 Mezclas etilendiamina – agua	83
5.2.1 Vibraciones de esqueleto y deformaciones de los grupos CH ₂ (balaceo) y NH ₂ (cabeceo)	84
5.2.2 Vibraciones de Esqueleto	85
5.2.3 Deformaciones de los grupos CH ₂ y NH ₂	86
5.2.4 Tensiones del grupo metileno	88
5.2.5 Tensiones del grupo NH ₂	86
5.3 Referencias	90
Capítulo 6. Discusión de resultados	95
6.1 Preliminares	95
6.2 Presión de solvatación	96
6.2.1 Efecto hidrofóbico	96
6.2.2 Efecto hidrofílico	98
6.2.2.1 Enlace C-O	98
6.2.2.2 Enlace O-H covalente y el enlace de hidrógeno	99
6.2.3 Enlace N-H y enlace de hidrógeno	99
6.3 Densidad energética de cohesión, CED	100
6.4 Parámetro de Grüneisen	106
6.5 Datos de mezclas de alta presión con mezclas a presión atmosférica	113
6.6 Referencias	114
Capítulo 7. Conclusiones	117
Abstract (in English)	119

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 PRELIMINARES

La investigación sobre las mezclas y disoluciones líquidas experimentó un importante auge entre las décadas de 1970 a 1990 con el desarrollo de ecuaciones de estado¹ basadas en la Termodinámica Estadística y el avance de los métodos de simulación por computadora.² Todo ello permitió comprobar la validez de los modelos teóricos existentes, pues se disponía de abundante información experimental sobre numerosas propiedades termodinámicas en función de la presión y la temperatura. Sin embargo –si bien el área de la Ingeniería Química se benefició enormemente de dichos avances^{3,4}– el interés sobre el estudio de las mezclas líquidas experimentó un progresivo declive que ha continuado hasta nuestros días. Como ocurre con frecuencia, el hecho de que una determinada área científica pierda vigencia en ningún caso significa que se hayan resuelto todas las incógnitas, sino que dejan de estar de moda precisamente porque necesitan de metodologías aún por desarrollar. Afortunadamente, con el progreso científico, se desarrollan nuevas técnicas experimentales y/o modelos teóricos que permiten revitalizar antiguos retos científicos y producir avances significativos en nuestro entendimiento de los fenómenos naturales. De alguna forma, la motivación para acometer esta Tesis Doctoral puede enclavarse dentro de esta línea de actuación.

Aunque de forma algo intermitente, nuestro grupo de investigación lleva varias décadas estudiando las mezclas líquidas desde diferentes puntos de vista, y ya se han dedicado algunas Tesis Doctorales al respecto. Cabría entonces preguntarse: ¿Qué nuevos conocimientos podemos aportar sobre el comportamiento de las mezclas de líquidos? Desde nuestro punto de vista, consideramos que no existe todavía una conexión clara entre las interacciones intermoleculares y el comportamiento macroscópico de las mezclas de líquidos, en particular las disoluciones acuosas y, muy en especial, su comportamiento a altas presiones. Si aún no comprendemos bien el comportamiento del agua líquida, ¿cómo pretendemos entender las disoluciones! Naturalmente, nuestro limitado entendimiento del enlace de hidrógeno tiene bastante que ver con esta situación. De hecho, a pesar de que el interés por las mezclas líquidas ha disminuido notablemente, el interés por las disoluciones acuosas se ha mantenido a lo largo de estos años, dada su importancia fundamental en sistemas biológicos⁵ y sus innumerables aplicaciones tecnológicas.

En esta Tesis Doctoral –basándonos en experimentos de espectroscopía vibracional– pretendemos dar una interpretación microscópica de las interacciones intermoleculares del agua con otras moléculas relativamente simples, y cuantificar dichas interacciones en términos de la variable presión.

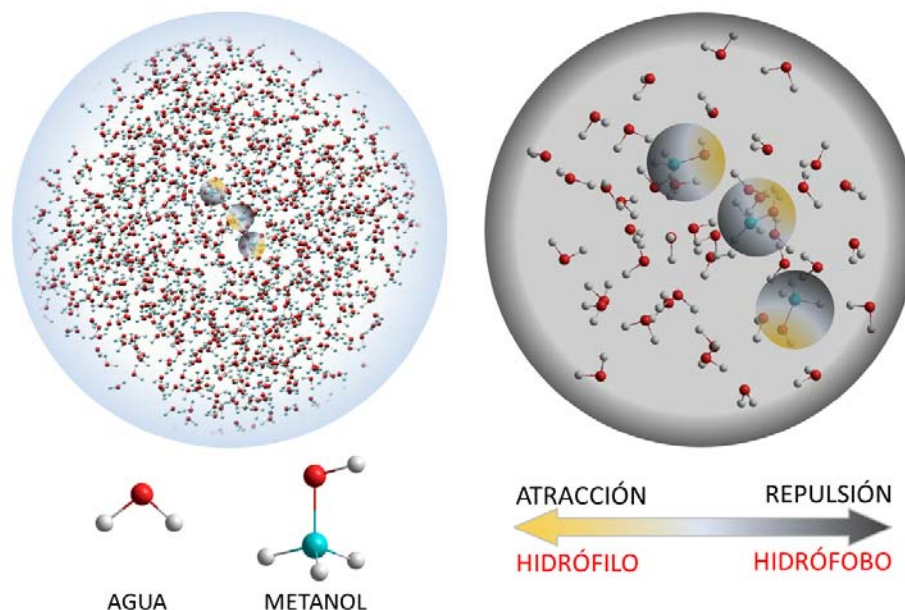


Figura 1.1. Interacciones sobre las moléculas de metanol en disolución acuosa. A nivel individual, cada molécula de metanol experimenta simultáneamente una atracción (presión negativa) y una repulsión (presión positiva) sobre los grupos los grupos $-OH$ y $-CH_3$, respectivamente, dependiendo del tipo de interacción predominante con las moléculas de agua circundantes.

A lo largo de toda la memoria, la variable presión debe siempre entenderse como aquella a la que están sometidas las moléculas en el seno de una disolución, independientemente de que la presión se aplique externamente o que resulte de las interacciones intermoleculares, y que localmente puede ser positiva o negativa (Figura 1.1). Por ello, para llevar a cabo nuestra interpretación recurriremos al concepto de *presión local*, entendida como una *presión de solvatación*, y trataremos de relacionarlo con la presión macroscópica, tal y cómo se concibe habitualmente desde el punto de vista termodinámico. Nuestro objetivo es analizar hasta qué punto un efecto de mezcla es o no comparable, a nivel molecular local, al que ejerce la presión hidrostática sobre las moléculas de un líquido en estado puro.

El vertiginoso desarrollo experimentado en las dos últimas décadas por la espectroscopía Raman y las técnicas de alta presión hace posible abordar este reto, puesto que las bases teóricas siguen siendo esencialmente las mismas. Además, algunos estudios recientes^{6,7,8} facilitan la labor de desarrollar un modelo que permita relacionar resultados de espectroscopía con el comportamiento macroscópico de las disoluciones. En este contexto, conceptos tales como los de constante de fuerza, orden y compresibilidad de enlace, hidrofobia e hidrofilia se entrelazan y superponen, haciendo necesario proporcionar un marco que permita relacionar todos ellos de forma unificada y coherente.

Debemos indicar que, aunque nuestro interés radica en relacionar el efecto de mezcla con la variable presión, la mayoría de los experimentos de esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo en condiciones atmosféricas. Por supuesto, una correcta interpretación de los resultados requiere disponer de experimentos de espectroscopía de vibración bajo presión para los componentes puros. A la hora de abordar este trabajo nuestro grupo de investigación ya disponía de estudios Raman a alta presión para el agua y el metanol puros, motivo por el que comenzamos nuestro estudio por la mezcla de ambos componentes (Capítulo 3), para luego extenderlo a moléculas más complejas, tales como el etanol (Capítulo 4) y la etilendiamina (Capítulo 5). En el caso del etanol existen suficientes estudios previos en la literatura, mientras que para la etilendiamina no existían resultados de alta presión contrastados y ha sido necesario llevar a cabo experimentos

de espectroscopía Raman en celdas tipo yunque (Capítulo 2), en la que nuestro grupo ha adquirido bastante experiencia en las dos últimas décadas.

Por último, conviene precisar que las consecuencias de la presión de solvatación en las propiedades termodinámicas caen fuera del ámbito de este trabajo, aunque a lo largo del texto se discutirán algunos aspectos relativos al comportamiento de las disoluciones acuosas observado macroscópicamente.

1.2 ESTUDIOS PREVIOS Y MOTIVACIÓN

El espectacular desarrollo científico de las últimas décadas no se ha plasmado aún en un modelo que explique completamente la rica fenomenología del agua y sus disoluciones. De hecho, a medida que se sofistican las técnicas experimentales de diagnóstico y se perfeccionan los métodos de cálculo computacional, surgen nuevas incógnitas sobre el comportamiento de estos sistemas. A día de hoy, parece que solo existe consenso en que es el enlace de hidrógeno quien determina la mayoría de sus propiedades.

Como es bien sabido, la formación de enlaces de hidrógeno puede modificar significativamente las propiedades físicas de gases, líquidos y sólidos, y como consecuencia su comportamiento químico.⁹ En general, cuando en un sistema aparecen interacciones de enlace de hidrógeno, dicho sistema suele presentar un comportamiento anómalo, y las anomalías suelen tener una fuerte dependencia con la temperatura y la presión. Aunque el agua es el sistema con enlace de hidrógeno más relevante, el número de fenómenos en los que el enlace de hidrógeno juega un papel fundamental es muy numeroso y su estudio concierne a diversas disciplinas científicas, por lo que su estudio puede aportar nuevas ideas para la interpretación de fenómenos muy diferentes a los tratados en esta Tesis Doctoral.

Desde los primeros indicios de la existencia del enlace de hidrógeno se han planteado incontables modelos y teorías para intentar comprender la naturaleza de esta singular interacción. Sin embargo, todavía existe un debate abierto en torno a su naturaleza y alcance. El enlace de hidrógeno se caracteriza por un acusado carácter direccional, por un acortamiento de la distancia entre los átomos respecto a la suma de sus radios de van der Waals, y por la energía de interacción relativamente débil (ca. 5-50 kJ/mol). La geometría de un enlace de hidrógeno (representado genéricamente como $AH\cdots B$) se suele describir con tres variables: la longitud del enlace covalente $A-H$, la longitud del enlace de hidrógeno $H\cdots B$ y el ángulo entre ellos. En la Figura 1.2 se muestran ejemplos de la geometría de un dímero de moléculas de agua en fase gaseosa y de una unidad pentamérica característica de los agregados del agua líquida y que aparece en varias fases del hielo.¹⁰



Figura 1.2. Dímero de moléculas de agua y pentámero característico de fases condensadas.

En general, la distancia del enlace de hidrógeno depende de la naturaleza del átomo A y del átomo (o grupo de átomos) B. Una característica bastante general de todos los enlaces de hidrógeno es la elongación de la distancia del enlace covalente A-H, más pronunciada a medida que aumenta la fortaleza del enlace de hidrógeno.

Por otra parte, la energía de interacción de un enlace de hidrógeno puede considerarse como suma de diferentes contribuciones, que pueden ser electrostáticas, de inducción, etc. y que, junto con la repulsión, determinan el hábito de la curva de potencial que se muestra en la Figura 1.3. En general, a medida que se acercan dos moléculas, la repulsión crece fuertemente a distancias inferiores a unos 3 Å, sin embargo, los efectos de polarización, dispersión y transferencia de carga también se hacen más intensos, siendo los responsables de la estabilización del sistema a una distancia A...B de aproximadamente 2.5 Å.

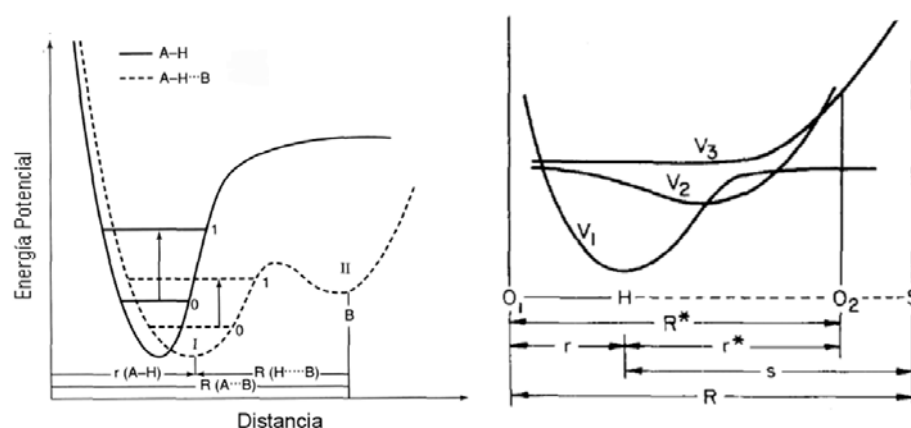


Figura 1.3. Representación esquemática de la energía de interacción entre los átomos AH...B involucrados en la formación de un enlace de hidrógeno. A la derecha se incluye la posibilidad de que exista interacción con el entorno (S), particularizado para un enlace de hidrógeno OH...O.¹¹

En definitiva, la formación de un enlace de hidrógeno conlleva una modificación de la curva de energía potencial, apareciendo un segundo mínimo. En enlaces de hidrógeno débiles y moderados la barrera energética que hay que vencer para formar el enlace H...B es grande, debido a la fuerte asimetría entre los dos mínimos. En los enlaces de hidrógeno denominados fuertes los mínimos se hacen más simétricos, dando lugar a enlaces de hidrógeno con una barrera baja, donde el mínimo de la superficie de energía potencial puede llegar a ser bastante plano, e incluso puede darse la situación en la que el hidrógeno se sitúe exactamente en medio de A y B, y se obtenga un sólo mínimo. Los experimentos en hielos a presiones ultra-altas (varias decenas de GPa) han contribuido a demostrar la existencia de curvas de energía potencial simétricas¹² y que el protón experimenta tránsitos entre los dos mínimos por efecto túnel.

En definitiva, como ya se adelantaba esquemáticamente en la Figura 1.1, una interacción repulsiva (*presión local positiva*) conllevaría un fortalecimiento del enlace de hidrógeno H...B y un debilitamiento del enlace covalente A-H, y lo contrario en el caso de una interacción atractiva (*presión local negativa*). Este concepto será de primordial importancia a la hora de interpretar nuestros resultados de espectroscopía Raman, dado que cualquier modificación en la fortaleza de un determinado enlace provoca inmediatamente un cambio en las frecuencias de las vibraciones que involucren a dicho enlace. Así, desde el punto de vista espectroscópico, la observación más importante que acompaña a la formación del enlace de hidrógeno, y que se ha convertido en su *huella dactilar*, es la disminución de la frecuencia de vibración del modo de tensión A-H. Para interpretar este fenómeno se han establecido diferentes correlaciones entre la frecuencia de la tensión A-H y la distancia del enlace de hidrógeno.¹³ Un dato relevante es que el corrimiento hacia el rojo también se observa en las frecuencias de tensión de B, aunque suele ser mucho menos acusado. Estas observaciones también se confirmarán a lo largo de esta Tesis Doctoral en todos los sistemas estudiados y están de acuerdo con modelos y cálculos mecano-cuánticos recientes que permiten relacionar las distancias O-H y H...O, tal y como se reproduce

en la Figura 1.4.¹⁴ El hábito observado para las distancias O-H (curva roja) y H...O (curva azul) en el agua, permite deducir que un aumento de la presión local conllevaría una reducción en la distancia O...O, una disminución en la distancia O-H y una disminución en la frecuencia de vibración observada.

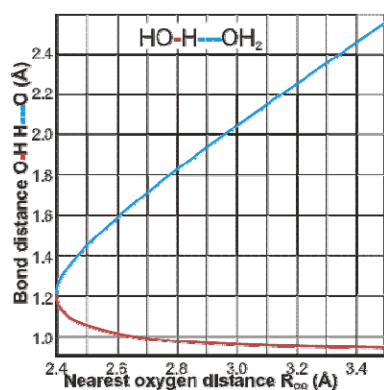


Figura 1.4. Variaciones de las distancias O-H y H...O obtenidas a partir de resultados de espectroscopía vibracional referidas a un modelo anarmónico (reproducida de la ref. 14).

Conviene resaltar que la interpretación del espectro de vibración de los sistemas asociados en condiciones ordinarias es una materia en sí misma controvertida, dado que, en general, dicho análisis espectroscópico está supeditado al desarrollo paralelo de modelos estructurales más o menos elaborados. Dicha interpretación puede alcanzar dimensiones formidables cuando se considera el efecto de la presión y/o la temperatura, dado que la conexión espectroscopía-estructura requiere el concurso de modelos y/o teorías provenientes a menudo de diferentes especialidades científicas.

Históricamente han existido dos propuestas para interpretar la estructura del agua líquida. La primera de ellas es el denominado *modelo continuo*, el cual propone que la estructura del agua líquida es semejante a una red continua donde existe una coordinación cuasi-tetraédrica del oxígeno con sus primeros vecinos (se une a dos hidrógenos covalentemente, y a otros dos a través de enlace de hidrógeno), pero esta coordinación se ve deformada por variaciones de los ángulos de torsión. La segunda propuesta incluye los denominados *modelos de mezcla*, que intentan dar una explicación del orden a corto alcance del agua líquida por la formación de pequeños agregados dentro de la estructura. En ambos casos, toma especial relevancia como unidad estructural básica el pentámero representado en la Figura 1.2, y que a veces se conoce como *pentámero de Walrafen*, dado que fue este autor quien utilizó este modelo para interpretar los espectros Raman del agua en función de la temperatura.¹⁵ En dicho pentámero cinco moléculas de agua se agregan a través de enlaces de hidrógeno, donde se definen dos tipos de enlaces para el O-H en una determinada molécula de agua: dador y aceptor (Figura 1.5).

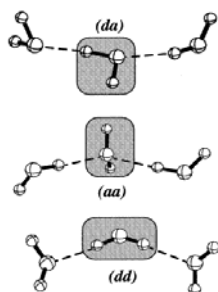


Figura 1.5. Definición de enlaces de hidrógeno dador y aceptor para una molécula de agua en los términos de protón dador (*d*) o protón aceptor (*a*) de acuerdo con la posibilidad que presenta el enlace de transferir o aceptar parcialmente carga eléctrica de las moléculas vecinas.

De acuerdo con este modelo, en un pentámero podemos encontrar grupos OH dadores y aceptores, así como grupos OH libres y unidos mediante enlace de hidrógeno simple o múltiple. Denominamos tipo libre a aquel OH identificado con una molécula de agua libre o moléculas en la que pueda estar presente un enlace dador pero en la que el átomo de oxígeno no participe en otros enlaces. El tipo OH simple se caracteriza por la presencia de un enlace tipo aceptor en la molécula o dos enlaces de tipo dador con sus vecinas. Finalmente, el enlace múltiple se asocia a aquellas moléculas centrales en las que existen enlaces de tipo dador y aceptor de forma simultánea.

Según este sencillo modelo, la banda vibracional del agua líquida correspondiente a las tensiones del grupo OH (3100 a 3600 cm^{-1}) podría descomponerse en tres contribuciones, tal y como se muestra en la Figura 1.6. para el espectro Raman, y que en IR tendría una forma similar.

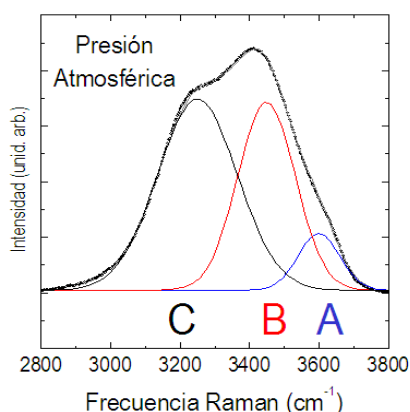


Figura 1.6. Descomposición de la banda de las tensiones OH (espectro Raman de agua líquida en condiciones ambiente con excitación a 488.0 nm): (A), OH libres, (B) enlace de hidrógeno simple y (C) enlace de hidrógeno múltiple.

A pesar de su aparente sencillez, se ha demostrado recientemente¹⁶⁻¹⁸ que la descomposición espectral descrita en la Figura 1.6 permite dar una interpretación cualitativa bastante razonable de la evolución estructural del agua. No obstante, el espectro de vibración del agua en sus diferentes fases se compone de al menos cinco contribuciones bien definidas, como se deduce de resultados de CARS (*coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*) en agua líquida,¹⁹ resultados de espectroscopía de alta resolución en agregados de agua en fase gaseosa,²⁰ y diferentes experimentos de espectroscopía de vibración en las fases del agua/hielo.²¹

Como comprobaremos a lo largo de esta memoria, este tipo de modelos sirven para entender el efecto de mezcla sobre el entramado de enlaces de hidrógeno y evaluar cualitativamente su influencia en términos de presión local. Un ejemplo de lo que pueden aportar estos modelos es precisamente evaluar cómo afecta la presión hidrostática al entramado de enlaces de hidrógeno en el agua líquida, y que discutiremos aquí brevemente. Así, a partir de experimentos Raman a temperatura ambiente en el agua líquida hasta 1 GPa , se puede evaluar la evolución en la intensidad relativa de la estructura de bandas descrita anteriormente. Los resultados aparecen representados en la Figura 1.7 y se observa cómo un aumento de presión parece provocar un mayor grado de agregación, es decir, el número de grupos OH con enlace de hidrógeno múltiple aumenta a expensas de grupos OH con enlace de hidrógeno simple, mientras que el número de grupos OH libres permanece prácticamente constante. Además, a partir de 0.3 GPa parece producirse una estabilización en la composición de los enlaces de hidrógeno, de acuerdo con los cambios estructurales encontrados en experimentos de difracción²² y simulaciones por dinámica molecular.²³

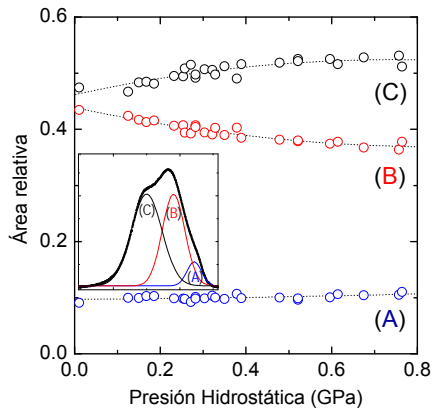
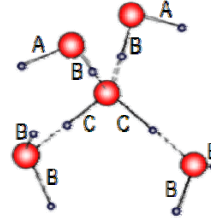


Figura 1.7. Evolución con la presión de las contribuciones (A), (B) y (C) en el espectro Raman del agua líquida y distribución de enlaces de hidrógeno en un pentámero.



Naturalmente, el complejo entramado de enlaces de hidrógeno presente en el agua y sus disoluciones impide separar las frecuencias individuales de cada molécula y debemos entender que el espectro de vibración simplemente refleja una distribución promediada de enlaces de hidrógeno. Debemos entonces reconocer que es difícil –por no decir imposible– separar en componentes definidas la distribución de enlaces de hidrógeno presente en una determinada mezcla. Por ello, en esta Tesis Doctoral analizaremos los cambios en la estructura de bandas de la región espectral del enlace OH de forma global. Dichos cambios se aprecian mucho mejor a partir de los denominados *espectros diferencia*, sin recurrir a un análisis de perfiles. Como ejemplo se muestran en la Figura 1.8 los espectros diferencia del agua a 0.3 y 0.6 GPa obtenidos restando el espectro Raman a presión atmosférica. Como se puede observar, aunque el cambio en la estructura del agua en el rango de presiones considerado es ciertamente pequeño, se aprecia un ligero aumento relativo de intensidad alrededor de 3250 cm^{-1} , en concordancia con el análisis de bandas previo.

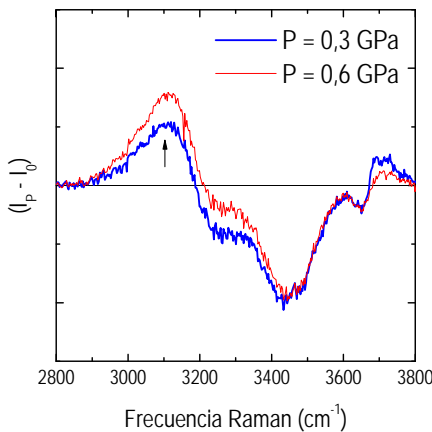


Figura 1.8. Espectros Raman diferencia de 0,3 y 0,6 GPa referidos al espectro del agua líquida en condiciones ambiente.

El análisis anterior demuestra que la espectroscopía Raman es capaz de detectar pequeños cambios en la estructura y composición de los agregados moleculares presentes en el agua líquida. No obstante, dicho análisis requiere disponer de espectros de extraordinaria calidad y hay que resaltar que todos los resultados presentados en esta Tesis Doctoral proceden de seleccionar aquellas series de medidas que presentan una mejor relación señal/ruido, habiéndose repetido todos los experimentos en varias ocasiones hasta conseguir la calidad deseada. Como se discutirá en el Capítulo 2, si se dispone de espectros de suficiente calidad, en lugar de utilizar los espectros diferencia (en el fondo, la primera derivada del espectro), el análisis de la segunda derivada del espectro Raman permite identificar con una precisión aún mayor la

distribución de enlaces de hidrógeno en las diferentes disoluciones y relacionarlas entre sí. En la Figura 1.9 se muestra la segunda derivada del espectro Raman del agua líquida resultado de un promedio de más de treinta espectros registrados entre presión atmosférica y 1 GPa, donde se puede apreciar la compleja subestructura de enlaces de hidrógeno presente. No obstante, también hay que resaltar que el espectro de vibración del agua en la zona de las tensiones OH viene dominado por tres contribuciones, lo que valida la utilización del modelo discutido anteriormente cuando la calidad de los espectros no es muy alta.²⁴

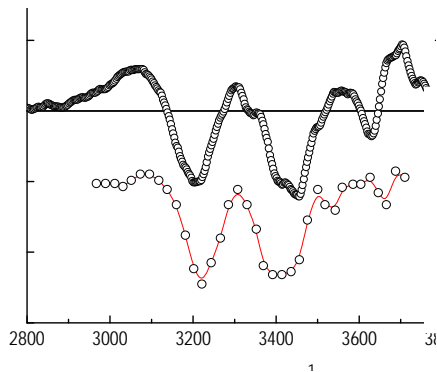


Figura 1.9. Segunda derivada del espectro Raman del agua a temperatura ambiente y comparación con los resultados tomados de la ref. 24 para el agua en equilibrio con el hielo Ih.

Otro punto de partida para el presente trabajo es el estudio espectroscópico que nuestro grupo de investigación llevó a cabo en el metanol líquido hasta presiones de 3 GPa.²⁵ En dicho estudio se interpretó por primera vez el complejo comportamiento mostrado por dicho líquido a alta presión. Una importante novedad introducida en dicho estudio fue la interpretación de la compleja banda OH de vibración como una suma de contribuciones de diferentes agregados moleculares, en términos análogos al descrito anteriormente para el agua. El análisis de la evolución de los espectros Raman permitió demostrar que la presión puede tener dos efectos diferenciados en el fenómeno de la agregación molecular. Así, a presiones moderadas, un aumento de presión produce un crecimiento relativo de agregados de mayor tamaño (trímeros y tetrámeros) a expensas de entidades moleculares menores. Sin embargo, a presiones superiores a 0.7 GPa, el proceso de agregación parece colapsar, la composición de los agregados en el líquido permanece aproximadamente constante, y un incremento de presión sólo se traduce en una compresión gradual de los agregados moleculares formados previamente. Esta novedosa interpretación fue refrendada poco tiempo después²⁶ a partir de medidas de resonancia magnética nuclear bajo presión, y nuestro estudio es un trabajo de referencia en el ámbito de los sistemas asociados en fase condensada. Conviene resaltar la naturaleza singular del metanol como modelo para el estudio del enlace de hidrógeno, ya que es el sistema más simple que presenta simultáneamente enlace de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. Además, puesto que la posibilidad de formar enlace de hidrógeno múltiple es menor en el caso del metanol que en el del agua, el análisis espectroscópico resulta algo más sencillo.

Un motivo adicional para acometer la presente Tesis Doctoral tiene que ver con el descubrimiento de que el agua y el metanol no se mezclan a nivel molecular.²⁷ Esta conclusión se obtuvo a partir de la función de distribución oxígeno-oxígeno deducida de medidas de difracción de neutrones –a presión atmosférica– en una mezcla metanol-agua al 50 % en volumen. En dicho estudio se demuestra que, a pesar de que estos dos líquidos son miscibles en todas proporciones, la mezcla no es completa a nivel molecular (Figura 1.10), sino que las moléculas de cada componente se encuentran formando agregados moleculares.

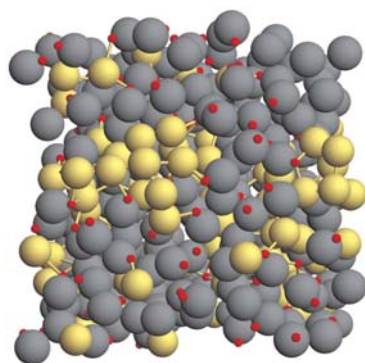


Figura 1.10. Representación de la estructura de una mezcla de agua-metanol al 50 % en volumen obtenida a partir de medidas de difracción de neutrones (reproducida de la ref. 27).

Los grupos metilo se muestran como esferas grises, las esferas de color amarillo indican las posiciones de las moléculas de agua y las pequeñas esferas rojas representan los átomos de oxígeno en las moléculas de metanol.

Este hecho permite dar una justificación bastante convincente al valor anómalo observado para la entropía de dichas disoluciones acuosas cuando se compara con el valor esperado para una mezcla ideal con una distribución completamente al azar de moléculas. De acuerdo con esta interpretación, la entropía de exceso negativa es consecuencia de una mezcla incompleta a nivel molecular, y no se debe a la reestructuración del agua, tal y como se había venido defendiendo.²⁸ El descubrimiento de este inesperado comportamiento de la mezcla agua-metanol ha dado lugar a un creciente número de estudios experimentales²⁹ y teóricos^{30,31,32} con el objetivo de explicar este *a priori* sorprendente fenómeno.

En definitiva, los estudios previos descritos en esta sección demuestran que existen todavía numerosas incógnitas por resolver sobre el comportamiento tanto del agua como de sus disoluciones, y que la espectroscopía vibracional constituye una herramienta básica para entender a nivel molecular la influencia del enlace de hidrógeno, justificando así el objetivo general planteado en esta Tesis Doctoral.

1.3 VIBRACIONES MOLECULARES EN FASES CONDENSADAS

Como ya hemos indicado, tratar de relacionar los resultados obtenidos en los experimentos de espectroscopía vibracional con el comportamiento macroscópico de un líquido no resulta una tarea sencilla –y mucho menos en condiciones de alta presión–, en contraste con lo que ocurre en estado sólido, donde ambos puntos de vista han sido históricamente complementarios. En cualquier caso, es posible cuantificar el efecto de temperatura en las propiedades termodinámicas mediante la denominada *aproximación de Grüneisen*, en la que intervienen explícitamente las vibraciones. Esta aproximación se fundamenta en la Termodinámica Estadística y, aunque en la literatura se suele emplear en el tratamiento de sólidos cristalinos, es general y sirve para introducir algunos conceptos de interés en el tratamiento de líquidos.

Así, la energía libre de un sistema con N átomos se puede escribir como:

$$F = U_0 + Nk_B T \sum_{i=1}^{3N} \left[\ln \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{h\nu_i}{k_B T} \right) \right\} \right] \quad (1.1)$$

donde U_0 incluye la energía de cohesión a 0 K y la energía vibracional en el punto cero. Por lo tanto, la energía interna y la presión se definen como:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{h\nu_i}{\{\exp(h\nu_i / k_B T) - 1\}} \right] \quad (1.2)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = p_0 + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\gamma_i^G h\nu_i}{\{\exp(h\nu_i / k_B T) - 1\}} \right]; p_0 = - \left(\frac{\partial U_0}{\partial V} \right)_{T=0} \quad (1.3)$$

donde, para cada modo de vibración, ν_i , se define el parámetro modal de Grüneisen:

$$\gamma_i^G = - \frac{V}{\nu_i} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} \right)_T \quad (1.4)$$

El término p_0 de la ecuación 1.3 se puede denominar *presión de cohesión*, mientras que el segundo término suele llamarse *presión térmica* o *presión vibracional*. La evidencia experimental de que la presión térmica es distinta de cero indica que la frecuencia de las vibraciones varía con el volumen. Dicha dependencia se explica porque, al comprimir un sistema, éste se hace menos compresible, aumentando las fuerzas repulsivas, las constantes de fuerza de los enlaces y, en última instancia, las frecuencias de vibración. Por otra parte, si aumentamos la temperatura, el sistema normalmente se expande, observándose una disminución en la frecuencia de vibración. Estos fenómenos no pueden explicarse dentro de la aproximación armónica y confirman una variación de las constantes de fuerza con el volumen. Por ello, los γ_i^G se han considerado históricamente como una medida de la anarmonicidad del sistema, y la aproximación de Grüneisen se convierte así en una manera sencilla de tener en cuenta el efecto de la anarmonicidad en las propiedades termodinámicas sin recurrir a modelos más elaborados. De hecho, las diferentes aproximaciones para el cálculo de los parámetros modales de Grüneisen han dado lugar al desarrollo de numerosas ecuaciones de estado para sólidos, cuya forma general es:

$$(p - p_c) = \frac{\gamma^G}{V} (U - U_0) \Rightarrow p_{vib} = \frac{\gamma^G}{V} U_{vib} \quad (1.5)$$

siendo $\gamma^G = (\alpha_p V / \kappa_T C_v)$ el parámetro de Grüneisen macroscópico que relaciona la expansibilidad isobárica (α_p), la compresibilidad isoterma (κ_T) y la capacidad calorífica (C_v) con el volumen del sistema (V) y que puede obtenerse como un promedio de los parámetros modales ponderados con la capacidad calorífica de cada modo:

$$\gamma^G = \frac{\sum_i C_i \gamma_i^G}{\sum_i C_i} \quad C_i = k_B (\beta h \nu_i)^2 \frac{\exp(\beta h \nu_i)}{[\exp(\beta h \nu_i) - 1]^2} \quad (1.6)$$

Conviene resaltar que el éxito de la aproximación de Grüneisen en el estudio de los sólidos cristalinos se debe, en gran parte, a una cancelación fortuita en la variación de las propiedades termodinámicas, por lo que la γ^G macroscópica varía relativamente poco en amplios intervalos de presión y temperatura. Desafortunadamente, esta cancelación no ocurre en el estado líquido, y los diferentes intentos para aplicar una aproximación similar en líquidos no han tenido mucho éxito.

Sin embargo, como ya hemos indicado, la ecuación (1.1) no expresa sino la energía libre de un sistema de $3N$ osciladores armónicos independientes, por lo que, formalmente, es aplicable a cualquier sistema de N partículas, incluidos los líquidos. Sin embargo, dado que el efecto de la temperatura afecta fundamentalmente a vibraciones de baja frecuencia, en los sólidos cristalinos es posible evaluar de forma relativamente sencilla la variación de la energía libre –y del resto de propiedades termodinámicas– a partir de la variación con la presión y la temperatura de los fonones acústicos. Naturalmente, con esta premisa, la aproximación de Grüneisen tiene pocas

garantías de funcionar en el estado líquido, donde no es posible definir formalmente fonones acústicos. No obstante, y a pesar de lo expresado en párrafos anteriores, en esta Tesis Doctoral recurriremos frecuentemente a algunos conceptos y magnitudes relacionados con las ecuaciones (1.1) a (1.4), puesto que tienen sus análogos en el estado líquido y forman parte esencial de la interpretación de nuestros resultados experimentales.

En general, un análisis completo del espectro de vibración requiere el tratamiento por teoría de grupos, incorporar campos de fuerza y, en el caso de los sólidos, introducir la dinámica de redes cristalinas. El tratamiento habitual de los modos de vibración en moléculas considera moléculas aisladas y en el vacío, amén de que los cálculos mecano-cuánticos *ab initio* o DFT (*density functional theory*) suelen llevarse a cabo a 0 K. Por otra parte, a pesar de la evidente correlación existente entre los modos normales de vibración de una molécula en las fases gas, líquida y sólida, el espectro registrado experimentalmente suele presentar diferencias en los tres casos. Naturalmente, esto tiene que ver con las interacciones intermoleculares presentes en cada fase que, dependiendo de su naturaleza e intensidad, provocan ligeros cambios en las constantes de fuerza de los enlaces moleculares, lo que se manifiesta en cambios tanto en las frecuencias de vibración como en la forma e intensidad de una determinada banda.

Si consideramos un sólido molecular, dado que las moléculas se encuentran en posiciones fijas del espacio (si exceptuamos las vibraciones del punto cero) y con orientaciones definidas respecto de los ejes cristalográficos, su espectro de vibración debería ser *a priori* extremadamente simple, pero no es este el caso. En los sólidos cristalinos, los tres grados de libertad de traslación se convierten en fonones acústicos y las rotaciones devienen en rotaciones impedidas o torsiones alrededor de los ejes de inercia de la molécula; los grados de libertad de vibración de las moléculas individuales quedan como tales y dan lugar a fonones ópticos. En cristales moleculares, puesto que las interacciones intermoleculares son mucho más débiles que las intramoleculares, dominadas por los enlaces covalentes, es posible utilizar el denominado modelo de *gas perturbado* para interpretar el espectro de vibración.

En una primera aproximación, el formalismo de gas perturbado también se puede aplicar al estado líquido, siempre y cuando consideremos moléculas individuales. Se podría pensar que, en este caso, tenemos la ventaja de que la perturbación puede considerarse isotrópica; sin embargo, esto tampoco es cierto, salvo en los líquidos denominados simples (moléculas aproximadamente esféricas, como el argón o el metano).

En definitiva, definir la perturbación introducida por las interacciones intermoleculares en un líquido no es una tarea sencilla, sobre todo cuando aparecen interacciones de mayor intensidad que las de van der Waals o interacciones fuertemente direccionales, como es el caso del enlace de hidrógeno, objeto de estudio en esta Tesis Doctoral. El complejo comportamiento del agua y otros líquidos asociados como el metanol dan buena cuenta de esta circunstancia y forman parte esencial de la motivación del presente trabajo.

1.4 PRESIÓN DE SOLVATACIÓN

Analizaremos ahora cómo cuantificar la presión local o *presión de solvatación*, a través de la *densidad de energía de cohesión* (CED: *cohesive energy density*) –ya introducida por Hildebrand³³ hace más de sesenta años– y que puede relacionarse con el coeficiente de solubilidad de Hildebrand, definido como:

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_{\text{vap}}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

donde ΔU_{vap} es la energía de vaporización y v el volumen molar. La CED puede entonces calcularse a partir del parámetro de solubilidad o a partir de la entalpía de vaporización ΔH_{vap} del líquido a través de la relación:

$$CED = \delta^2 = \frac{\Delta U_{vap}}{V} \approx \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V} \quad (1.8)$$

donde T es la temperatura y R la constante de los gases; como se deduce de la ecuación (1.8), la CED tiene unidades de presión, por lo que la CED puede asimilarse a la presión interna en un líquido, definida como:

$$P_{Int} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \approx CED \quad (1.9)$$

Si consideramos un líquido puro, la CED estaría relacionada con la variación de energía necesaria para disolver una molécula de la misma naturaleza desde la fase gas. Sin embargo, si consideramos una disolución, la presión interna se debería asimilar a una presión de solvatación sobre las moléculas del soluto, las cuales experimentarían una presión total local igual a dicha presión de solvatación más la presión externa (hidrostática).

Es importante tener en cuenta el signo de P_{Int} para discernir si el efecto de la solvatación genera presiones –aunque sería más correcto hablar de tensiones– positivas o negativas sobre la molécula de referencia. La asimetría esperable entre las interacciones moleculares disolvente-disolvente, soluto-soluto y disolvente-soluto son las que determinan la magnitud de la presión de solvatación, cuyo efecto a nivel molecular es comprimir (o expandir) los enlaces de cada moléculas. Naturalmente, todo ello se traduce en una variación en las distancias y las constantes de fuerza de los enlaces, y debe reflejarse en variaciones apreciables de las frecuencias de vibración. Por lo tanto, el efecto de la solvatación conduce a fenómenos detectables y cuantificables por espectroscopía de vibración.

De todo lo anterior se deduce que la utilización de la aproximación CED queda plenamente justificada en el contexto de esta Tesis Doctoral y, a pesar de la crudeza del modelo, comprobaremos en el Capítulo 6 cómo la aproximación CED da cuenta con bastante exactitud de la presión local a la que se encuentran sometidas las moléculas de una disolución acuosa, permitiendo así relacionar los resultados de espectroscopía Raman con variables termodinámicas clásicas como la entalpía de vaporización.

Wood *et al.*^{34,35,36} aplicaron este modelo para estudiar el comportamiento de los nanotubos de pared simple sumergidos en diferentes líquidos. Posteriormente se han llevado a cabo simulaciones por computadora^{37,38,39} para tratar de justificar los valores de presión de solvatación obtenidos en experimentos Raman, tanto en condiciones de alta presión como en experimentos de disolución, concluyendo que el CED actúa como una presión hidrostática, e introduciendo el término de *presión de solvatación*.

Dixit *et al.*⁴⁰ discutieron el efecto de la presión de solvatación en el sistema etanol-agua y van Uden *et al.*^{Error! Marcador no definido.,41} ampliaron este estudio al etanol-cloroformo. En estos estudios, la densidad de energía cohesiva para una mezcla de líquidos CED_{mix} se estima mediante interpolación lineal de la CED de los líquidos en función de la fracción en volumen de los componentes en la mezcla:

$$CED_{mix} = \frac{v_1 CED_1 - v_2 CED_2}{v_1 + v_2} \quad (1.10)$$

donde los subíndices 1 y 2 hacen referencia a cada uno de los componentes. Y la presión de solvatación que experimenta uno de los componentes por efecto del otro, se calcula como la diferencia entre CED_{mix} y la del componente puro correspondiente, esto es:

$$P_{sol,2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} (CED_1 - CED_2) \quad (1.11)$$

Así, dependiendo de la magnitud relativa de CED_1 y CED_2 , se producirán presiones de solvatación positivas o negativas de un componente sobre el otro, y viceversa.

En la Tabla 1.1 se recogen los valores de la CED tabulados en la ref. 42 para una serie de disolventes a temperatura ambiente. Como se puede comprobar en dicha tabla, las presiones internas a las que están sometidas las moléculas en líquidos asociados son siempre superiores a los encontrados en los líquidos moleculares sin asociación.

Tabla 1.1. CED a temperatura ambiente calculados a partir de valores de entalpías de vaporización para diferentes líquidos.^{3842,41,43}

Líquido	Argón	Hexano	Benceno	2-propanol	1-butanol
CED (GPa)	0.18	0.22	0.35	0.55	0.55
Líquido	Cloroformo	Etanol	Etilendiamina	Metanol	Agua
CED (GPa)	0.68	0.68-0.70	0.55	0.87	2.3-2.4

Un simple cálculo indica que, si una única molécula de metanol se disolviera en agua líquida, aquella experimentaría una presión de solvatación cercana a $P_{sol,2} \approx (2.29 - 0.87) = 1.42$ GPa, resultado que, como se analizará en detalle en el Capítulo 6, está de acuerdo con el valor obtenido en este trabajo a partir de las frecuencias de vibración del grupo metilo.²⁵ Van Uden y colaboradores^{¡Error! Marcador no definido.} también obtuvieron una buena correlación entre las presiones de solvatación calculadas a partir de experimentos Raman en celdas de yunque para el etanol puro y los valores de CED_{mix} para disoluciones de etanol en agua y cloroformo; los resultados para el sistema etanol-agua se discutirán también en el Capítulo 6.

La discusión anterior parece indicar que la aproximación CED funciona apropiadamente para presiones/tensiones locales repulsivas, es decir, que refleja fundamentalmente los efectos hidrófobos sobre las moléculas disueltas. Sin embargo, cuando entre soluto y disolvente tienen lugar interacciones de enlace de hidrógeno, también se observa una disminución en la frecuencia de la vibración del grupo O–H (detectada de forma subsidiaria a través de la disminución en las frecuencias asociadas al enlace C–O). En estos casos, la aproximación CED, al promediar todas las interacciones, atractivas y repulsivas, no puede dar cuenta de la anisotropía en las interacciones a nivel molecular, tal y cómo se indicada en la Figura 1.1. Este hecho ha sido discutido no hace mucho por Berryman *et al.*³⁷ y Everett y Faux³⁸ utilizando simulaciones por dinámica molecular. Los primeros encontraron que los cambios la longitud de los enlaces en el etanol con la presión son compatibles con el modelo de presión de solvatación para todos los enlaces, a excepción del O–H debido al enlace de hidrógeno. Por ello Everett y Faux³⁸ trataron de separar el efecto puramente CED estudiando las interacciones entre moléculas Lennard-Jones, y minimizar así los efectos del enlace de hidrógeno. Su conclusión es que los cambio en las longitudes de enlace únicamente es consistente con el CED en el caso de interacciones atractivas soluto-disolvente débiles, y que cuando existen interacciones atractivas fuertes, el efecto dominante no es la solvatación, sino el empaquetamiento molecular. La discusión incluida en esta Tesis Doctoral en el Capítulo 6 ayudará a clarificar y ampliar estas conclusiones a partir de nuestros resultados experimentales.

1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

Como ya se ha indicado, el objetivo general de esta Tesis Doctoral es proporcionar una interpretación microscópica de las interacciones intermoleculares del agua con otras moléculas relativamente simples, y cuantificar dichas interacciones en términos de la variable presión. Para ello se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- 1) Llevar a cabo un estudio sistemático de los espectros Raman de disoluciones acuosas de sistemas asociados (metanol, etanol y etilendiamina) a lo largo de todo el intervalo de composición.
- 2) Correlacionar los desplazamientos Raman observados con los obtenidos en los líquidos puros bajo condiciones de presión hidrostática, y comparar y discutir su orden de magnitud.
- 3) Analizar la presión de solvatación (hidrofóbica o hidrofílica, y a nivel local) para cada uno de los enlaces (o grupo de enlaces) involucrados en la interacción con las moléculas de agua, considerando siempre a éste último como disolvente.
- 4) Introducir la aproximación CED para las mezclas y determinar hasta qué punto la presión de cohesión es o no equivalente a la presión de solvatación deducida de los experimentos de espectroscopía Raman.
- 5) Analizar el comportamiento de los parámetros modales de Grüneisen, tanto en los líquidos puros como en las mezclas, y comprobar si existe o no correlación con las presiones de cohesión, solvatación e hidrostática.
- 6) Comparar el efecto de una compresión hidrostática sobre las diferentes contribuciones a la presión a nivel molecular (cohesión y vibracional).

En definitiva, tratar de clarificar si existe o no una correspondencia directa entre el fenómeno de la solvatación y la presión total del sistema, y evaluar hasta qué punto dicha presión puede expresarse como la suma algebraica de diferentes contribuciones (cohesión, vibracional e hidrostática).

1.6 REFERENCIAS

- ¹ Gubbins K. E., *Equations of State-New Theories*, Fluid Phase Equilibria **13**, 35 (1983).
- ² Allen M.P., Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York (1987).
- ³ Economou I. G., Donohue M. D., Chemical, Quasi-Chemical and Perturbation Theories for Associating Fluid, *AIChE Journal* **37**, 1875 (1991).
- ⁴ Economou I. G., Tsonopoulos C., Associating Models and Mixing rules in Equation of State for Water/Hydrocarbon Mixtures, *Chem. Eng. Sci.* **52**, 511 (1997).
- ⁵ Chalikian T. V. Volumetric properties of proteins, *Ann. Rev. Biophys. Biomolec. Struct.* **32**, 207 (2003).
- ⁶ Van Uden N. W. A., Hubel H., Faux D. A., Dunstan D. J., Royer C. A., Negative effective pressures in liquid mixtures, *High Press. Res.* **23**, 205 (2003).
- ⁷ Lazaridis T., Solvent Size vs Cohesive Energy as the Origin of Hydrophobicity, *Acc. Chem. Res.* **34**, 931 (2001).
- ⁸ Wood J. R., Zhao Q., Frogley M. D., Meurs E. R., Prins A. D., Peijs T., Dunstan D. J., Wagner H. D., Carbon nanotubes: From molecular to macroscopic sensors, *Phys. Rev. B* **62**, 7571 (2000).
- ⁹ Jeffrey G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York (1997).
- ¹⁰ <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
- ¹¹ Moon S. H., Drickamer H. G., Effect of pressure on hydrogen bonds on organic solids, *J. Chem. Phys.* **61**, 48 (1974).
- ¹² Hirsch K. R., Holzapfel W. B., Symmetric hydrogen bonds in ice X, *Phys. Lett. A* **101**, 142 (1984).
- ¹³ Ohno K., Okimura M., Akai N., Katsumoto Y., The effect of cooperative hydrogen bonding on the OH stretching-band shift for water clusters studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3005 (2005).
- ¹⁴ Goryainov S.V., A model of phase transitions in double-well Morse potential: Application to hydrogen bond, *Physica B* **407**, 4233 (2012).
- ¹⁵ Walrafen G. E., Raman Spectral Studies of Water Structure, *J. Chem. Phys.* **40**, 3249 (1964).
- ¹⁶ Luck W. A. P., The importance of cooperativity for the properties of liquid water, *J. Mol. Struct.* **448**, 131 (1998).
- ¹⁷ Truskett T. M., Dill K. A., A simple statistical mechanical model of water, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11829 (2002).
- ¹⁸ Truskett T. M., Dill K. A., Predicting water's phase diagram and liquid-state anomalies, *J. Chem. Phys.* **117**, 5101 (2002).
- ¹⁹ Koroteev N. I., Endemann M., Byer R. L., Resolved structure within the broad-band vibrational Raman line of liquid H₂O from polarization coherent anti-stokes Raman Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 398 (1979).
- ²⁰ Huisken F., Mohammad-Pooran S., Werhahn O., Vibrational spectroscopy of single methanol molecules attached to liquid water clusters, *Chem. Phys.* **239**, 11 (1998).
- ²¹ Raichlin Y., Millo A., Katzir A., Investigations of the Structure of Water Using Mid-IR Fiberoptic Evanescent Wave Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 185703 (2004).
- ²² Okhulkov A.V., Demianets Y.N., Gorbaty Y.E., X-ray scattering in liquid water at pressures of up to 7.7 kbar: Test of a fluctuation model, *J. Chem. Phys.* **100**, 1578 (1994).
- ²³ Saitta A. M., Datchi F., Structure and phase diagram of high-density water: the role of interstitial molecules, *Phys. Rev. E* **67**, 020201 (2003).
- ²⁴ Raichlin Y., Millo A., Katzir A., Investigations of the Structure of Water Using Mid-IR Fiberoptic Evanescent Wave Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 185703 (2004).
- ²⁵ Arencibia A., Taravillo M., Pérez F. J., Núñez J., Baonza V. G., Effect of Pressure on Hydrogen Bonding in Liquid Methanol, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195504 (2002).

-
- ²⁶ Okuchi T., Cody G. D., Mao H.-K., Hemley R. J., Hydrogen bonding and dynamics of methanol by high-pressure diamond-anvil cell NMR, *J. Chem. Phys.* **122**, 244509 (2005).
- ²⁷ Dixit S., Crain J., Poon W.C. K., Finney J. L., Soper A. K., Molecular segregation observed in a concentrated alcohol–water solution, *Nature* **416**, 829 (2002).
- ²⁸ Franks F., Desnoyers J. E., *Water Science Reviews*, Vol. 1 (editor Franks, F.), Cambridge Univ. Press, (1985), p. 171-232.
- ²⁹ Dougan L., Hargreaves R., Bates S. P., Finney J. L., Réat V., Soper A. K., Crain J., Hydrogen bonding and dynamics of methanol by high-pressure diamondanvil cell NMR, *J. Chem. Phys.* **122**, 174514 (2005).
- ³⁰ Souda, R., Glass transition and Intermixing of amorphous water and methanol, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 235502 (2004).
- ³¹ Allison S. K., Fox J. P., Hargreaves R., Bates S. P., Clustering and microimmiscibility in alcohol-water mixtures: evidence from molecular-dynamics simulations, *Phys. Rev. B* **71**, 024201 (2005).
- ³² Bako I., Megyes T., Bálint S., Grósz T., Chihaiab V., Water–methanol mixtures: topology of hydrogen bonded network, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5004 (2008).
- ³³ Hildebrand J. H., Scott R. L., *The Solubility of Non-electrolytes*, 3rd ed., Reinhold, Nueva York (1950).
- ³⁴ Wood J. R., Frogley M. D., Meurs E. R., Prins A. D., Peijs T., Dunstan D. J., Wagner H. D., Mechanical response of carbon nanotubes under molecular and macroscopic pressure, *J. Phys. Chem. B* **103**, 10388 (1999).
- ³⁵ Wood J. R., Frogley M. D., Prins A. D., Dunstan D. J., Wagner H. D., Identity of molecular and macroscopic pressure on carbon nanotubes, *High Press. Res.* **18**, 153 (2000).
- ³⁶ Wood J. R., Wagner H. D., Single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors. *App. Phys. Lett.* **76**, 2883 (2000).
- ³⁷ Berryman P. J., Faux D. A., Dunstan D. J., Solvation pressure in ethanol by molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B* **76**, 104303 (2007).
- ³⁸ Everett J. P., Faux D. A., Solvation pressure in a Lennard-Jones fluid by molecular dynamics simulation, *Phys. Rev. B* **78**, 054113 (2008).
- ³⁹ Hubel H., Faux D. A., Jones R. B., Dunstan D. J., Solvation pressure in chloroform, *J. Chem. Phys.* **124**, 204506 (2006).
- ⁴⁰ Dixit S., Poon W. C. K., Crain J. Hydration of methanol in aqueous solutions: A Raman spectroscopic study. *J. Phys.: Condens. Matter.* **44**, L323 (2000).
- ⁴¹ Van Uden N. W. A., Hubel H., Faux D. A., Tanczos A.C., Howlin B., Dunstan D.J. Solvation pressure as real pressure: I. Ethanol and starch under negative pressure. *J. Phys. Condens. Matt.*, **15**.1577. (2003).
- ⁴² Ghandour A. J., *Carbon Nanotubes under Pressure: A Raman Study*, Ph. D. Thesis, Queen Mary, University of London (2009).
- ⁴³ Klotzkin M. P., Solvent treatment of coals. 1. Effects on microporosity at ambient temperature. *Fuel* **64**, 1092. (1985).

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

2.1.1 Efecto Raman

En 1928 el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) descubrió el efecto que después llevó su nombre, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de Física en 1930. En la Figura 2.1 se muestra una imagen del sello conmemorativo del centenario de la concesión del premio Nobel a este investigador.¹



Figura 2.1 Estampa del Físico indio Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970).

C. V. Raman estudió en el Colegio Presidencial de la Universidad de Madras, donde recibió la medalla de oro en Física.² En 1906 ya había publicado su primer trabajo científico sobre difracción que apareció en la revista *Philosophical Magazine*.³ En 1907 recibió su grado Master con honores.

Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Lord Rayleigh. A diferencia de este último, que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, C. V. Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debida a su interacción con las moléculas del agua. C. V. Raman y K. S. Krishnan realizaron su descubrimiento mientras buscaban un análogo óptico al efecto Compton.

En 1923, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y en alcoholes purificados, uno de sus alumnos, K. Seshagiri Rao, observó la despolarización del agua como una función de la longitud de onda, la que cambiaba por ejemplo, en 13.2, 10.2, 11.5, 15.3 y 21.7 % en la luz roja, amarilla, verde, azul y violeta. Tres años más tarde, K. S. Krishna observó el mismo fenómeno

cuando la luz era dispersada por varios líquidos (agua, éter, ácido monohídrico y acetaldehído)⁴ y lo denominó “débil fluorescencia”. K. R. Ramanathan lo había observado previamente.

El trabajo de Raman sobre la luz dispersada, que le condujo al descubrimiento del efecto Raman confirmó la predicción de Smekal⁵ que decía que cuando una luz monocromática es dispersada por un medio transparente la luz dispersada va a contener también, frecuencias mayores y menores que la luz incidente.

En 1931, K. W. F. Kohlrausch publicó un libro que contiene 417 referencias sobre lo que él llamó efecto Smekal-Raman⁶. La mayoría de las publicaciones sobre el Efecto Raman se realizaron en Alemania y Austria entre 1928 y 1937⁷. C. V. Raman también realizó importantes investigaciones sobre acústica, que tuvieron relevancia a partir de 1990.⁸

Desde los primeros experimentos de Raman y Krishnam y hasta el descubrimiento del láser, la aplicación espectroscópica del Efecto Raman progresó poco y se limitó a algunos experimentos complementarios de la espectroscopia infrarroja. Sin embargo, en la actualidad, debido a la gran disponibilidad y el relativo bajo costo de las cámaras de CCD, filtros notch y láseres ha sido más factible construir un aparato Raman. Una de las ventajas de la espectroscopía láser consiste en su alta resolución espacial, es decir su posibilidad de analizar áreas muy pequeñas (hasta unos micrones) de la muestra.⁹ Por otra parte, este método es rápido y no causa la destrucción de la muestra. Por esto, las aplicaciones de la espectroscopia Raman se encuentran en un gran número de disciplinas científicas, como pueden ser: las ciencias medioambientales, las ciencias planetarias, la arqueología, la biología, las bellas artes y geociencias.⁹

ESPECTROSCOPIA RAMAN CONVENCIONAL

La base de toda espectroscopia óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. En términos generales, la luz resultante difiere de la luz incidente por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz incidente se puede, en principio, obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio. Una de estas modificaciones es la desviación de la luz de su dirección original de incidencia, proceso que conocemos como dispersión y que es debido a la interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto da lugar a nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada).

Existen dos tipos básicos de dispersión:

- Elástica: Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.
- Inelástica. Diferente frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Raman.

La dispersión Raman

Es a la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman y por lo tanto existen dos tipos: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (por lo tanto menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes.

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.

En la Figura 2.2 se observan las líneas Stokes y anti-Stokes y sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula, la luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes).

Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial.

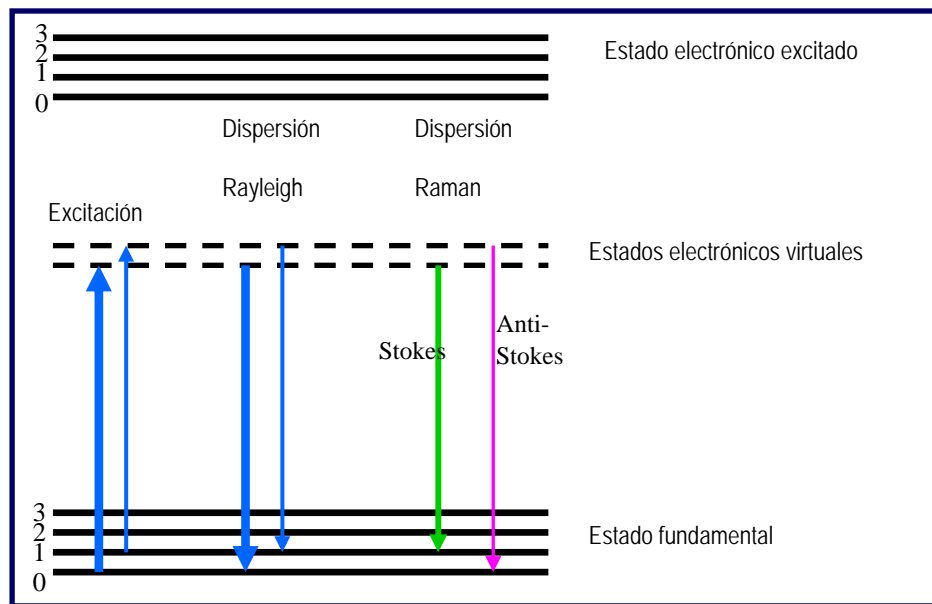


Figura 2.2 Esquema de líneas Stokes y anti-Stokes reproducido de la referencia [7]; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas.

Las señales anti-Stokes son de menor intensidad que las Stokes, por su propia naturaleza; esto es debido a que su magnitud está relacionada con la población relativa del estado vibracional excitado, la cual viene determinada por la ecuación de Boltzman (Ecuación 2.1):

$$\frac{N_e}{N_f} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \tag{2.1}$$

donde N_f y N_e son las poblaciones de los estados vibracionales fundamental y excitado respectivamente, ΔE es la diferencia de energía entre dichos estados, T es la temperatura y k_B es la constante de Boltzman.

Para nuestros sistemas de estudio, a efectos interpretativos podemos recurrir a la aproximación armónica para una molécula diatómica (Ecuación 2.2) y estimar la relación entre la frecuencia de la vibración ($\tilde{\nu}$) y la constante de fuerza del enlace (k) por medio de la siguiente expresión:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.2)$$

donde μ es la masa reducida del sistema.

Tal y como comentábamos anteriormente, la espectroscopia Raman nos da información sobre las vibraciones del sistema estudiado; para que una vibración sea activa en Raman es condición necesaria que durante esa vibración se produzca una variación, en magnitud o en dirección respecto del campo incidente, de la polarizabilidad molecular, siendo la intensidad de la banda asociada a la vibración proporcional a dicha variación.

2.1.2 Descripción del equipo Raman

En el presente trabajo hemos estudiado el comportamiento de nuestros sistemas mediante espectroscopia Raman. El equipo utilizado ha sido un microscopio Raman Confocal VoyageTM fabricado por BWTEK (USA). Los elementos clave del equipo de espectroscopia Raman son: una fuente de excitación láser y un sistema de análisis de la radiación dispersada. En la Figura 2.3 se muestra una fotografía del equipo que hemos utilizado en la que hemos señalado sus diferentes componentes que se describen a continuación.

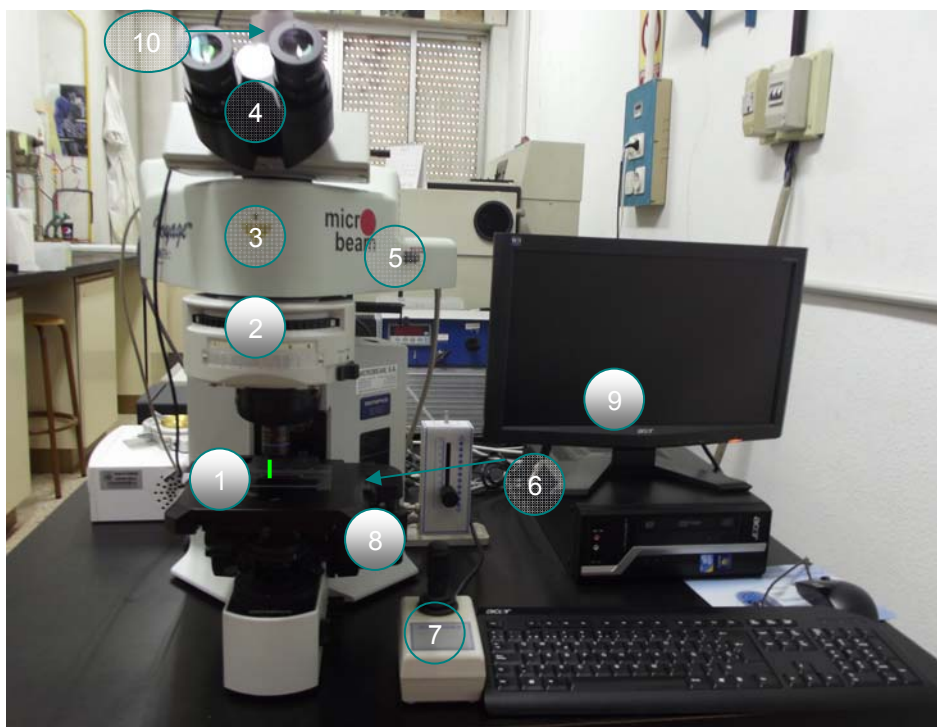


Figura 2.3 Equipo Raman utilizado en este trabajo 1) láser; 2) filtro; 3) monocromador 4) microscopio; 5) regulador manual de láser 6) platina motorizada; 7) joystick (palanca de control); 8) platina manual reguladora 9) ordenador 10) cámara.

2.1.2.1 Láser de Excitación

En espectroscopia Raman es esencial utilizar un láser de banda estrecha debido a que la calidad de los picos en Raman son directamente afectados por la estabilidad y la forma de la fuente de luz emitida. Este equipo utiliza un láser de banda estrecha estabilizado para excitación a 532 nm con una potencia nominal de 20-22 mW operando en monolínea.

La potencia de salida del láser puede regularse desde 0% a 100%, ésto se lleva a cabo por medio de filtros de densidad óptica neutra, tanto manuales como controlados por software. Un filtro controlado mediante software permite regular la potencia de salida del láser al 10% y al 100%. Y adicionalmente puede regularse esta salida con filtros manuales del 79%, 50%, 25% y 10%. El tiempo de vida de láser es de 10,000 horas.

2.1.2.2 Microscopio

El microscopio es sin duda uno de los elementos más relevantes del espectrómetro Raman, ya que juega el papel más importante en el acoplamiento de la fuente de luz y el analizador espectral de la muestra.

En la Figura 2.4, se muestra una fotografía del sistema Raman Confocal Voyage que incluye el microscopio Olympus BX51 de dimensiones de 318 x 412 x 415 mm, con un peso de 27 kg, incorpora una plataforma X Y Z sobre la que se coloca la muestra y permite un ajuste en X \approx 0.5 μ m, de Y \approx 0.5 μ m. y en dirección confocal de Z es ajustable.

El microscopio permite proyectar la imagen de la radiación difundida por la muestra en la rendija del monocromador.



Figura 2.4. Microscopio Olympus BX51 de dimensiones de 318 x 412 x 415 mm incorporado en el equipo de Espectroscopia Raman usado en este trabajo.

El equipo incluye diferentes objetivos de larga distancia de trabajo de: 4x, 10x, 20x, 50x. En nuestros experimentos utilizamos el objetivo 20x para medidas a presión y las medidas en condiciones atmosféricas se han realizado con el objetivo 10x.

2.1.2.3 Espectrómetro

El rango espectral del espectrómetro de este equipo es de -21 a 3750 cm^{-1} y su resolución espectral de $4-5$ cm^{-1} . El filtro notch utilizado nos permite realizar medidas a partir de 84 cm^{-1} . El monocromador tiene la función de separar el haz de luz difundida por la muestra, que contiene

las señales Raman, para ser analizado y registrado. Para ello, cuando el haz de luz enfocado pasa a través de un punto de la rendija de entrada del monocromador, una lente o espejo colimador convierte este haz en un haz paralelo que incide sobre la red de difracción, donde se dispersa espacialmente en diferentes longitudes de onda. Un elemento de enfoque forma, a una determinada distancia focal, la imagen que recibe a la entrada y el espectro formado se distribuye a lo largo de la superficie del detector. El espectrómetro utilizado tiene un monocromador único de doble paso modelo BWS435 que lleva integrado un detector multicanal CCD modelo Hamamatsu S10141-1107S, especial 2D - binning CCD "Back - Thinned", enfriado termoeléctricamente a -20°C . Con una eficiencia cuántica del 90% a las longitudes de onda de trabajo (532-660 nm).

En la Figura 2.5 se muestra una fotografía del espectrómetro mencionado anteriormente.



Figura 2.5. Espectrometro utilizado en este trabajo.

El detector consta de 2048 x 122 píxeles horizontal y vertical, respectivamente. El tamaño de píxel es de $12 \times 12 \mu\text{m}$ y su resolución es de 1.75 cm^{-1} por píxel. La apertura de la rendija es ajustable de 0 a 2 mm. Su resolución digital es de 16-bit o 65,535:1. La velocidad digitalizada es de 250 kHz con un tiempo de integración de 12 ms -120 min. El sistema básico de operación se lleva a cabo al abrir el obturador e iluminarse el sistema, cada píxel integra una carga que procede del efecto fotoeléctrico. Las cargas de píxeles adyacentes son mantenidas y separadas por medio de una red de electrodos, los cuales confinan las cargas por fuerzas electrostáticas.

El obturador se cierra al final del tiempo de integración y los voltajes de la red de electrodos son modificados para transferir las cargas de los píxeles de fila a fila o de columna a columna hasta el borde del chip donde se encuentra la lectura del registro. Por último, la señal de la CCD se procesa, amplifica y digitaliza. Este tipo de detectores, ver Figura 2.6, permite la optimización espacial de la señal recibida.

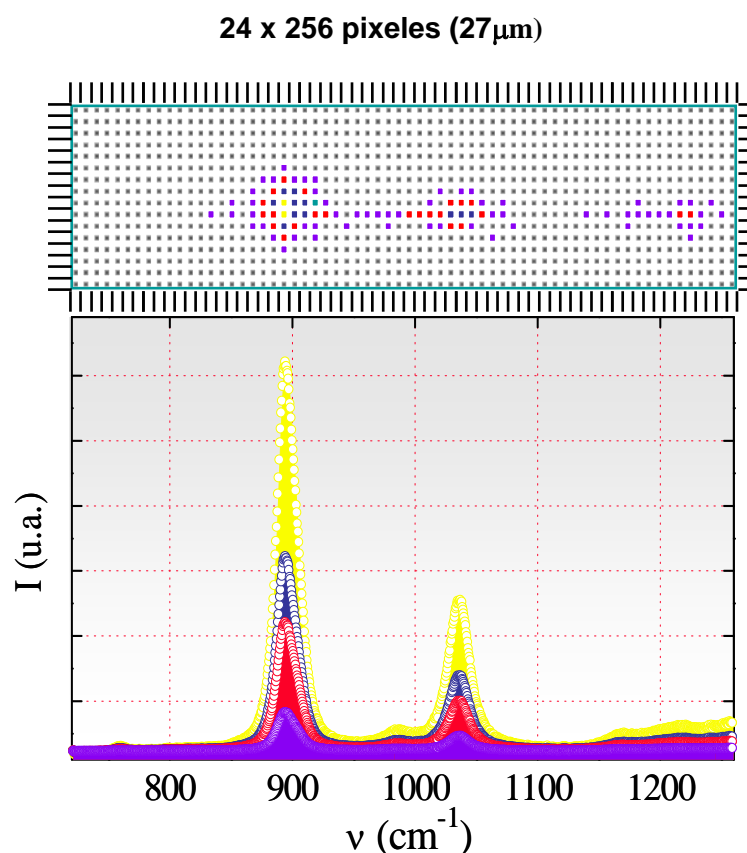


Figura 2.6. En la parte de arriba aparece la imagen de la señal recibida por la CCD, y abajo el espectro correspondiente.

La optimización consiste en restringir el número de píxeles que deben ser procesados por el sistema a sólo aquellos que contienen información útil, los que nos dan más señal, aumentando tanto la velocidad de lectura y como la relación señal/ruido. Otra manera de mejorar la relación señal/ruido es utilizar un proceso llamado binning, mediante el cual la lectura en vez de realizarse como datos de píxeles individuales se registra como áreas de varios píxeles combinados, esto podemos utilizarlo si se desea aumentar señales Raman de muy baja intensidad.

El funcionamiento de todo el conjunto se controla por un ordenador mediante el Software BWSpecTM en Windows y control OCX para GRAMS/AI el cual tiene dos modos de operar: ya sea en barrido lineal o (Linear Scan) y en 2D mode, que tiene una opción para acotar los píxeles de la CCD de forma que se pueda hacer una selección de la sección de interés. El equipo incorpora también una cámara que nos permite una rápida identificación y focalización de la muestra. La cámara de este equipo es una cámara tipo CAM-USB CCD para Voyage, PGR Chameleon TM USB 2.0 Digital Camera.

2.2 CÉLULAS DE MEDIDA

En este trabajo se han realizado medidas del espectro Raman tanto a presión atmosférica como a alta presión y esto ha condicionado el tipo de celdas utilizadas que se describen a continuación.

2.2.1 Célula de presión atmosférica

La célula utilizada en nuestros experimento se muestra en la Figura 2.7, tiene un tamaño de 2 cm de diámetro y 1.2 cm de alto, y han sido fabricadas en el taller de vidrio de la facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

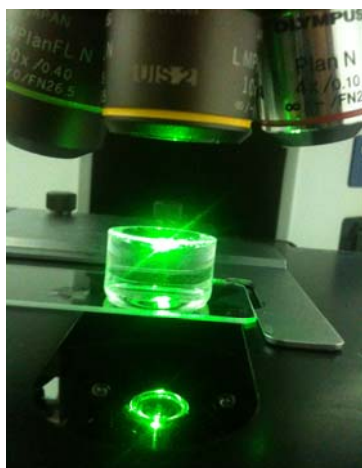


Figura 2.7 Fotografía de celda de vidrio utilizada en medidas a presión atmosférica.

2.2.2 Celdas de alta presión

Antes de describir la celda de alta presión utilizada en esta tesis vamos a realizar una breve introducción a las técnicas de alta presión. Los tipos de células más utilizadas en experimentos de alta presión son de dos tipos, las denominadas células pistón-cilindro, (veáse Figura 2.8a) y, las células tipo yunque (Figura 2.8b) o “anvil” referencias.^{10,11}

En los primeros experimentos con las células tipo pistón-cilindro era posible obtener un máximo de 20 kbar de presión. En este tipo de células, una pieza móvil, que actúa de pistón, se introduce en un cilindro mediante una bomba manual, generando presión sobre la muestra situada entre ambas. Estos dispositivos admiten volúmenes de muestra relativamente grandes, pero no se pueden realizar estudios espectroscópicos puesto que los materiales comúnmente empleados (aceros o carburo de wolframio) no suelen ser transparentes a la radiación empleada comúnmente en las diversas espectroscopias. En la década de los sesenta se introdujeron diversas modificaciones con el fin de poder realizar medidas de resistencia eléctrica y compresibilidad, así como estudios ópticos en la región infrarroja. La presión máxima alcanzable hoy día con este tipo de técnicas, es de unos 200 kbar.¹¹

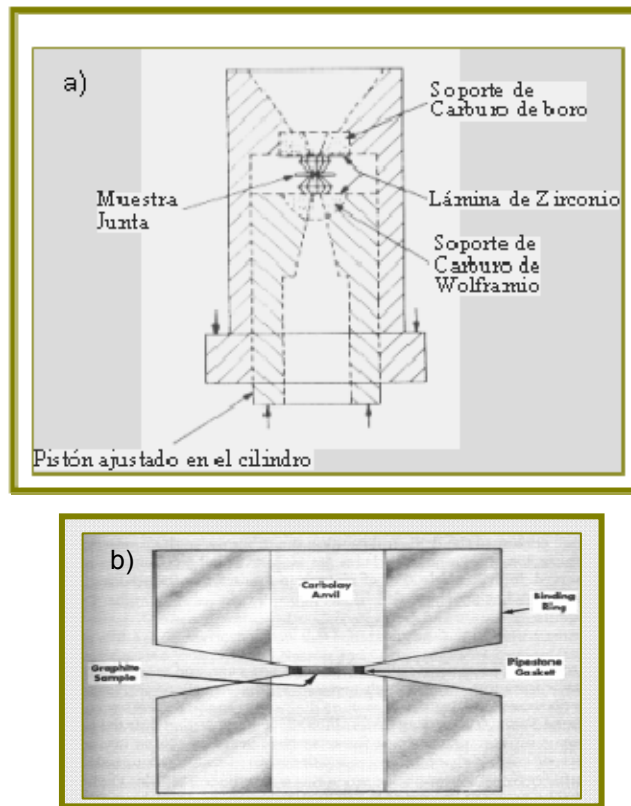


Figura 2.8 a) Esquema de una célula pistón-cilindro. b) Esquema del diseño de la Opposed Anvil Cell creada por Percy W. Bridgman.

Más tarde se comprobó que cuando la pieza móvil o pistón presentaba una forma cónica la presión que se podía alcanzar era mayor. Fue así como surgió el concepto de célula tipo “yunque” o anvil. El diseño más sencillo se debe a Pierre W. Bridgman y opera con dos yunques opuestos, situados en el cilindro y el pistón, que comprimen un disco fino metálico colocado entre ambos. Dicho disco contiene la muestra bajo estudio y disminuye de grosor al aumentar la compresión, en la Figura 2.8b se muestra el diseño original de los yunques de Bridgman.

Las versiones actuales de las células de yunques, conocidas comúnmente como DAC (*diamond anvil cell*) proceden del diseño llevado a cabo en el National Bureau of Standards en 1959 por Weir y colaboradores.¹²

Los primeros experimentos se realizaron con la muestra directamente alojada entre los dos diamantes, por lo que la presión ejercida no era hidrostática, es decir, aparecía un gradiente de presión desde el centro de la célula, donde la presión podía ser hasta 1.5 veces superior hacia el exterior de la misma, y limitaba el estudio únicamente a muestras sólidas. En 1965 estos problemas se solucionaron, en gran medida, con la introducción de una junta metálica¹³ (denominada comúnmente “gasket”) en la que se practica un orificio que alberga la muestra, reduciendo así el gradiente de presión y aumentando la estabilidad de la célula, además de permitir la realización de estudios a líquidos y disoluciones.

Este diseño de célula presentaba la ventaja de proporcionar un acceso óptico suficiente para permitir medidas espectroscópicas, así como la observación al microscopio y el fotografiado de la muestra. Gracias a este diseño es posible estudiar tanto sólidos como líquidos y, además, únicamente necesita cantidades microscópicas de la muestra a estudiar. A pesar de todo, en los primeros experimentos se generaba un gradiente de presión en la muestra en ausencia de un medio transmisor de la presión. Modificaciones posteriores del primer diseño DAC dieron lugar en 1975 al diseño DAC que ha permanecido hasta nuestros días, y con el que se ha conseguido generar presiones de hasta 550 kbar.

Coincidiendo con estas fechas se produjo otro gran avance al descubrir fluidos transmisores de presión que proporcionaban un medio hidrostático o pseudo-hidrostático hasta presiones de 100 kbar.¹⁴ Se han estudiado varios fluidos como medios hidrostáticos pero uno de los más comúnmente utilizado es una mezcla 4:1 de metanol y etanol.

El principal problema de los estudios en función de la presión es, sin duda alguna, la necesidad de determinar el valor de la presión ejercida sobre la muestra con cierta precisión. Por supuesto, es imposible utilizar un método directo y se han desarrollado diferentes métodos a lo largo de la historia de la técnica DAC.

La escala casi universalmente utilizada está basada en el desplazamiento que sufre con la presión la línea de fluorescencia R_1 del rubí, pues ésta se desplaza de manera prácticamente lineal con la presión hasta 300 kbar¹⁵. El mayor inconveniente existente, al utilizar la fluorescencia como escala de presión, es que resulta imprescindible realizar dos tipos de medidas independientes: aquella de la propiedad que queremos determinar y la de la fluorescencia del patrón de presión; esta circunstancia suele complicar notablemente el montaje experimental al ser necesario realizar ambos tipos de medidas de manera simultánea.

Como ya hemos comentado el uso del diamante en las células de alta presión ha supuesto una auténtica revolución en el estudio de fenómenos físicos y es el único material con el que se pueden alcanzar presiones del orden de Mbar (varios millones de atmósferas).¹⁶ No obstante, también puede plantear una serie de problemas que en ocasiones pueden limitar las expectativas del experimento que se quiere llevar a cabo. Por ejemplo, un inconveniente importante es que el diamante transmite la radiación electromagnética sólo por encima de 330 nm. Su transparencia óptica es, por tanto, limitada, ocasionando problemas en la zona del ultravioleta.

Un material alternativo para generar la presión es el zafiro blanco (Al_2O_3 , alúmina o corindón). El zafiro posee algunas propiedades cercanas a las del diamante, ya que su conductividad térmica es sólo un orden de magnitud menor y es el segundo material más duro existente (9 en la escala de Mohs); aunque la presión máxima que se puede alcanzar empleando células SAC (sapphire anvil cell) es lógicamente menor, unos 100 kbar. Si la máxima presión que se quiere alcanzar no supera los 100 kbar, es preferible utilizar zafiro por varias razones: además de ser económicamente más accesible, el zafiro presenta transparencia en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 144 nm y 6.5 μm , permitiendo el estudio en las regiones del UV cercano, el visible y el infrarrojo medio. Sus ventajas en medidas de espectroscopía Raman son aún mayores ya que permite acceder a un intervalo de frecuencias mayor utilizando radiación láser convencional como fuente de excitación. Por otra parte, el diamante es un magnífico dispersor Raman y oscurece casi por completo la región del espectro Raman comprendidos entre 1250 y 1450 cm^{-1} mientras que el zafiro, por el contrario, muestra únicamente algunas bandas débiles a bajas frecuencias, que interfieren sólo ligeramente con el espectro de la muestra. Por esta razón nosotros hemos utilizado como gema para los yunques zafiros sintéticos.

En esta tesis se ha utilizado celdas tipo yunque diseñadas por nuestro grupo de investigación. En la Figura 2.9 se muestra un esquema de una celda de yunques en el que se indican sus principales componentes.

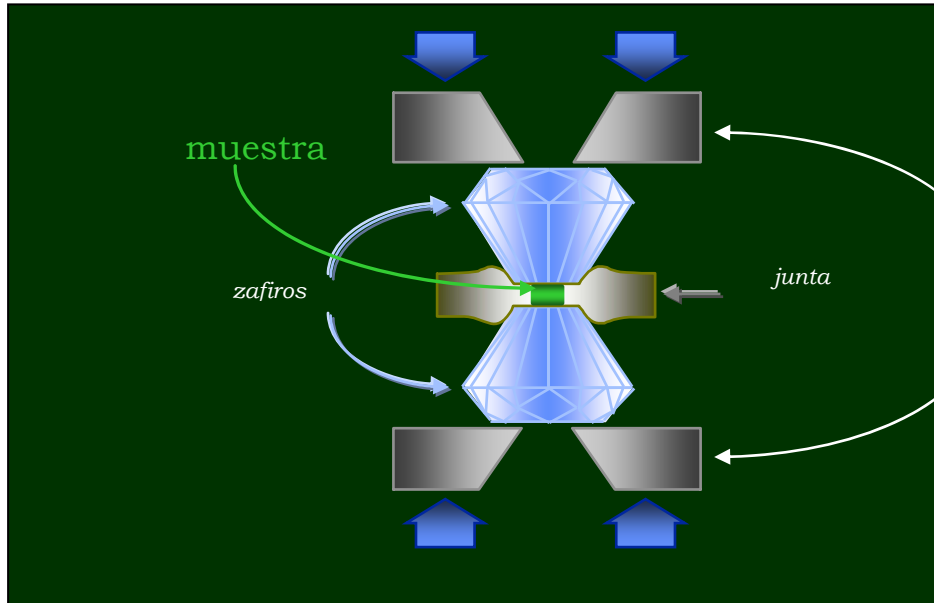


Figura 2.9 Esquema de celda de yunques con sus principales componentes.

Estas celdas están construidas íntegramente de acero inoxidable y, aunque tienen un diseño sencillo, incorporan todos los elementos necesarios para conseguir un alineamiento adecuado de los yunques. Este proceso de alineamiento es la etapa de la preparación más importante y se sigue bajo un microscopio.

En la Figura 2.10a se muestra un imagen de la celda de presión empleada en nuestros experimentos; esta celda incorpora un sistema de alineamiento en el plano a través de unos pequeños tornillos laterales que permiten desplazar el soporte móvil de una manera concéntrica, tal y como se muestra en la Figura 2.10b.



Figura 2.10. (a) Fotografía de la celda de yunques diseñada y construida por nuestro grupo de investigación. (b) Fotografía de una celda de zafiro alineada. (c) Fotografía de una celda de zafiro alineada, se observan los anillos de interferencia en el centro de los yunques.

Después del alineamiento, se hace que entren en contacto las puntas de los yunques de manera paralela, hasta conseguir un alineamiento axial; esto se logra observando bajo el microscopio, dónde se forman los anillos de interferencia que indican el punto en donde las puntas se tocan. Estos anillos se han de formar en el centro, como podemos observar en la Figura 2.11c, si no es así, debe corregirse el alineamiento en el plano buscando la posición más apropiada de los

yunques. Un mal alineamiento de los yunques en la celda puede provocar la ruptura de los mismos a presiones pequeñas, muy inferiores a las máximas soportadas por las gemas. Por esta razón, el proceso de alineamiento tiene que ser muy cuidadoso, debido a que determina las máximas presiones alcanzables en el experimento.

El material de los yunques es zafiro. Los zafiros utilizados en el montaje deben estar libres de defectos tales como arañazos, micro fracturas o impurezas ya que éstos limitan su fortaleza y, por tanto, la máxima presión que pueden soportar. Por tanto, la base y la punta deben estar perfectamente pulidas ya que cualquier defecto podría originar su fractura cuando están sometidos a compresión. Además, puesto que deseamos realizar medidas espectroscópicas, dicho pulido debe tener calidad óptica. Los zafiros se separan mediante una junta metálica que, además de alojar la muestra aporta estabilidad adicional a la célula disminuyendo el riesgo de fractura de los zafiros y reduciendo el gradiente de presión dentro de la muestra. Hemos utilizado juntas de cobre. En la Figura 2.11 se esquematiza el proceso a seguir.

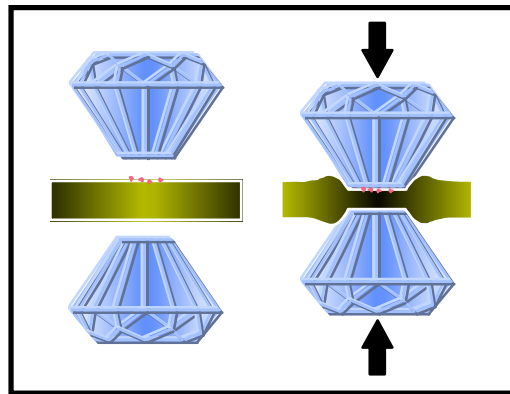


Figura 2.11 Proceso de moldeo de la junta. Se consigue aproximando los dos zafiros y generando presión, de tal forma que las puntas de los zafiros moldean una depresión sobre la junta.

En primer lugar se moldea la junta, situándola sobre el zafiro; a continuación se insertan las dos piezas de la célula y se ejerce presión apretando los tornillos de la base; de esta forma reducimos el grosor de la junta hasta el tamaño deseado (normalmente $100\mu\text{m}$ aprox.) y simultáneamente creamos una depresión alineada con los zafiros que nos sirve de referencia a la hora de construir la cavidad donde alojaremos la muestra. La cavidad se consigue finalmente taladrando la junta con una micro broca de precisión de $\approx 200\mu\text{m}$ de diámetro, como se observa en Figura 2.12.

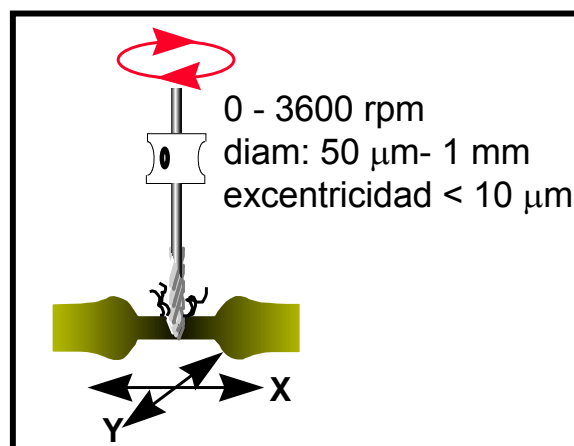


Figura 2.12. Características de la microtaladradora utilizada para el taladro de la cavidad de la muestra.

Posteriormente, se procede a la introducción de la muestra y del sensor de presión (en algunas ocasiones). Con ayuda de una pipeta Pasteur se introduce una gota del sistema a estudiar en la cavidad y se insertan las dos piezas de la célula ajustando los tornillos de la base sin llegar a ejercer excesiva presión. En la Figura 2.13 se visualiza el proceso.

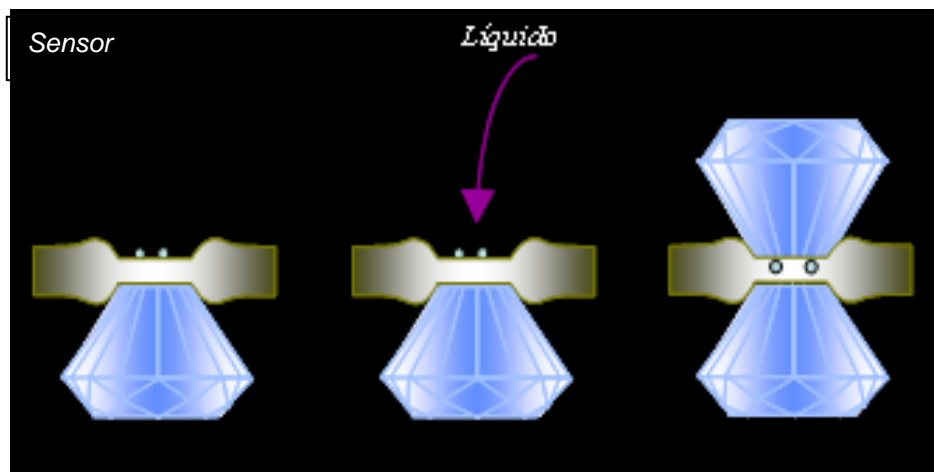


Figura 2.13 Etapas de llenado de la celda yunque con la muestra, a) se introduce el sensor de presión b) se deposita una gota del líquido a estudiar, y c) se cierra la célula aplicando una leve presión, evitando que queden atrapadas burbujas de aire y que el sensor de presión no ha sido expulsado de la cavidad.

2.3 REACTIVOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Los reactivos utilizados en el presente trabajo han sido metanol, (MetOH), etanol (EtOH) etilendiamina, (EDA) y agua.

Se ha utilizado agua purificada mediante un sistema “Elix 5 Mille-pore”, siendo de calidad Milli-Q, resistividad de $10\text{-}5\Omega\text{ cm}^{-1}$ y TOC (total organic carbon) inferior a $30\text{ }\mu\text{g /l}$.

El metanol utilizado es de calidad HPLC super gradient de la casa Sigma-Aldrich, SA, El etanol PANREAC de la casa PAI y la Etilendiamina (EDA) de la casa ACROS organic y tienen todos una pureza mayor del 99.9%.

Los reactivos han sido utilizados directamente tal y como lo suministra la casa, sin previa purificación.

Se ha comprobado el grado de pureza, realizando el espectro Raman para cada componente puro y comparando con la bibliografía los espectros obtenidos.

Las muestras, para todo el intervalo de fracciones molares, se han preparado por pesada utilizando una balanza Metler H10w con una precisión de 0.0001 g . Aunque, al ser reactivos líquidos, se ha hecho una estimación del volumen de compuesto que se necesita para la preparación de las diferentes mezclas utilizando los datos de densidad y peso molecular de cada compuesto.

En la Tabla 1 se muestran estos datos para cada uno de los compuestos.

Tabla 1. Densidad y peso molecular de los compuestos utilizados

<u>Compuesto</u>	<u>Densidad</u> (g/cm ³)	<u>Peso molecular</u> (g/mol)
MeOH	0.792	32.04
EtOH	0.789	46.07
EDA	0.899	60.1
H ₂ O	0.996	18

Debido a la naturaleza de nuestros experimentos, es necesario ser muy cuidadoso con la limpieza de todo el material en contacto con las disoluciones. Por esto, se ha realizado un análisis mediante espectroscopia Raman del agua utilizada, tanto para aclarar el material de vidrio, como para preparar las muestras, y que ha sido filtrada por el sistema ELIX5-Milli-pore el mismo día de la preparación de dichas muestras.

Para lograr una mezcla homogénea las mezclas se colocan en una baño sonicador (P-Selecta ultrason) durante 3 minutos aproximadamente.

2.4 ADQUISICIÓN DE ESPECTROS

Antes de realizar la toma de espectros se comprueba la calibración del equipo tomando como referencia el pico Raman de la luz emitida por el fluorescente que ilumina el laboratorio.

Como muestra la Figura 2.14, este pico tiene un desplazamiento Raman de 490 cm⁻¹ que se ha utilizado para re-calibrar el equipo tres veces al día, y así corregir los efectos de los posibles cambios de temperatura durante el día.

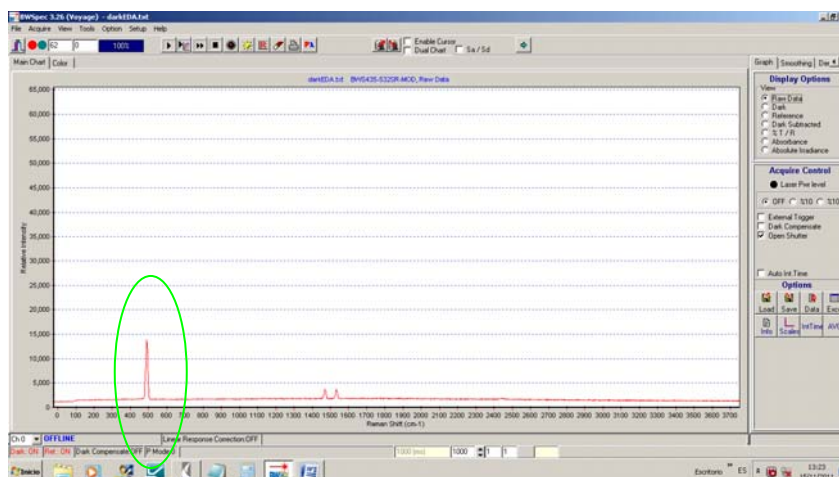


Figura 2.14 Fotografía dónde se muestra el pico del fluorescente (dentro del óvalo verde) que se registra antes de cada experimento.

Para la toma de espectros, se coloca la cubeta con la disolución en la platina manual y se procede a enfocar.

Lo pasos utilizados para la toma de espectros son:

- 1) Se mueve la platina del microscopio en xy de forma que el láser pase a través del centro de la cubeta aproximadamente.
- 2) La altura se coloca a “grosso modo” en el centro de la disolución mirando la dispersión a través de la cubeta.
- 3) El enfoque final, se realiza tomando espectros a tiempo real y variando el ajuste fino del microscopio, de forma que a) la línea base del espectro sea plana y b) que la relación señal/ruido sea máxima.
- 4) Se calcula el tiempo de exposición del espectro final para que el pico con la máxima intensidad tenga el máximo número de cuentas 65535 (u.a.). En nuestro caso el tiempo de recogida ha sido entre 1000 y 5000 ms.
- 5) Se toma un espectro “dark” con el tiempo de exposición calculado.
- 6) Se toma el espectro final seleccionado el número de acumulaciones para disminuir el ruido, 20-30 acumulaciones generalmente. Consideraremos un buen espectro, aquel en el que la relación señal/ruido es >1000 u.a. en intensidad.
- 7) Se resta el “dark” al espectro final. (Este paso lo realiza automáticamente el soft-ware) .
- 8) Una vez obtenido el espectro se guarda para su posterior análisis.

En la Figura 2.15 se muestra el espectro final de la Etilendiamina, en el que se puede observar como la línea base es plana y existe una elevada relación señal/ruido.

Para cada una de las muestras estudiadas en esta tesis se han tomado al menos tres espectros, que posteriormente se han promediado.

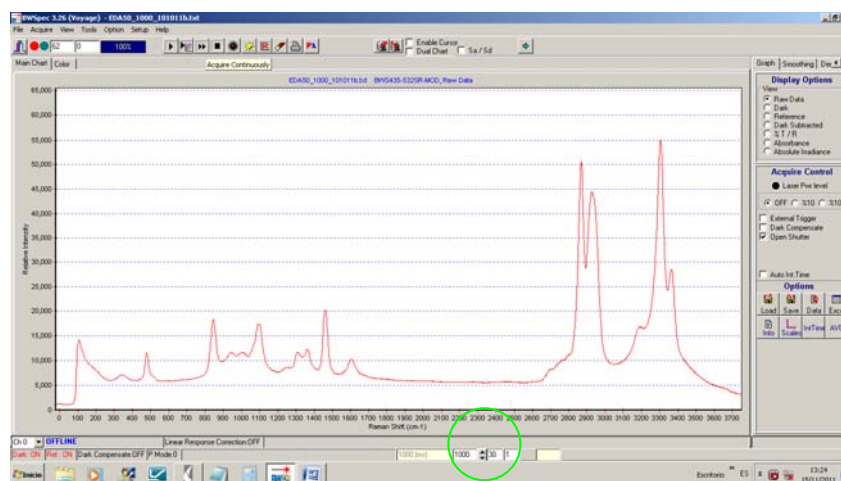


Figura 2.15 Fotografía del espectro de la Etilendiamina en cm^{-1} recogido con 30 acumulaciones, y 1000 ms de tiempo de exposición.

2.5 ANÁLISIS DE ESPECTROS

2.5.1 Nomenclatura

En este apartado antes de realizar la asignación de las bandas vamos a detallar la nomenclatura que vamos a usar de aquí en adelante. Previamente haremos un breve repaso de los diferentes tipos de vibraciones que puede haber en una molécula compleja.

Las vibraciones en este tipo de moléculas pueden clasificarse en dos grupos:

- Vibraciones localizadas (de enlaces individuales).
- Vibraciones de la molécula como conjunto o vibraciones de esqueleto.

Los principales tipos de vibraciones localizadas son:

- Vibraciones de tensión, donde varían las distancias de enlace.
- Vibraciones de deformación o flexión (en el plano y fuera del plano), donde varían los ángulos de enlace permaneciendo prácticamente constantes las longitudes de enlace.

Según la simetría podemos diferenciar entre:

- Vibraciones simétricas (subíndice s) en las que se mantiene la simetría molecular.
- Vibraciones antisimétricas (subíndice as) que producen la pérdida de uno o más elementos de simetría.

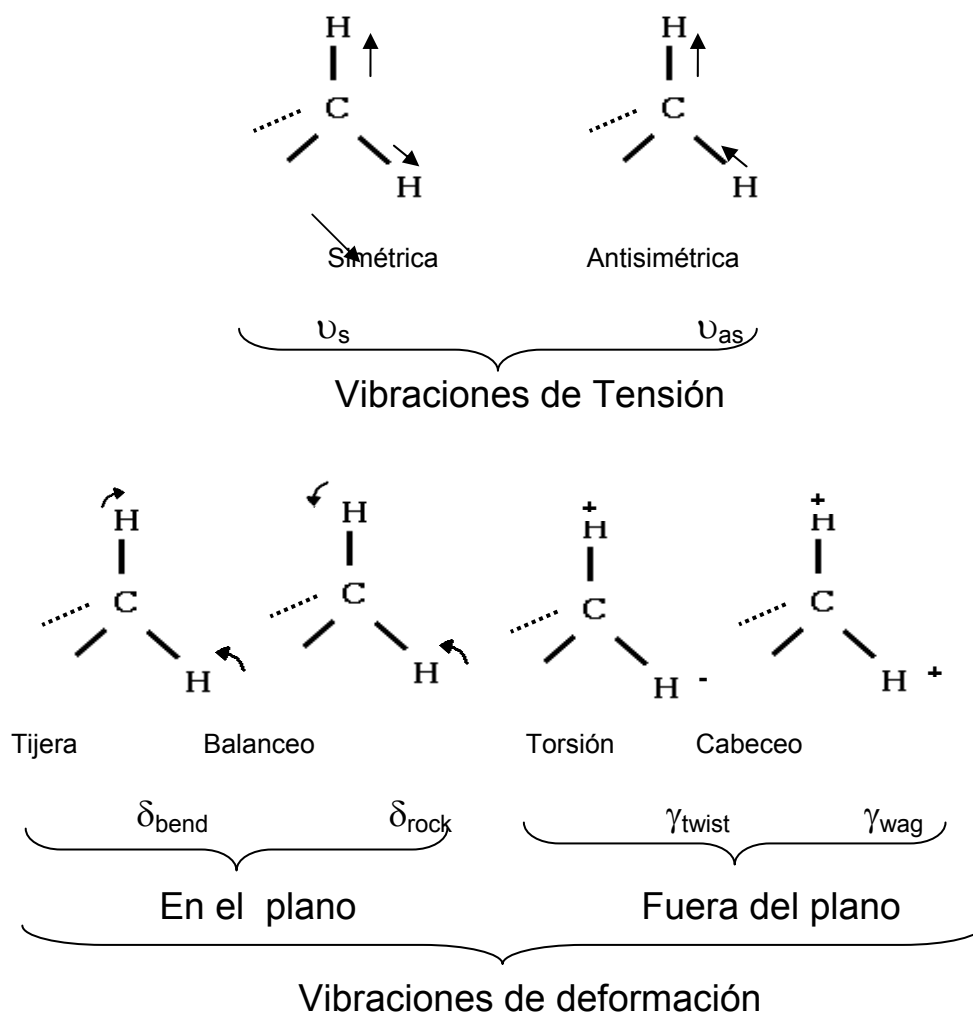


Figura 2.16 Esquema reproducido de Hesse y col.¹⁷ de los diferentes tipos de vibraciones con los nombres asignados en inglés y en español.

Los símbolos que vamos a usar para denominar a cada vibración a lo largo de este trabajo junto con el nombre en inglés y en español se detallan en la Tabla 2.2. A veces se observan bandas que no pueden asignarse a vibraciones fundamentales (las que aparecen en la Tabla 2.2), sino que se originan por sobretonos y vibraciones de combinación. Los sobretonos aparecen a un valor de frecuencia doble, triple, etc. de las vibraciones fundamentales y los designaremos con un número (2,3...) delante de la vibración fundamental a la que corresponda.

Tabla 2.2. Simbología y nomenclatura usadas para denominar los diferentes tipos de vibraciones.

Tipo de vibración			Símbolo	Denominación en inglés
Tensión	Simétrica	--	ν_s	Symmetric stretch
	Antisimétrica	--	ν_{as}	Antisymmetric stretch
Deformación	Dentro del Plano	Tijera	δ_{bend}	Bending
		Balance o	δ_{rock}	Rocking
	Fuera del Plano	Torsión	γ_{twist}	Twisting
		Cabece o	γ_{wag}	Wagging

Los sobretonos y las bandas de combinación son, generalmente, mucho menos intensas que las vibraciones fundamentales. Un caso especial lo constituye la llamada Resonancia de Fermi: cuando un sobretodo o una banda de combinación tiene la misma frecuencia que una vibración fundamental, entonces ambas se separan y se observan dos señales de intensidad parecida. Cuando aparezca este caso en alguno de nuestros sistemas a las vibraciones las designaremos por RF.

2.5.2 Metodología del análisis de espectros

El análisis de espectros Raman es de gran importancia para obtener información acerca de las frecuencias de las bandas. Para este análisis se requiere el conocimiento del número de bandas o contribuciones de cada espectro, lo cual no es sencillo teniendo en cuenta que en algunas ocasiones aparecen bandas de poca intensidad muy cerca de otras bandas más intensas y esto impide el reconocimiento a simple vista de las bandas de menor intensidad que aparecen algunas veces en forma de hombro de las bandas con mayor intensidad. Una manera de identificar el número de contribuciones involucradas en un espectro es calcular sus derivadas. Así, aún cuando la primera derivada proporcione una idea del número de bandas que constituyen un espectro, es la segunda derivada la que nos permite determinar el número de contribuciones involucradas en el espectro analizado. Cada una de las contribuciones dará lugar a un mínimo y permitirá determinar la frecuencia Raman del centro de la banda, mediante la lectura de la posición del mínimo en esta función.

En la Figura 2.17 se muestra la forma que toman las derivadas primera y segunda cuando las contribuciones Raman tienen un perfil Lorentziano y en la Figura 2.18 se muestra la suma de dos funciones Lorentzianas, su primera derivada y segunda derivada.

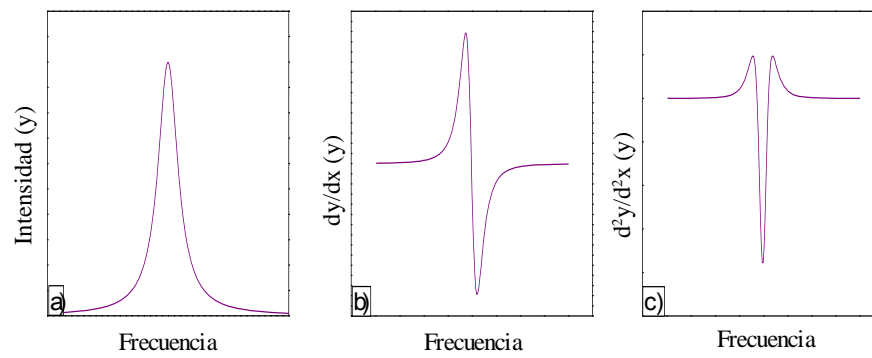


Figura 2.17 a) Función Lorentziana, b) primera derivada y c) segunda derivada de la función.

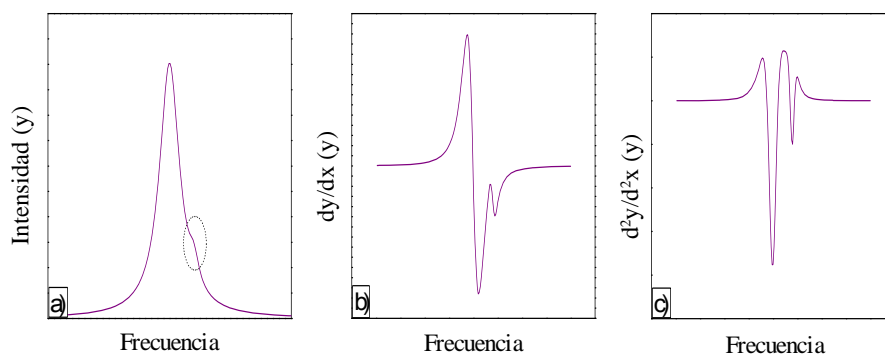


Figura 2.18 a) Suma de dos funciones Lorentzianas b) primera derivada, c) segunda derivada.

2.6 REFERENCIAS

¹ <http://nobelprizes.org/>

² Singh R. C. V.; Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Phys. in Persp.* **4**, 399. (2002).

³ Raman Ch. V.; Unsymmetrical Diffraction Bands due to a Rectangular Aperture, *Philos. Mag.* **12**, 494. (1906).

⁴ Krishnan K. S.; On the Molecular Scattering of Light in Liquids. *Phil. Mag.* **50**.697. (1925).

⁵ Smekal A; Zur Quantum Theory of Optical Dispersion. *Die Naturwissenschaften.* **43**, 873. (1923).

⁶ Kohlrausch K. W. F. Der Smekal-Raman Effekt. *Berlin: Springer*, (1931).

⁷ Hubben J. H.; A Statistical Analysis of Trends in Research in the Raman Effect. *Procs IACS.* **8**,294. (1938).

⁸ Fletcher N. H.;The Non-Linear Physics of Musical Instruments. *Report of Prograss in Phys.* **62**.73. (1999).

⁹ Lyon L. A., Keating Ch. D. , Fox A. P., Baker B. E., He L., Nicewarner Sh. R., Mulvaney Sh. P., Natan M.; *J. Raman Spectroscopy. Anal. Chem.* **70**, 341R361R. (1998).

¹⁰ Turrel G., Corset J.; Raman Microscopy, Developments and Applications. *Elsevier Ltd. Cap 7.* 289, (1996).

¹¹ Jayaraman A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations *Rev. Modern Phys.* **55**.2.(1983).

¹² Weir C. E., Lippincott E. R., Van Valkenburg A. y Bunting E. N.; Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres,.; *J. Res. NBS, Sec. A*, **63**. 55. (1959).

¹³ Weir C. E., Block S and Piermarini G.; Single-crystal x-ray diffraction at high pressures.; *J. Res. NBS, Sec. C*, **69**, 275, (1965).

¹⁴ Paauwe J. and Dekker M.; Equipment Design, Materials and Properties. High pressure technology, **I** 632, (1977).

¹⁵ Barnett J. D., Block S. and Piermarini G. J.; Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar.;*J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).

¹⁶ Mendez J. M. Aguado F., Recio M. J.; Materia a altas presiones. Fundamentos y aplicaciones. Ediciones de la Universidad de Oviedo. Cap. **6**. 151. (2011).

¹⁷ Hesse M., Meier H., Zeeh B. Métodos espectroscópicos en Química Orgánica. Editorial Síntesis. (1995).

CAPÍTULO 3. SISTEMA METANOL-AGUA

3.1 PRELIMINARES

Como ya se ha indicado en el capítulo introductorio de esta memoria, uno de nuestros objetivos es analizar en qué condiciones el efecto de mezcla es comparable, a nivel molecular, al que ejerce una presión externa sobre las moléculas en un líquido puro. Para ello, primero es necesario disponer de una asignación de bandas fiable y de resultados de espectroscopía Raman en función de la presión para los líquidos puros, para, a continuación, tratar de correlacionar las variaciones de frecuencia y, en ocasiones, la intensidad de las bandas más significativas de cada componente en función de la composición.

Comenzamos nuestro estudio con la mezcla metanol-agua, eligiendo el metanol por ser la molécula anfífilica más sencilla y porque, además, poseemos resultados precisos de espectroscopia Raman bajo presión hidrostática en la fase líquida.^{1,2}

Como comprobaremos a continuación, la presencia de interacciones por enlace de hidrógeno en estos compuestos complica extraordinariamente la interpretación de las regiones espectrales donde aparecen los modos normales de vibración en los que está involucrado el enlace O-H; en consecuencia, dichas regiones recibirán un tratamiento distinto al resto. Si bien es cierto que, en particular, la región de las tensiones O-H contiene información muy valiosa sobre el fenómeno de la agregación molecular en fase líquida, nuestro interés principal sigue siendo correlacionar los efectos de presión y mezcla sobre las moléculas individuales. Por tanto, las consecuencias del proceso de mezcla sobre los fenómenos de agregación, a pesar de su evidente relevancia, recibirán un menor atención en este trabajo y únicamente se discutirán cuando contribuyan de forma decisiva al esperado proceso de compresión (o expansión) a nivel de las moléculas individuales.

3.2 ANÁLISIS ESPECTRAL: COMPUESTOS PUROS

Agua Líquida

La molécula de agua pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} . Un análisis clásico de modos normales de vibración para esta molécula permite identificar los tres modos indicados en la Figura 3.1. Sin embargo, si observamos el espectro del agua líquida mostrado en la Figura 3.2, comprobamos que es difícil asignar las bandas a dichos modos normales. Como es bien sabido, esto es debido a la existencia de interacciones por enlace de hidrógeno. Una suposición bastante aceptada es que el espectro vibracional resulta de la superposición de diferentes contribuciones que, en última instancia, reflejan la distribución de enlaces de hidrógeno presentes en una determinada fase, en este caso, la líquida. En la Figura 3.2 se describen las regiones del espectro Raman del agua líquida atendiendo a la naturaleza de la estructura de bandas observada.

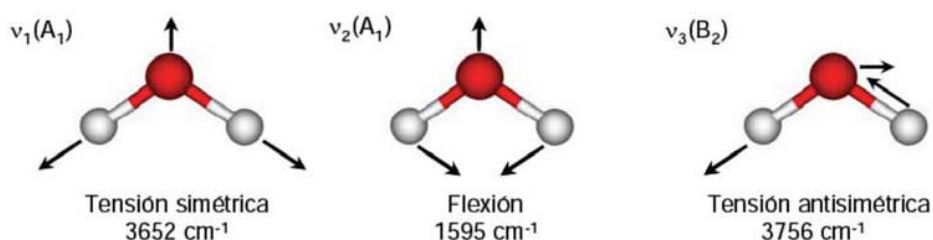


Figura 3.1. Representación de los modos normales de vibración para la molécula de agua. Los valores de frecuencia indicados corresponden a aquellos esperados para una única molécula de agua aislada. En la parte superior se indica la denominación de las bandas y, entre paréntesis, su simetría relativa al grupo puntual de simetría C_{2v} .

Conviene resaltar que la estructura de la banda de las tensiones O-H (v_1 y v_3) en el agua líquida se encuentra entre una de los más estudiadas, aunque también es una de las menos entendidas. Dicha estructura abarca frecuencias entre aproximadamente 2700 y 3800 cm^{-1} en el agua líquida y no existe consenso sobre el número de contribuciones o sobre su origen preciso. Una de las mayores dificultades que existen para llevar a cabo una correcta interpretación del espectro vibracional del agua líquida tiene que ver con la posible existencia de resonancias de Fermi entre los sobretonos de la flexión y la tensión simétrica.³ La existencia de dicha resonancia de Fermi modificaría la intensidad relativa de las bandas de cada molécula e impediría relacionar directamente la intensidad observada con la distribución de enlaces de hidrógeno presentes en el agua líquida. Sin embargo, aún no está clara su influencia y algunos autores⁴ defienden que la propia dinámica de ruptura y formación de los enlaces de hidrógeno impide el acoplamiento intramolecular flexión-tensión, lo que sí permitiría correlacionar de forma directa la intensidad con la distribución de enlaces de hidrógeno. Lo que resulta evidente es que el enorme ensanchamiento observado en la Figura 3.2 está vinculado a las interacciones entre moléculas de agua vecinas.

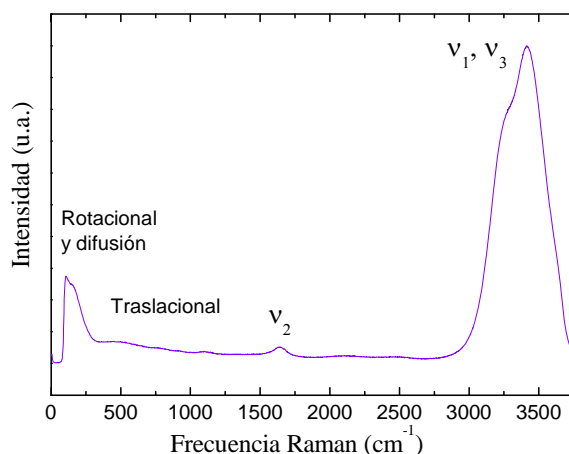


Figura 3.2. Espectro Raman del agua líquida registrado en condiciones de presión y temperatura ordinarias. Aunque en este trabajo estamos interesados fundamentalmente en el análisis de los modos de vibración intramoleculares, conviene identificar las otras contribuciones que aparecerán más tarde en los espectros de las diferentes mezclas.

Una aproximación bastante aceptada consiste en descomponer el complejo perfil espectral de las tensiones O-H (observado tanto en IR como en Raman), en varias contribuciones, cuya interpretación se basa más en argumentos estructurales que espectroscópicos. El modelo más

general supone la existencia de cinco contribuciones, aunque experimentalmente sólo pueden ser resueltas por técnicas de muy alta resolución.⁵ Lamentablemente, los espectros registrados en esta Tesis Doctoral carecen de la resolución suficiente como para poder realizar un análisis preciso de la estructura de bandas del agua líquida. Sin embargo, mediante un proceso de suavizado, seguido del análisis de la segunda derivada, tal y cómo se explicó en la sección 2.6.2, permite llevar a cabo un análisis aproximado de enorme valor. Un ejemplo ilustrativo de dicho análisis se muestra en la Figura 3.3 para el agua líquida.

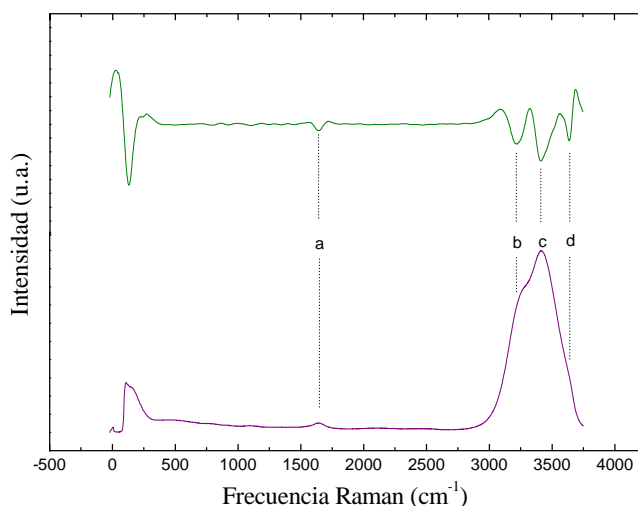


Figura 3.3. Espectro Raman del agua líquida en condiciones atmosféricas de presión y temperatura (inferior) y segunda derivada del espectro Raman obtenida mediante un suavizado de 50 puntos (superior).

En la parte superior de la Figura 3.3, en la que se muestra la segunda derivada del espectro del agua líquida, se distinguen las siguientes contribuciones: (a) en torno a 1640 cm^{-1} aparece la flexión H-O-H (δ_{bend}) y en la zona de las tensiones O-H aparecen tres contribuciones principales (b-d) que, como explicaremos a continuación, pueden atribuirse a la existencia de enlaces de hidrógeno de diferente fortaleza. Así, la contribución de mayor frecuencia (d) puede atribuirse a grupos OH no enlazados por enlace de hidrógeno ($\nu_{\text{OH}}^{\text{NB}}$), mientras que las contribuciones (b) y (c) corresponderían a enlaces O-H involucrados en enlaces de hidrógeno simples ($\nu_{\text{OH}}^{\text{SB}}$) o múltiples ($\nu_{\text{OH}}^{\text{MB}}$). En efecto, cuando uno de los átomos, oxígeno o hidrógeno, está implicado en un enlace de hidrógeno el enlace O-H se debilita y la vibración del grupo O-H disminuye su frecuencia. Parece claro que, aunque el número de contribuciones en el espectro del agua no puede definirse de forma inequívoca, las tres contribuciones descritas anteriormente dan cuenta adecuadamente del perfil de banda de las tensiones O-H. Por tanto, de acuerdo con la discusión anterior, la banda centrada alrededor de 3640 cm^{-1} puede asignarse a enlaces O-H no enlazados, la de 3410 cm^{-1} a dímeros o pequeñas cadenas y la de 3220 cm^{-1} a multímeros. La Tabla 3.1 muestra las posiciones de las bandas obtenidas del análisis de la segunda derivada, junto con su asignación. En la tabla se incluyen también los valores obtenidos por D.M. Carey y G.M. Korenowski⁶ a partir de una descomposición de la región de las tensiones O-H en tres gaussianas. Teniendo en cuenta la limitada resolución de nuestros espectros y que las frecuencias centrales se han obtenido tras un proceso de suavizado, la concordancia entre ambos análisis es muy satisfactoria.

Tabla 3.1. Frecuencias centrales de las contribuciones principales al espectro Raman del agua líquida. La primera columna se refiere a la asignación descrita en las Figuras 3.1 y 3.2. Todas las frecuencias se expresan en cm^{-1} .

Banda	Asignación	Frecuencia (cm^{-1}) Ref. [6]	Frecuencia (cm^{-1}) Este trabajo
a	$\delta_{\text{bend}}^{\text{MB}}$	1641	1642
b	$\nu_{\text{OH}}^{\text{SB}}$	3233	3222
c	$\nu_{\text{OH}}^{\text{NB}}$	3393	3414
d	$\nu_{\text{OH}}^{\text{NB}}$	3628	3640

Como veremos a continuación, un análisis similar para el metanol también da cuenta de la distribución de enlaces de hidrógeno en el líquido y permite comprobar cómo esta descomposición espectral proporciona bastante información sobre la redistribución de enlaces de hidrógeno tras el proceso de mezcla.

Metanol Líquido

Si se consideran coplanares uno de los enlaces C-H y el enlace O-H, la molécula de metanol puede adscribirse al grupo de simetría puntual C_s . Dada la baja simetría de este grupo, podemos entonces referirnos simplemente a bandas simétricas (simetría A') y antisimétricas (simetría A''), todas ellas activas en espectroscopía Raman. En cualquier caso, se pueden describir doce modos normales de vibración para la molécula de metanol: tres tensiones C-H, tres deformaciones C-H, una tensión O-H, una deformación O-H tipo tijera, dos deformaciones tipo balanceo del metilo, una tensión C-O y una torsión O-H. En la Figura 3.4 se representa el espectro Raman del metanol líquido obtenido en condiciones ambiente, junto con el análisis de la segunda derivada en la parte superior.

En un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación⁷ se llevó a cabo un estudio pormenorizado del espectro vibracional del metanol líquido, por lo que aquí sólo vamos a comparar nuestros resultados con los obtenidos en dicho trabajo. En la Tabla 3.2 se comparan las frecuencias Raman obtenidas en este trabajo y las de las refs. [1,2,7], junto con la asignación propuesta. A la vista de estos resultados, cabe destacar la buena concordancia existente entre ambos conjuntos de resultados, ya que las diferencias observadas están dentro de la incertidumbre combinada entre ambas medidas. Al igual que en caso del agua líquida, se ha demostrado que las distintas contribuciones en la zona de las tensiones O-H corresponden a los diferentes tipos de agregados moleculares presentes en el líquido.² A pesar de la aparente similitud en los valores de las frecuencias para las tensiones O-H, es preciso resaltar que la distribución de enlaces de hidrógeno en el metanol líquido es consecuencia de una agregación molecular sensiblemente distinta al caso del agua, postulándose la existencia de agregados de hasta cuatro miembros (caracterizados por frecuencias $\nu_{\text{OH}}^{\text{NM}}$), en lugar de un entramado continuo de enlaces de hidrógeno como el que existe en el agua líquida.

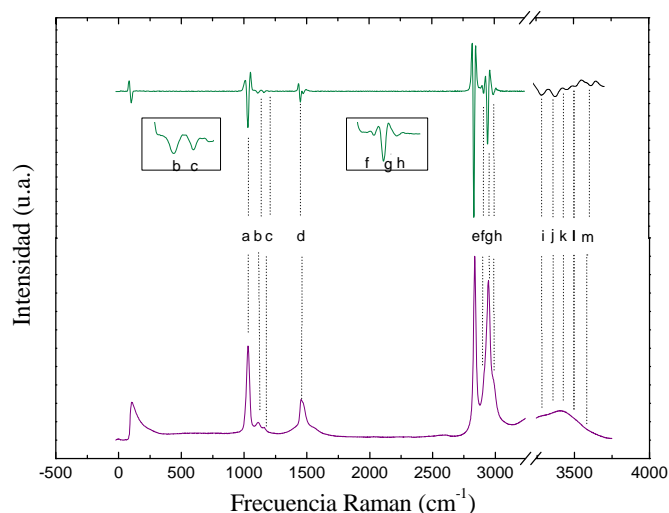


Figura 3.4. Espectro Raman del metanol líquido registrado en condiciones ambiente. En la parte superior se representa la segunda derivada del espectro. Las regiones centradas alrededor de 1000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} se han ampliado para apreciar más claramente las distintas contribuciones. Hasta 3000 cm^{-1} la segunda derivada se ha obtenido con un suavizado con 10 puntos, mientras que en la zona de las tensiones O-H, como para el agua líquida, ha sido necesario utilizar 50 puntos y el resultado se ha escalado para resaltar las diferentes contribuciones.

Tabla 3.2 Frecuencias (cm^{-1}) y asignación de bandas del espectro Raman del metanol líquido (Figura 3.4).

Banda	Asignación	Frecuencia Refs. [1,2 y 7]	Frecuencia Este trabajo
a	$\nu(\text{C-O})$	1032	1034
b	$\delta(\text{OCH})$	1107	1112
c	$\delta(\text{OCH})$	1154	1157
d	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1448	1452
	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1462	
	$\delta(\text{CH}_3)$	1475	
e	RF1	2835	2834
f	$2\delta(\text{CH}_3)$	2917	2913
g	RF2	2945	2944
h	$\nu_{as}(\text{C-H})$	2988	2988
i	ν_{OH}^{4M}	3243	3273
j	ν_{OH}^{3M}	3338	3370
k	ν_{OH}^{2M}	3445	3460
l	ν_{OH}^{1M}	3532	3530
m	$\nu_{\text{OH}}^{\text{NB}}$	---	3640

Las bandas RF corresponden a la resonancia de Fermi entre la tensión simétrica los sobretonos de las flexiones del grupo metilo

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN EN LA MEZCLA METANOL-AGUA

En esta sección se analizan los resultados de espectroscopía Raman obtenidos para la mezcla metanol-agua a presión atmosférica. En la Figura 3.5 se muestra un ejemplo de los espectros registrados a lo largo de una de las tres series de medidas que se llevaron a cabo en este trabajo, incluyendo los espectros de los componentes puros.

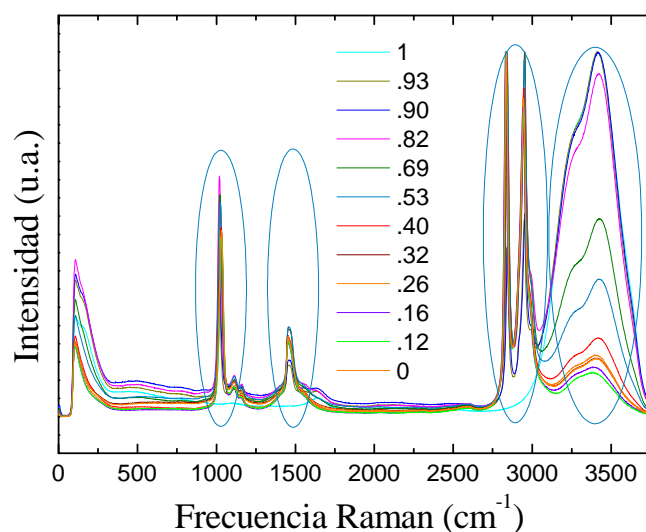


Figura 3.5. Espectros Raman en función de la concentración para diferentes mezclas metanol-agua. Los números representan las concentraciones de agua expresadas en fracción molar, X_{H_2O} . Los óvalos en color azul indican las siguientes regiones espectrales de interés: 1) Región 2800 - 3000 cm^{-1} , aparece una Resonancia de Fermi, junto con la tensión asimétrica CH y los sobretonos de la deformación del CH_3 ; 2) Región 950 - 1200 cm^{-1} , aparecen las vibraciones de tensión del CO, junto con las deformaciones del grupo OCH; 3) Región 1250 - 1800 cm^{-1} , se observan las flexiones simétrica y asimétrica del CH_3 y la flexión H-O-H del agua; d) Región 3000 cm^{-1} - 3700 cm^{-1} : aparece la estructura compleja de bandas de las tensiones OH y que incluye los efectos del enlace de hidrogeno en la mezcla.

En general, podemos observar que no existen cambios bruscos en el aspecto general que presentan los espectros al variar la concentración. Por tanto, debemos prestar especial atención y analizar en detalle aquellas bandas asignadas a vibraciones que involucran a los grupos susceptibles de verse más afectados por los efectos hidrofílico e hidrofóbico que deben aparecer durante el proceso de mezcla, esto es, los grupos metilo y OH del metanol. Para ello, el análisis de resultados se llevará a cabo en función de la concentración de agua, expresada en fracción molar, X_{H_2O} . A lo largo de la discusión, tomaremos como referencia el espectro Raman del metanol líquido puro, lo que permitirá más adelante cuantificar y discutir el efecto que tiene la progresiva adición de agua al metanol líquido.

Comenzaremos nuestro estudio con las vibraciones del grupo metilo y, a continuación, trataremos de analizar el efecto de mezcla sobre el enlace OH. Lamentablemente, si ya era compleja la interpretación del perfil OH en los líquidos puros, dicha interpretación adquiere dimensiones extraordinarias en el caso de las mezclas y resulta imposible separar las contribuciones genuinas del metanol y del agua por separado. Por ello, vamos a tratar de analizar el efecto de mezcla en el grupo OH a través de las variaciones observadas en las bandas asignadas a vibraciones que involucran al enlace CO, puesto que su constante de fuerza debe responder de forma subsidiaria a los cambios que experimente la constante de fuerza del enlace OH.

3.3.1 Estructura de bandas correspondientes a las flexiones del grupo metilo

En la Figura 3.6 observamos cómo estructura de bandas correspondiente a las flexiones del grupo metilo que aparece centrada alrededor de 1450 cm^{-1} , cambia ligeramente su perfil en función de la concentración. El análisis de la segunda derivada de los espectros permite

identificar claramente dos bandas asignadas a las flexiones simétrica y antisimétrica del grupo CH_3 .

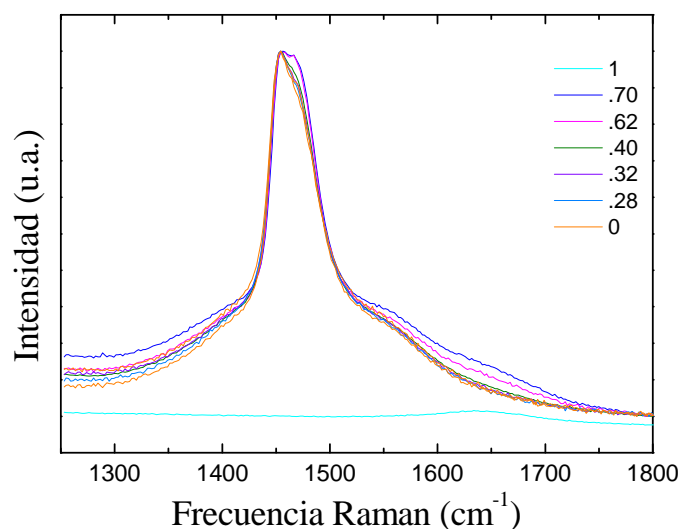


Figura 3.6. Espectros Raman de la mezcla metanol-agua en la región de las deformaciones del grupo metilo para algunas de las concentraciones de agua, $X_{\text{H}_2\text{O}}$, estudiadas en este trabajo (ver leyenda).

En la Figura 3.7 mostramos la variación de la frecuencia de dichas bandas con la concentración y observamos cómo, en este caso, no existe dependencia con la concentración de la frecuencia para estas vibraciones.²

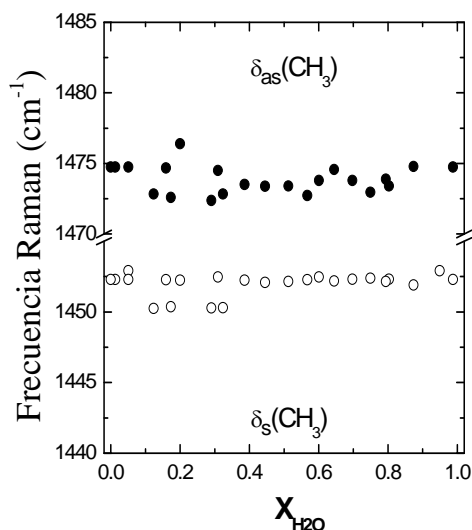


Figura 3.7. Variación con la concentración de las frecuencias correspondientes a las flexiones simétrica δ_s (CH_3) y asimétrica δ_{as} (CH_3) del grupo metilo.

3.3.2 Estructura de bandas correspondiente a la Resonancia de Fermi y tensiones del grupo metilo

Entre 2600 y 3000 cm^{-1} aparece una compleja estructura vibracional en el espectro Raman, correspondiente a la región espectral donde suelen aparecer las tensiones del grupo

metilo. En la Figura 3.8 se aprecia una primera banda, centrada en 2845 cm^{-1} , de perfil bastante simétrico y una segunda banda, centrada en 2950 cm^{-1} , que presenta un perfil menos simétrico que la primera. Ambas bandas tienen una intensidad comparable y, como se ha indicado en la Tabla 3.2, se encuentran involucradas en un fenómeno de resonancia de Fermi entre la tensión simétrica y los sobretonos de las flexiones del grupo metilo.¹

La segunda derivada del espectro en esta región indica la existencia de cuatro contribuciones principales: dos de ellas, RF1 y RF2, son precisamente las correspondientes a la resonancia de Fermi y las otras dos se asignan a un sobretono de la flexión asimétrica del grupo metilo ($2\delta_{as}$) y a la tensión asimétrica del grupo metilo (ν_{as}). La variación con la composición de la frecuencia de estas bandas se resume en la Figura 3.9.

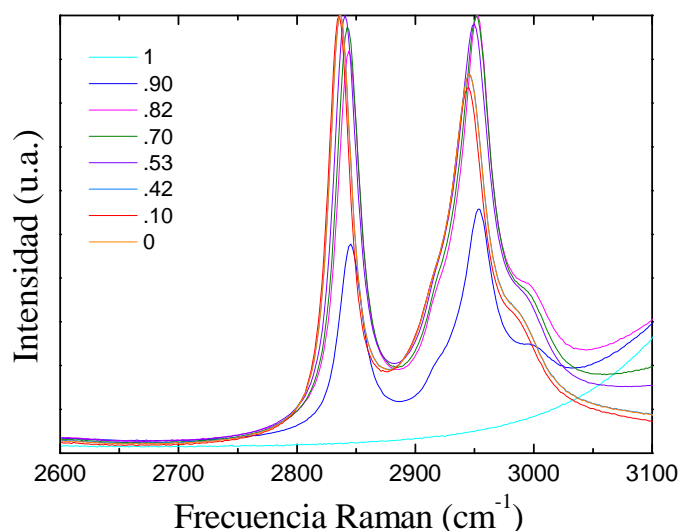


Figura 3.8. Espectros Raman de la mezcla metanol-agua en la región entre 2600 y 3000 cm^{-1} para algunas de las concentraciones de agua, $X_{\text{H}_2\text{O}}$, estudiadas en este trabajo (ver leyenda).

Como se puede apreciar en la Figura 3.9, todas las bandas aumentan su frecuencia, en mayor o menor extensión, a medida que aumenta la concentración de agua. Este comportamiento, como se discutirá más adelante, refleja inmediatamente el efecto hidrofóbico del grupo metilo.

Es también esperable que se produzca una reestructuración de los agregados existentes en el metanol líquido que, como ya hemos mencionado, suelen estar formados por un número de moléculas de metanol que varía entre uno y cuatro. Sin embargo, el valor de la frecuencia no contiene información suficiente como para poder pronunciarse sobre la composición de los agregados de metanol en la mezcla o sobre su variación a medida que aumenta la cantidad de agua presente. No obstante, algunos autores han intentado correlacionar las variaciones de frecuencia con la posible geometría de los agregados de metanol en disolución acuosa.⁸ En efecto, se advierte que la frecuencia de la banda RF1 parece permanecer casi constante hasta concentraciones cercanas a 0.20 en fracción molar de agua ($X_{\text{H}_2\text{O}}$), para después aumentar de forma bastante monótona. Este comportamiento es análogo al encontrado por Dixit y col.,⁸ tal y como se comprueba con la comparación incluida en la Figura 3.9; ambos conjuntos de frecuencias muestran un comportamiento similar dentro de las incertidumbres estimadas para ambas medidas. Un análisis detallado del comportamiento del resto de bandas permite deducir que aparecen cambios en la tendencia de la frecuencia hacia composiciones en torno 0.20 - 0.25 en $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Estos resultados están de acuerdo, tanto con los resultados de Dixit y col., como con los de Ebukuro y col.,⁹ quienes también observaron un desplazamiento Raman constante para la frecuencia de la banda del enlace CH cuando $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.21$, y señala la posibilidad de que la estructura de metanol, cuando se añade agua, sea muy similar a la estructura de metanol puro.

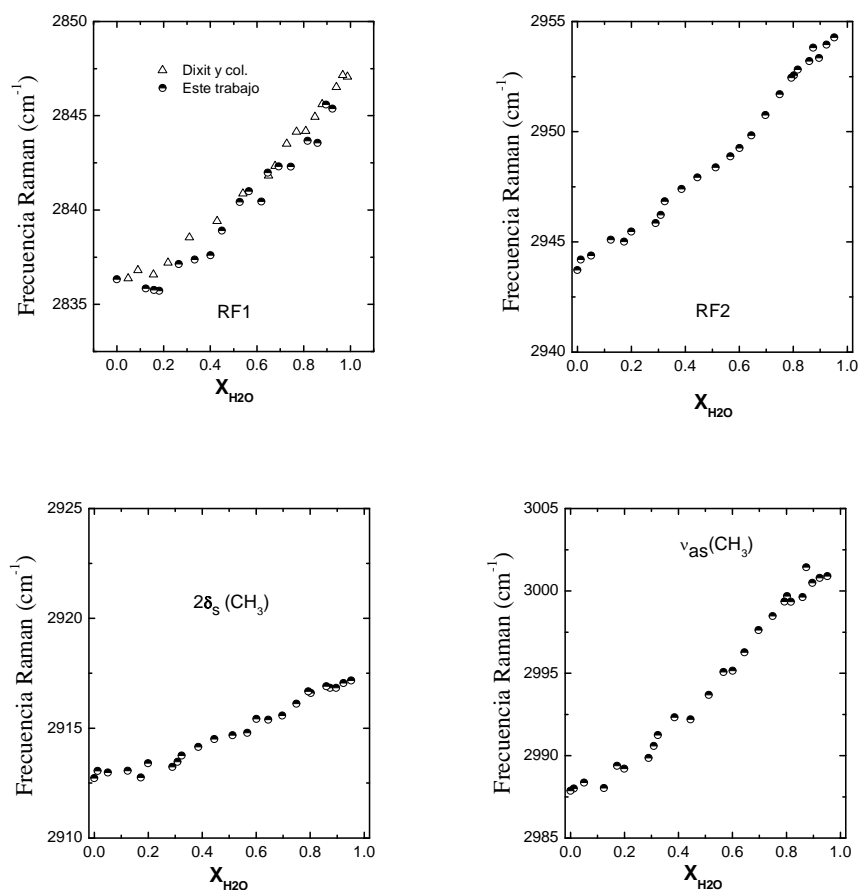


Figura 3.9 Variación con la composición de las frecuencias de las bandas que aparecen en la región de las tensiones del grupo metilo: Resonancia de Fermi: RF1 y RF2, sobretono de la flexión asimétrica, $2\delta_s$ y tensión asimétrica, ν_{as} , del grupo metilo. En la figura superior izquierda se incluye una comparación de nuestros resultados con los publicados previamente por Dixit y col.⁸

Para composiciones de agua $X_{H_2O} > 0.25$, el desplazamiento hacia frecuencias más altas debe interpretarse como un incremento en la fuerza del enlace C-H, o una disminución en su longitud; es decir, cuando se diluye el metanol líquido, el agua parece ejercer una fuerza de compresión o, lo que es lo mismo una presión local interna (P_i) sobre el grupo metilo, independientemente de la posible restructuración de los agregados de metanol presentes en líquido puro o en las diferentes mezclas. Esta suposición ha sido previamente discutida por diferentes autores, por ejemplo Komogaka y Kitagawa¹⁰ llevaron a cabo un estudio para discernir si las variaciones de frecuencias Raman eran debidas a un efecto secundario debido a un efecto de interacción de los grupos hidroxilo, como Kabisch y Pollmer había publicado anteriormente, o debidos de forma directa a las interacciones intermoleculares, llegando a la conclusión de que éstas últimas eran responsables de la disminución de la longitud del enlace C-H.

En vista de estos resultados y con el objetivo de poder cuantificar los valores de P_i , vamos a comparar los desplazamientos de las frecuencias debidos a la adición de agua con resultados previos de nuestro grupo para el metanol líquido sometido a compresión hidrostática¹ en una celda de yunques de zafiro y que aparecen representados en la Figura 3.10.

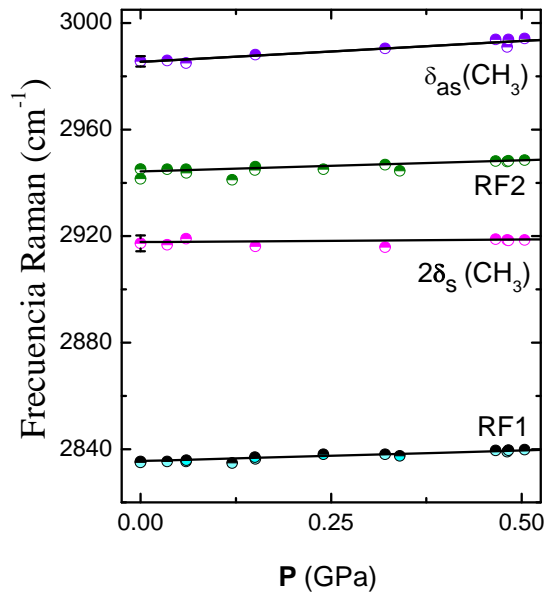


Figura 3.10. Variación de las frecuencias de las bandas correspondientes a la resonancia de Fermi y a las tensiones del grupo metilo en función de la presión donde las líneas representan el ajuste lineal de los datos, que han sido reproducidos de la referencia 2.

El desplazamiento de la frecuencia Raman de las cuatro bandas de interés (RF1, RF2, $2\delta_{as}$ (CH₃) y ν_{as} (CH₃)) frente a la presión hidrostática, P_H , se puede correlacionar fácilmente de forma lineal a través de las siguientes ecuaciones:

$$P_H (GPa) = \left[\frac{\nu_{RF1} (cm^{-1}) - (2835.54 \pm 0.12)}{(7.95 \pm 0.11)} \right] \quad (3.1)$$

$$P_H (GPa) = \left[\frac{\nu_{2\delta_s(CH_3)} (cm^{-1}) - (2917.74 \pm 0.50)}{(1.92 \pm 0.46)} \right] \quad (3.2)$$

$$P_H (GPa) = \left[\frac{\nu_{RF2} (cm^{-1}) - (2944.29 \pm 0.14)}{(8.39 \pm 0.12)} \right] \quad (3.3)$$

$$P_H (GPa) = \left[\frac{\nu_{\delta_{as}(CH_3)} (cm^{-1}) - (2985.44 \pm 0.43)}{(15.6 \pm 0.76)} \right] \quad (3.4)$$

Mediante el uso de estas relaciones, hemos calculado la presión sobre el grupo metilo, es decir la presión interna P_i , para las distintas composiciones de las mezclas. En todos los casos obtuvimos un aumento de presión de entre 1-1.2 GPa calculada para las diferentes bandas y de forma independiente al aumentar X_{H_2O} . Formalmente, esto querría decir que si pudiéramos añadir una única molécula de metanol al agua pura, la primera sentiría inmediatamente una presión equivalente a unos 1.1 GPa sobre el grupo metilo. En la Figura 3.11 se muestra la variación de la presión promedio sobre grupo metilo en función de la concentración de agua. Este análisis pone en evidencia que la adición de agua actúa incrementando la presión soportada por el grupo metilo (aumento en el desplazamiento Raman), como ocurre en una compresión hidrostática, debido al efecto hidrofóbico sobre el grupo metilo rodeado por moléculas de agua.

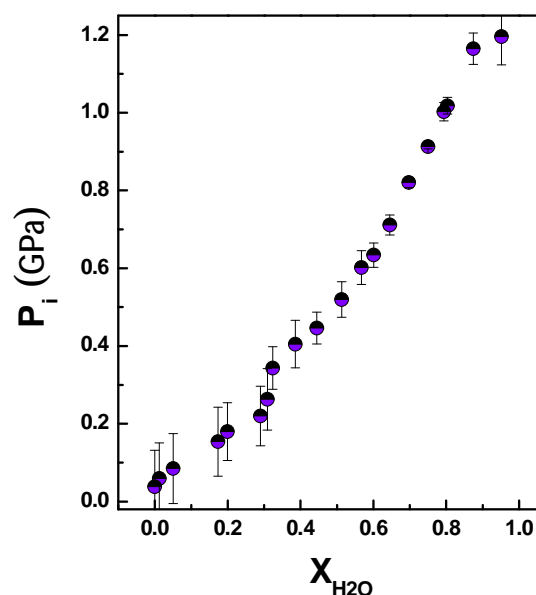


Figura 3.11. Presión interna sobre el grupo metilo frente a la fracción molar del agua, X_{H_2O} . Esta presión se obtiene como el promedio de las presiones calculadas con las Eqs. (3.1)-(3.4) utilizando las frecuencias de las cuatro bandas registradas en el espectro de la mezcla.

3.3.3 Estructura de bandas correspondiente al grupo COH

El comportamiento de las bandas correspondientes al grupo COH del metanol al añadir agua es esperable que sea muy diferente al del grupo metilo, ya que el metanol es una molécula anfífilica, y mientras que el CH es la parte hidrofóbica de la molécula, el grupo COH, como veremos, se comporta como el grupo hidrofílico. En la Figura 3.12 se representa la zona entre 950 y 1250 cm^{-1} en la que se pueden observar tres contribuciones.

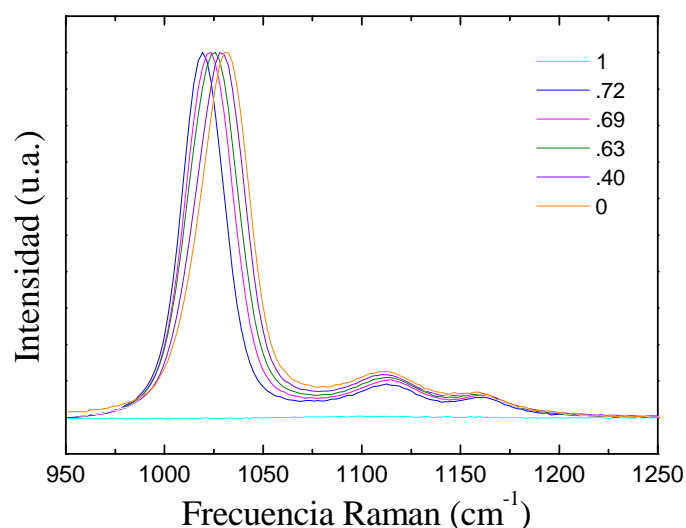


Figura 3.12. Espectros Raman de la mezcla metanol-agua en la región entre 950 y 1250 cm^{-1} para algunas de las concentraciones de agua, X_{H_2O} , estudiadas en este trabajo (ver leyenda).

A menor frecuencia aparece la tensión C-O, siendo ésta la banda más intensa. Las otras dos bandas correspondientes a las deformaciones (OCH) presentan una intensidad mucho más débil. En la Figura 3.13 se representa la variación con la frecuencia de la estructura de las dos bandas correspondientes a las flexiones (OCH), donde se comprueba que apenas experimentan variación en su frecuencia con la concentración.

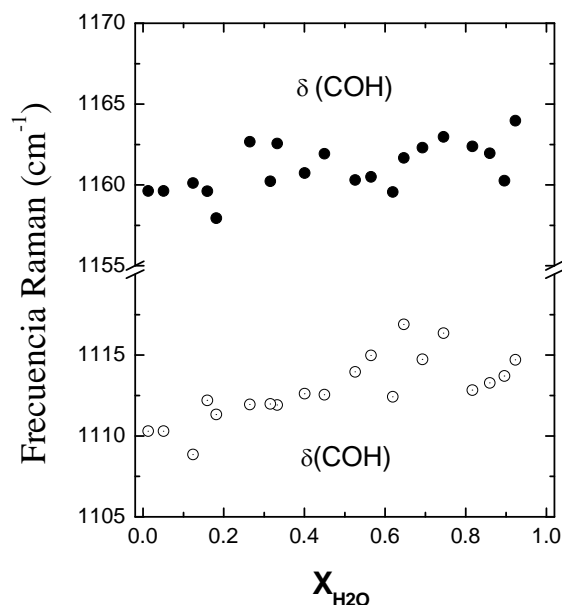


Figura 3.13. Variación con la concentración de las frecuencias correspondientes a las dos bandas que integran la estructura vibracional que aparece entre 1100 y 1200 cm^{-1} .

En la Figura 3.14, se muestra la variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a la tensión C-O. Se observa que al ir aumentando la cantidad de agua existe un desplazamiento hacia menores frecuencias, observando un cambio en la variación de la frecuencia a fracciones molares superiores a $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.8$. Otros autores como Dixit y col.⁸, Ebukuro y col.⁹, Komogawa & Kitagawa¹⁰, Kecki y col.¹¹, Kabish & Pollmer¹², también han observado el mismo comportamiento. Como en el caso de la banda FR1 discutido en la sección anterior, los resultados de Dixit y col.⁸ se muestran y comparan en Figura 3.14; de nuevo, la comparación entre ambos conjuntos de datos es muy satisfactoria. Este desplazamiento hacia el rojo debe interpretarse como un debilitamiento del enlace C-O, es decir, la longitud del enlace aumenta a medida que la concentración relativa del agua aumenta, contrariamente a lo que le pasa al grupo metilo. La disminución en la frecuencia de la tensión CO refleja de forma subsidiaria, como ya adelantamos, una elongación en el enlace OH, en principio, debido a un aumento en las interacciones por enlace de hidrógeno (hidrofílicas) a medida que aumenta $X_{\text{H}_2\text{O}}$.

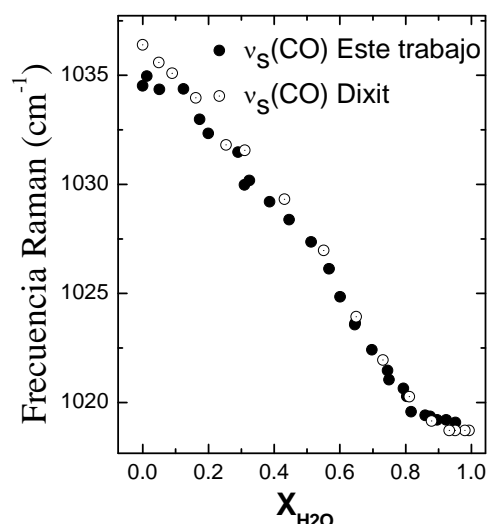


Figura 3.14. Variación con la concentración de la frecuencia de $\nu_s(\text{CO})$. Los círculos blancos son datos de Dixit y col.⁸

El primer trabajo sobre esta interacción mutua realizado por Kecki y col.¹¹ demuestra cómo la disminución de la frecuencia Raman de la banda del CO es debida a la formación del enlace de

hidrógeno entre el oxígeno del grupo carbonilo (carácter aceptor o carga positiva) y el hidrógeno del agua, y muestra la posible existencia del enlace de hidrógeno bifurcado. Esta observación está de acuerdo con estudios más recientes de la banda CO del metanol, como los de Kabisch y Pollmer¹², que relacionan la disminución de la frecuencia con la gran habilidad del agua para romper los enlaces de hidrógeno en las cadenas de metanol, y los estudios de Ebukuro y col.⁹, que indican la gran fuerza de los enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del metanol y el hidrógeno del agua.

La disminución en la frecuencia de la tensión CO podría asimilarse a un efecto de presión negativa (tensión) a nivel molecular o local. Para cuantificar en una esta fuerza atractiva o presión negativa (tensión) hemos correlacionado nuestros resultados, con los resultados de los experimentos bajo presión hidrostática del metanol líquido realizados por Lemos y Camargo¹³ y Arencibia y col.² En la Figura 3.15 se muestran los datos de estos autores.

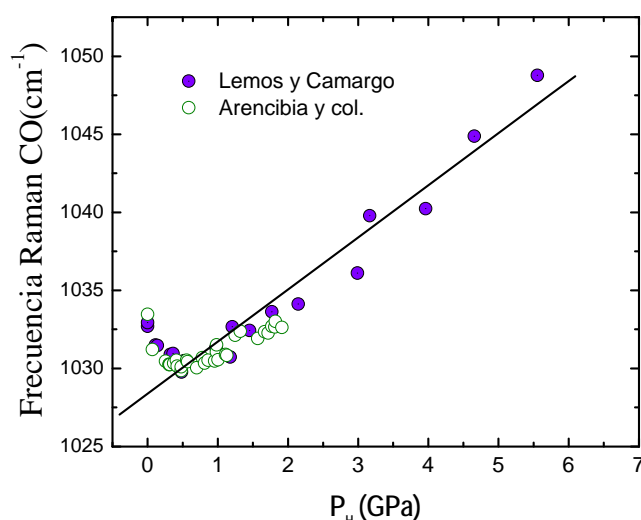


Figura 3.15. Variación de la frecuencia de ν_s (CO) del metanol líquido cuando se somete a presión hidrostática (datos reproducidos de las referencias [2] y [12]).

Como puede observarse en la Figura 3.15 la frecuencia en el máximo de la banda de tensión del CO disminuye a bajas presiones hasta un mínimo alrededor de ~ 0.4 GPa y aumenta de forma prácticamente lineal a partir de $0.7 - 0.8$ GPa y hasta 6 GPa. La existencia de este mínimo se ha interpretado² como el resultado de los cambios en la concentración de los agregados de metanol: a bajas presiones, la longitud del enlace CO aumenta debido a la reorganización de la estructura local de los agregados de metanol. A presiones mayores de 0.7 GPa, la distancia del CO disminuye como resultado de la compresión hidrostática, mostrando un aumento en la frecuencia de la banda de tensión CO con la presión de $3.34 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (ver línea recta en la figura). Utilizando esta relación y nuestros datos mostrados en la Figura 3.14 hemos calculado la presión del grupo CO que se obtiene al añadir agua al metanol líquido (Figura 3.16). Esta adición de agua da lugar a una presión negativa de hasta ~ 4.5 GPa. Cabe destacar que esta presión así obtenida, es una presión efectiva, y como tal, debe tomarse como una medida relativa de la fuerza de interacción, a pesar de ello, estos resultados ponen de manifiesto el gran efecto atractivo que causa el agua en el enlace CO del metanol.

A la vista de nuestros resultados y al igual que los anteriores autores podemos concluir que la elongación del enlace CO se debe al debilitamiento y elongación del enlace OH (grupo hidroxilo), como resultado de la interacción atractiva del enlace de hidrógeno con las moléculas de agua, siendo este efecto atractivo mucho más fuerte (~ 4 GPa) que el efecto repulsivo ejercido sobre el grupo CH del metanol (~ 1.2 GPa).

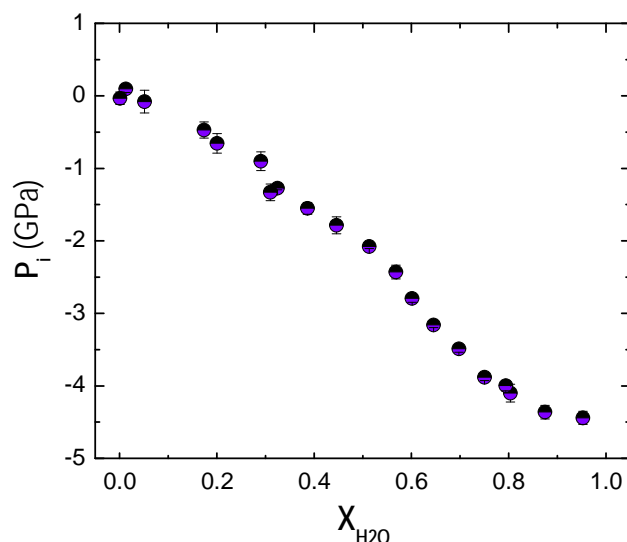


Figura 3.16. Presión interna, frente a la fracción molar del agua, X_{H_2O} .

3.3.4 Estructura de bandas correspondiente a la los enlaces OH

La última de las zonas analizadas en este sistema es la de las tensiones correspondientes a los enlaces covalentes O-H, y su relación con los enlaces de hidrógeno.

En las Figuras 3.17 y 3.18 se muestran algunos espectros a distintas X_{H_2O} , en la zona de tensiones OH. Como es esperable, al aumentar la cantidad de agua, la intensidad de esta banda aumenta, (Fig. 3.17). La normalización de los espectros con el área bajo la curva en la región comprendida entre 3150 cm^{-1} y 3750 cm^{-1} , (Fig. 3.18) muestra una disminución de intensidades en la zona de frecuencias $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$ y un desplazamiento del máximo de intensidad hacia mayores frecuencias cuando aumenta la fracción molar de agua en la mezcla.

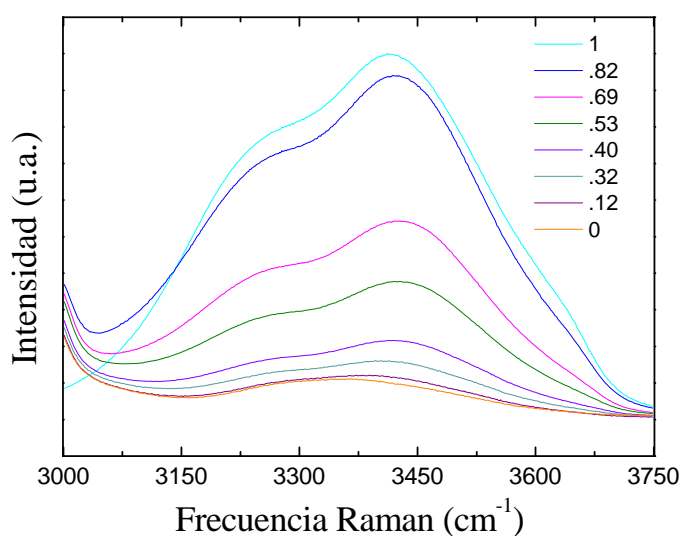


Figura 3.17. Espectros normalizados con la banda de 2845 cm^{-1} a diferentes concentraciones en la zona de tensiones OH entre 3000 y 3750 cm^{-1} .

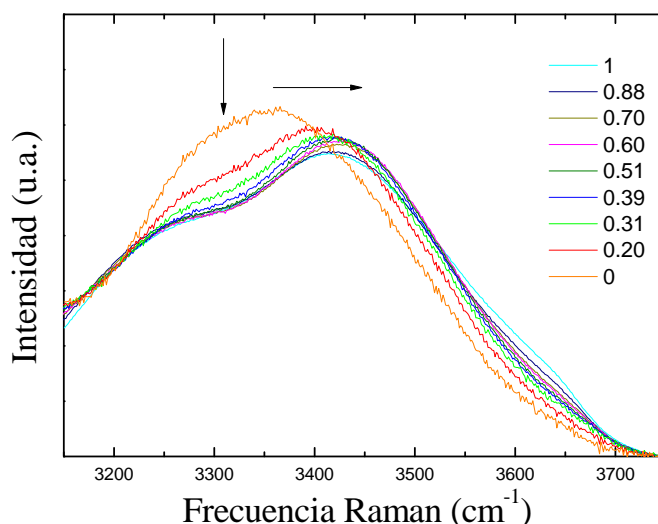


Figura 3.18. Espectros normalizados con el área bajo la curva entre 3150cm^{-1} y 3750cm^{-1} correspondientes a diferentes fracciones molares de agua, $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (ver leyenda).

Como se ha comentado en la introducción de esta Tesis Doctoral, el entramado de enlaces de hidrógeno presente en el agua y sus disoluciones hace que sea muy difícil separar de forma individual las frecuencias individuales de cada componente de la mezcla, en este caso agua y metanol. Además, teniendo en cuenta que dentro de cada componente existen distintos tipos de agregados que dan lugar a distintos tipos de moléculas, (con distinta estructura y distinto número de enlaces de hidrógeno), y que en este trabajo los espectros analizados no son espectros de alta resolución, el análisis individual de las frecuencias se convierte en algo imposible. Sin embargo, como veremos a continuación, es posible obtener una información muy valiosa entendiendo el espectro de vibraciones OH como reflejo de la distribución promedia de enlaces de hidrógeno, y analizando los cambios de la distribución de bandas en esta zona de forma global. Para ello, realizamos el análisis de los espectros a través del método de la segunda derivada y los “espectros diferencia”, y los interpretamos utilizando el modelo de mezcla, que propone la formación de agregados de distinto tamaño dentro de la estructura de los componentes puros. En la Figura 3.19 se muestra un ejemplo del análisis de la segunda derivada de los espectros de metanol puro, agua pura y de la mezcla metanol más agua ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.49$) para resaltar la combinación tan compleja de bandas y su superposición.

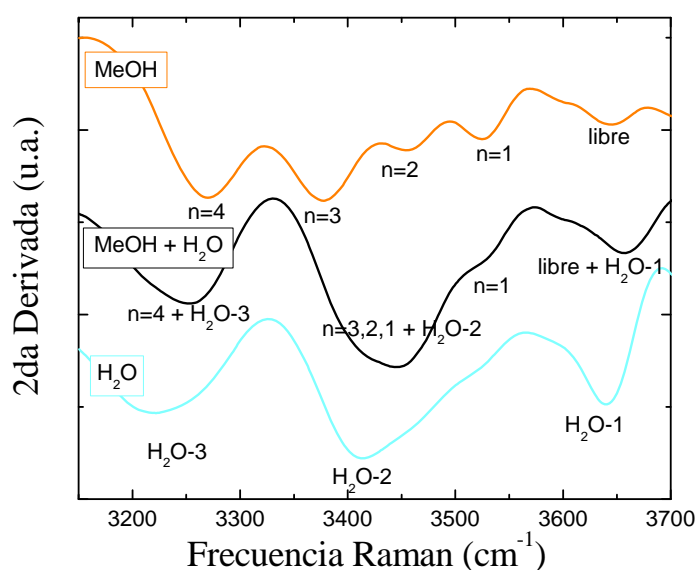


Figura 3.19. Segunda derivada de los espectros de agua, metanol y la mezcla de ambas, quedando reflejados los agregados moleculares de cada uno.

La asignación de bandas mostrada en la Figura 3.19 para el agua (línea azul) se ha realizado basándose en la unidad estructural del pentámero de Walrafen, donde H₂O-3, H₂O-2 y H₂O-1 son los trímeros, dímeros y monómeros de las moléculas en agua. Para el metanol, (línea roja) la asignación ha sido realizada a partir de los resultados que nuestro grupo de investigación llevó a cabo en el estudio del metanol líquido,¹⁴ donde el estudio de la banda OH de vibración se interpreta como una suma de contribuciones de diferentes agregados moleculares, formados por diferente número de moléculas de metanol, desde uno a cuatro, en términos análogos a los descritos en al agua. Así, en el espectro de metanol, n indica el número de moléculas de metanol en los distintos agregados.

Como puede observarse en el análisis del espectro correspondiente a la mezcla (línea negra), no es posible diferenciar todas las bandas correspondientes a los componentes puros, sino que aparecen cuatro contribuciones que podrán corresponder a los solapamientos de las diferentes bandas. El pico centrado en $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ parece ser el resultado del solapamiento de la banda de los agregados de cuatro moléculas de metanol ($n=4$) y la banda de los trímeros de agua (H₂O-3). El segundo mínimo $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ podrá explicarse mediante la combinación $n=3$, $n=2$ y a la banda de los dímeros del agua (H₂O-2). En $\sim 3530 \text{ cm}^{-1}$ aparece una banda que coincide con la frecuencia de la banda de $n=1$, banda que para $X_{\text{H}_2\text{O}}=0.3$ no es posible calcular con precisión. La banda centrada en $\sim 3660 \text{ cm}^{-1}$ podría ser una combinación del OH libre y de la banda de los monómeros de agua (H₂O-1).

Con el objetivo de comprobar si las bandas de los espectros correspondientes a las distintas mezclas con distinta composición, se pueden explicar o no mediante la simple combinación de bandas a partir de los componentes puros, hemos calculado los espectros *teóricos* que tendrían las mezclas, como la media de los espectros de los componentes puros, metanol y agua ponderada con la fracción molar de cada componente en la mezcla. Los resultados de las segundas derivadas de estos espectros *teóricos*, se muestran en la Figura 3.20, (los resultados han sido re-escalados para facilitar la observación de los cambios en los espectros).

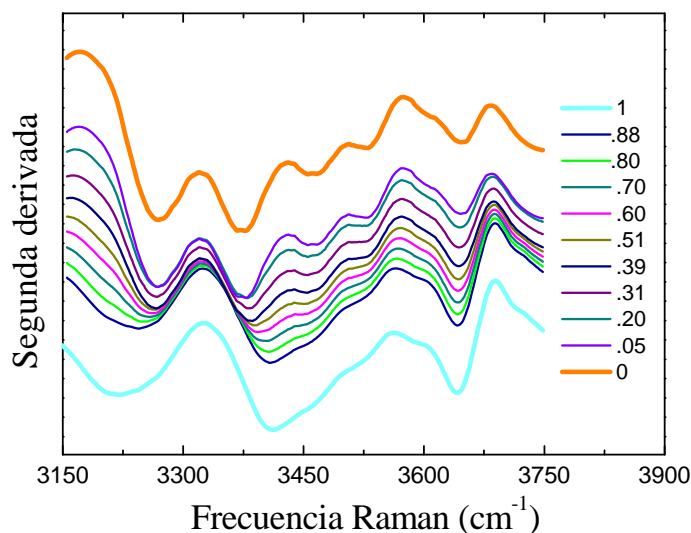


Figura 3.20. Segunda derivada de los espectros *teóricos* de las mezclas

A partir de estos espectros hemos calculado la segunda derivada del *espectro diferencia* (Figura 3.21) como la resta de la segunda derivada de los espectros experimentales menos la segunda derivada de los espectros *teóricos* de las mezclas para cada composición de la mezcla metanol – agua.

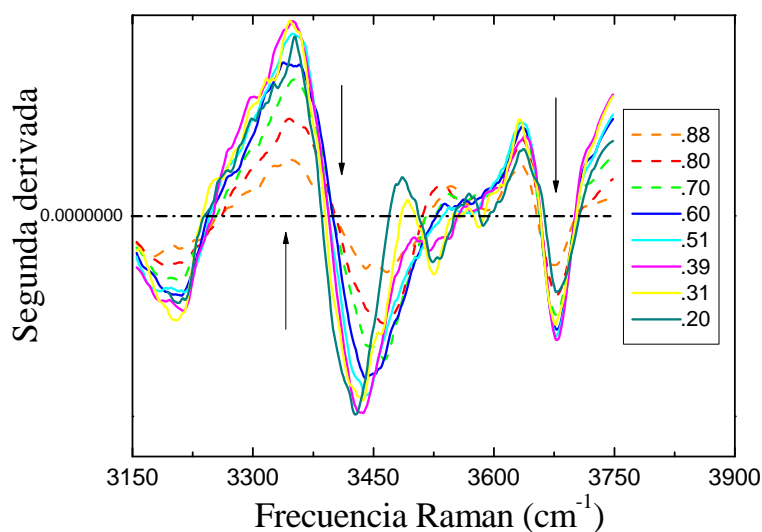


Figura 3.21. Espectros diferencia calculados como la resta de la segunda derivada de los espectros experimentales menos la segunda derivada de los espectros teóricos de las mezclas.

Para interpretar estos *espectros diferencia* es necesario recordar que en un espectro Raman de una mezcla de dos compuestos A y B aparecen las vibraciones internas del compuesto A, del compuesto B y de todas las vibraciones intermoleculares de las diferentes interacciones que intervienen entre los distintos compuestos. De esta forma, en el sistema metanol – agua, mientras que en los espectros experimentales aparecen todas las vibraciones (las internas del metanol y del agua, y las correspondientes a sus interacciones mutuas) los espectros *teóricos*, calculados a partir de los espectros de los compuestos puros, sólo muestran las vibraciones internas de cada compuesto, pero NO las vibraciones correspondientes a las interacciones metanol – agua, lo que permite, mediante el cálculo de los *espectros diferencia* aislar las vibraciones correspondientes a la interacción entre las moléculas de metanol y agua.

La Figura 3.21 muestra estos espectros diferencia en términos de la segunda de derivada, en la que pueden observarse los siguientes cambios en la distribución de bandas: 1) Un mínimo poco acusado a una frecuencia $\sim 3220 \text{ cm}^{-1}$, que es cercana a la frecuencia de los trímeros de agua, H₂O-3. 2) Un máximo a una frecuencia $\sim 3346 \text{ cm}^{-1}$, cercana a la banda identificada como los agregados de tres moléculas de metanol, ($n = 3$); 3) un mínimo a una frecuencia $\sim 3420 \text{ cm}^{-1}$, cercana a la frecuencia de dímeros de agua, (H₂O-2) y 4) otro mínimo a $\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$, parecido a la frecuencia de los monómeros de agua, H₂O-1. Lo que se puede interpretar como que el efecto de mezcla produce un aumento en el grado agregación de las moléculas de metanol (aumento del número de agregados de tres miembros) a expensas de que en el agua se produzca la ruptura de los agregados de agua, es decir, el número de enlaces de hidrogeno entre moléculas de metanol aumenta, disminuyendo el número de enlaces de hidrogeno en las moléculas de agua. Además, es importante destacar que este efecto parece ser de la misma magnitud en las distintas mezclas ricas en metanol, $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.7-0.6$; donde los espectros diferencia parecen colapsar (líneas continuas en la Figura 3.21), mientras que para las mezclas ricas en agua, $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.7$ este efecto parece ser menor (líneas discontinuas en la Figura 3.21).

3.3.5 Interpretación estructural

El diferente comportamiento de las bandas analizadas puede ser interpretado de la siguiente manera:

- 1) Para $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.22$ la adición de agua provoca una compresión en el grupo metilo debido al efecto hidrofóbico y la reorganización del grupo carboxilo.
- 2) Para $0.22 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.80$ el grupo metilo muestra una disminución continua en la longitud del enlace CH, mientras que la longitud de enlace CO aumenta, como ocurre en el enlace OH del metanol, debido al gran efecto hidrofílico de este grupo (OH) provocado por el fortalecimiento en el enlace de Hidrógeno entre el agua y el OH del metanol.
- 3) Para $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.8$ las distancias de los enlaces CH y CO parecen no ser afectadas (la frecuencia Raman en este intervalo es casi constante). La Figura 3.22 esquematiza las ideas anteriormente descritas en un modelo sencillo y en el que se visualizan los efectos hidrofílico e hidrofóbico sobre la molécula de metanol.

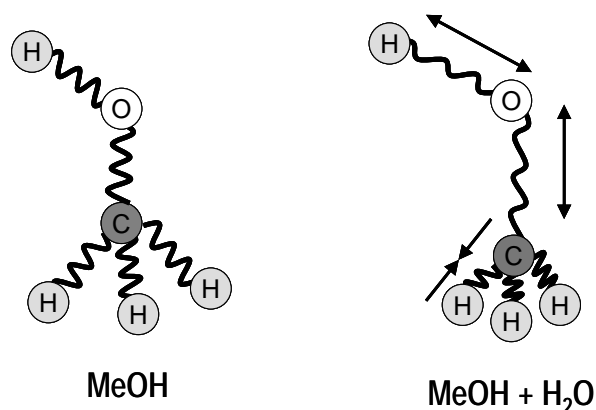


Figura 3.22. Representación gráfica del efecto provocado por la adición de agua en los diferentes enlaces de la molécula de metanol.

Cabe destacar que esta interpretación está de acuerdo no sólo con los datos Raman, sino también con los datos de difracción de neutrones correspondientes a las mezclas $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$ (Dixit y col.¹⁵) y $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9$ (Soper y & Finney¹⁶); y simulación de dinámica molecular (Laarksonen y colaboradores¹⁷).

3.4 REFERENCIAS

- ¹ Arencibia A., Taravillo M., Cáceres M., Núñez J., Baonza V.G. Pressure tuning of the Fermi Resonance in liquid methanol: Implications for the analysis of the high-pressure vibrational spectroscopy experiments. *J. Chem. Phys.* **123**. 214502 (2005).
- ² Arencibia A., Taravillo M., Pérez F. J., Núñez J. and Baonza V. G. Effect of pressure on Hydrogen bonding in liquid methanol. *Physical Review Letters*. **89**. 195504. (2002).
- ³ Baonza G. V., Rull F., Dubessy J. Raman Spectroscopy of gases, water and other geological fluids. *EMU Notes in Mineralogy*. **12**. Chapter **8**. 277. (2012).
- ⁴ Efimov, Y.Y. & Naberukhin, Y.I. On the relation between frequencies of stretching and bending vibrations in liquid water. *Spectrochim. Acta A*. **58**, 524. (2002).
- ⁵ Koroteev, N.I. Endemann, M. & Byer. Resolved structure within the broad-band vibrational Raman line of liquid H₂O from polarization CARS. *Phys. Rev. Lett.* **43**.398 (1979).
- ⁶ Carey D. and Korenowski G. Measurement of Raman spectrum of liquid water. *J. Chem. Phys.* **108**. 7. (1998).
- ⁷ Pérez Tejedor F. J. Microscopía Raman y análisis vibracional a alta presión en sistemas moleculares. *Tesis Doctoral* (2001).
- ⁸ Dixit S., Poon W. C. K., Crain J. Hydration of methanol in aqueous solutions: A Raman spectroscopic study. *J. Phys.: Condens. Matter*. **44**, L323 (2000).
- ⁹ Ebukuro T. ,Takami A. , Oshima Y., Koda S. Raman spectroscopic studies on hydrogen bonding in methanol/water mixtures under high temperature and pressure. *Supercrit. Fluids*. **15**. 73. (1999).
- ¹⁰ Kamagawa K., Kitagawa T. Evidence for direct intermolecular interactions as an origin of the hydration shifts of the C-H stretching vibrations: 1,6dioxane/ water system. *Chem. Phys. Lett.* **179**. 271. (1991).
- ¹¹ Kecki Z., Mutual interactions in solutions of polar substances as observed in the Raman Effect-I. Methanol solutions of water, acetone and carbon tetrachloride. *Spectrochim. Acta* **18**, 1155. (1962).
- ¹² Kabisch K. y Pollmer K., Hydrogen bonding in methanol-organic solvent and methanol-water mixtures as studies by the ν_{CO} and ν_{OH} Raman bands. *J. Mol. Struct.* **81**. 35. (1982).
- ¹³ Lemos V. and Camargo F. Effects of Pressure on the Raman Spectra of 4:1 Methanol-EtOH mixture. *J. Raman Spectrosc.*, **21**, 123. (1990).
- ¹⁴ A. Arencibia, M. Taravillo, F. J. Pérez, J. Núñez, V. G. Baonza, Pressure tuning of the Fermi resonante in liquid metanol: Implications for the análisis of high-pressure vibrational spectroscopy experiments. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195504. (2002).
- ¹⁵ Dixit S., Crain J., Poon W. C. K., Finney J. L. and Soper A. K., Molecular segregation observed in a concentrated alcohol-water solution. *Letters to nature*, **416**. 829. (2002).
- ¹⁶ Soper A. K., Finney J. L., Hydration of methanol in aqueous solution. *Physical Review Letters*. **71**, 4346. (1993).

- ¹⁷ Laarksonen A., Kusalik P. G. and Svishchev I. M., Three-Dimensional structure in water-methanol mixtures. *J. Phys. Chem.* **101**. 5910. (1997).

CAPÍTULO 4. SISTEMA ETANOL-AGUA

4.1 PRELIMINARES

En este capítulo estudiaremos las mezclas etanol-agua, siguiendo el mismo procedimiento que en el capítulo anterior, con el objetivo de comparar el efecto que tiene a nivel molecular el mezclar el etanol en distintas proporciones con agua, con el efecto que tiene el comprimir de forma hidrostática el etanol puro. Hemos elegido el etanol porque, después del metanol, es el alcohol más simple, y al igual que éste, es una molécula anfifílica.¹ Cabe destacar la importancia de esta molécula presente de forma común en nuestra vida diaria, a nivel industrial como combustible² y en su utilización como disolvente, por ejemplo, en técnicas cromatográficas.^{3,4}

4.2 ANÁLISIS ESPECTRAL DEL ETANOL PURO

El etanol pertenece al mismo grupo puntual de simetría que el metanol, Cs. Sus modos normales de vibración son 5 tensiones C-H, 1 tensión C-C, 1 tensión C-O, 1 tensión O-H, 8 flexiones y 5 vibraciones de esqueleto.

Para analizar el espectro del etanol puro hemos utilizado el mismo método de análisis mostrado en el Capítulo 3. Así, en la Figura 4.1 junto con el espectro del etanol puro medido en condiciones ambientales, se muestran las distintas contribuciones obtenidas con el método de la segunda derivada. Al igual que en el caso del metanol, hemos suavizado la zona de los OH con 50 puntos. Insertado en la Figura 4.1 se muestra una ampliación de la zona 1400-1500 cm^{-1} para apreciar más claramente las distintas contribuciones que aparecen.

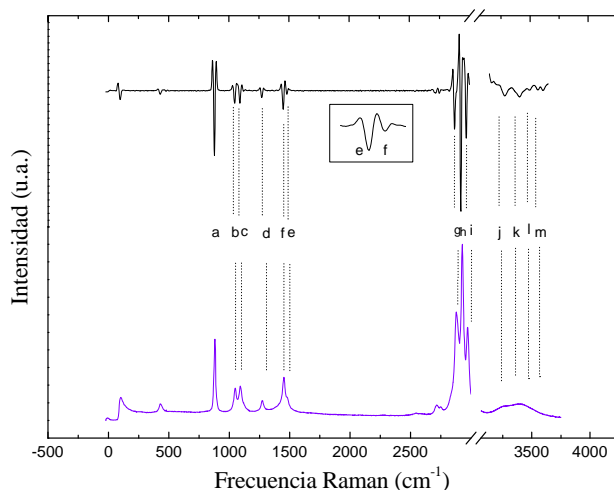


Figura 4.1. Espectro Raman del etanol líquido registrado en condiciones ambiente. En la parte superior se representa la segunda derivada del espectro. La región entre 1400-1500 cm^{-1} se ha ampliado para apreciar más claramente las distintas contribuciones. Hasta 3000 cm^{-1} la segunda derivada se ha obtenido con un suavizado de 10 puntos. En la zona de las tensiones O-H, como en el caso del agua líquida y del metanol, ha sido necesario utilizar 50 puntos y el resultado se ha escalado para resaltar las diferentes contribuciones.

La Tabla 4.1 muestra las posiciones de las bandas obtenidas a partir del análisis de la segunda deriva junto con cada una de sus asignaciones. En la tabla se presentan también los valores obtenidos por A. Van Uden y col.⁵ y de Lemos y Camargo⁶. Como podemos ver, existe buena concordancia con nuestros datos y los de estos autores.

Respecto a la asignación de las bandas en la zona de las tensiones C-H, cabe destacar el trabajo realizado por Yuanquin Yu y col.⁷ en el que se muestra una asignación diferente a la asignación tradicional mostrada en la Tabla 4.1. Estos autores muestran que en el caso del etanol, tanto líquido como gaseoso, la posición de los primeros sobretonos de las deformaciones de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ están situados al doble de la frecuencia de las vibraciones de tensión simétrica de ambos grupos, lo que provoca un acoplamiento entre ellos y por tanto, posible resonancia de Fermi. Así, las bandas a 2877, 2927 y 2971 cm^{-1} que obtienen experimentalmente estos autores son asignados de la siguiente manera: la primera, al solapamiento de los modos de tensión simétrica del CH_2 y CH_3 , la segunda banda a 2927 cm^{-1} a la suma de la resonancia de Fermi del grupo CH_3 y la tensión asimétrica del grupo CH_2 y la tercera banda a 2971 cm^{-1} al solapamiento entre la tensión antisimétrica del grupo CH_3 y la resonancia de Fermi del grupo CH_2 . A pesar de que nuestros resultados (ver Tabla 4.1) coinciden casi exactamente con los de estos autores, en esta tesis hemos preferido utilizar la asignación tradicional de las tensiones CH, ya que la que la resonancia de Fermi debe ser prácticamente despreciable, si tenemos en cuenta que los desplazamiento de estas bandas frente a la presión, como veremos a lo largo de este capítulo, es lineal iguales.

En la zona del espectro entre 3200 – 3700 cm^{-1} de las tensiones O-H aparecen cuatro contribuciones (j-m). Siguiendo la asignación realizada para el metanol, en la postulábamos la formación de agregados de diferente número de moléculas, provocada por la existencia de enlaces de hidrogeno de diferente fortaleza, y de forma similar lo que ocurre en el agua líquida, estas cuatro contribuciones la hemos asignamos a los agregados de n moléculas de etanol, desde $n = 0$ o no enlazados (NB), hasta $n = 3$, de mayor a menor frecuencia, (ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Frecuencias Raman en cm^{-1} del etanol junto con la descripción del correspondiente modo de vibración mostrado en la Figura 4.1.

Banda	Asignación	Frecuencia (cm^{-1}) Ref. [5]	Frecuencia (cm^{-1}) Ref. [6]	Frecuencia (cm^{-1}) Este trabajo
a	$\nu_s(\text{CCO})$	883.1	883	880
b	$\nu_{as}(\text{CCO})$	1050.8	1052	1047
c	$\nu(\text{CO}) + \delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3) + \delta(\text{COH})$	1095.5	1096	1093
d	$\gamma_{(\text{twist})s,as}(\text{CH}_2) + \delta(\text{COH})$	1275.7	---	1274
e	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1453.7	1454	1452
f	$\delta_s(\text{CH}_3)$	---	1479	1483
g	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2880.6	2878	2876
h	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2928.7	2929	2928
i	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	---	2972	2972
j	ν_{OH}^{3M}	---	---	3239
k	ν_{OH}^{2M}	---	---	3411
l	ν_{OH}^{1M}	---	---	3529
m	$\nu_{\text{OH}}^{\text{NB}}$	---	---	3688

4.3 MEZCLAS ETANOL-AGUA

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para la mezcla etanol-agua a presión y temperatura atmosférica en todo el rango de concentraciones.

En la Figura 4.2 se presentan algunos de los espectros que hemos registrado a lo largo de las dos series de medidas realizadas a diferentes concentraciones, además se incluyen los espectros correspondientes a los componentes puros, agua y etanol.

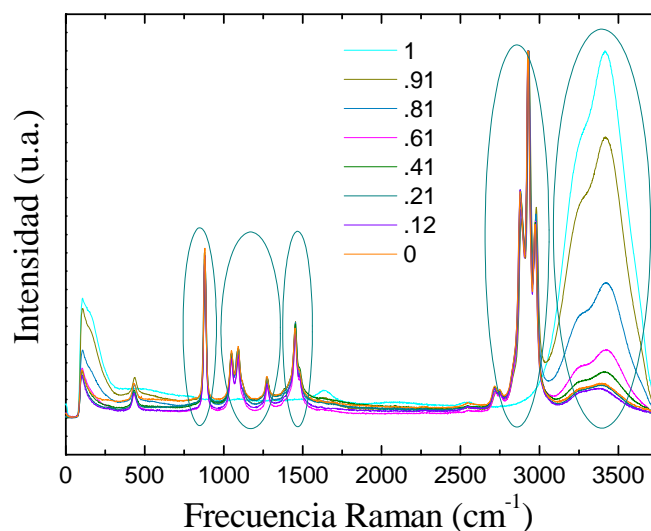


Figura 4.2 Espectros Raman a distintas concentraciones en las mezclas etanol-agua, donde los números representan las concentraciones de agua expresadas en fracción molar, X_{H_2O} . Los óvalos en color azul indican las siguientes regiones espectrales de interés: 1) Región centrada en $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ donde aparece la tensión $\nu_s(\text{CCO})$. 2) Región $950\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$: aparecen las tensiones $\nu_{as}(\text{CCO})$, $\nu(\text{CO}) + \delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3) + \delta(\text{COH})$ así como las tensiones $\gamma_{(\text{twist})s,as}(\text{CH}_2) + \delta(\text{COH})$. 3) Región entre $1350\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ se observan las flexiones, δ_s y δ_{as} del grupo metilo CH_3 . 4) Región $2750\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$, y $\nu_{as}(\text{CH}_3)$. 5) Región entre $3100\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ las tensiones OH ν_{OH}^{NM} .

Podemos observar en esta figura que al variar la concentración ocurren cambios paulatinos, tanto en frecuencia como en intensidad, de algunas bandas. Al igual que el sistema metanol-agua, analizaremos en detalle aquellas bandas que nos den información de los grupos CH_2 , CH_3 , (grupos hidrofóbicos) y COH , (grupo hidrofílico). De esta forma, mostraremos el análisis de la variación de las frecuencias Raman de las bandas correspondientes a estos grupos con la adición de agua y posteriormente, correlacionaremos estos datos con los resultados obtenidos por otros autores de la variación del desplazamiento Raman del etanol puro en función de la presión hidrostática.

Los siguientes apartados se estructuran de la siguiente manera, primero mostramos el análisis de la variación con la concentración de las tensiones CH_2 , CH_3 y CCO ; posteriormente haremos el mismo análisis para las bandas correspondientes a la deformación del CH_3 ; y terminaremos con el análisis de las de tensiones de los OH . Al igual que indicamos en el capítulo anterior, el efecto de mezcla sobre los OH , (ya que la estructura de las bandas es muy compleja), se realizará a través del análisis de las bandas correspondientes al CO .

4.3.1 Estructura de las bandas correspondientes a las tensiones y a las flexiones de los grupos CH₂ y CH₃

En la Figura 4.3, mostramos, a modo de ejemplo, algunos de los espectros Raman de mezclas etanol-agua en diferente proporción, en la región entre 2800 y 3000 cm⁻¹ donde aparecen las tensiones $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$ y $\nu_{as}(\text{CH}_3)$.

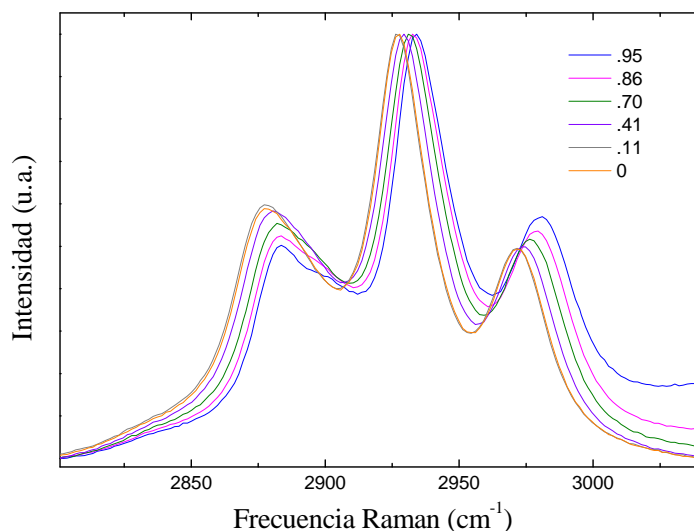


Figura 4.3. Espectros Raman de distintas mezclas etanol-agua en la región de tensiones $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$ y $\nu_{as}(\text{CH}_3)$.

En general, podemos ver que cambia ligeramente su perfil al variar la concentración. Hemos identificado la presencia de tres contribuciones principales con el análisis de la segunda derivada. La primera banda, centrada en 2860 cm⁻¹, tiene un perfil simétrico, la segunda banda centrada en 2930 cm⁻¹ tiene una mayor intensidad y es también bastante simétrica y la tercera banda centrada a 2960 cm⁻¹ presenta una intensidad menor que las otras dos. Estas bandas se desplazan hacia mayores frecuencias al aumentar la concentración de agua $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Este comportamiento refleja el efecto hidrofóbico o repulsivo de los grupos CH₂ y CH₃ de las moléculas del etanol en presencia de agua. Este fenómeno se analiza a continuación de forma más detallada mediante el análisis de las frecuencias obtenidas con el método de la segunda derivada.

El análisis de la variación de la frecuencia de cada banda con la concentración de agua obtenida con el método de la segunda derivada, que nos permite un análisis en mayor detalle se presenta en la Figura 4.4. Las tres bandas, se desplazan hacia mayores frecuencias de forma casi lineal al aumentar la cantidad de agua en la mezcla. Esta variación hacia mayores frecuencias se puede interpretar como un incremento en la fuerza de estos enlaces o una disminución en las distancias de los enlaces C-H, lo que pone de manifiesto el efecto hidrofóbico de los grupos CH₂ y CH₃, al igual que ocurre en el grupo metilo en las mezclas metanol- agua, (Capítulo 3).

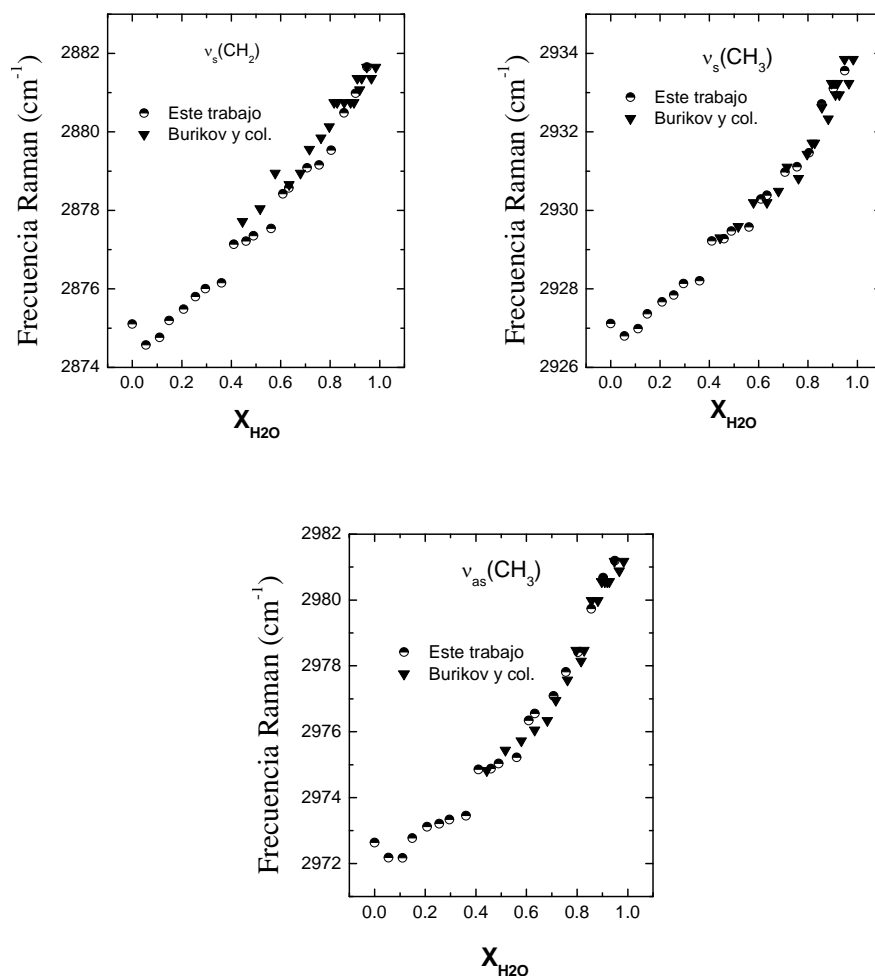


Figura 4.4. Variación con la concentración de las frecuencias correspondientes a las tensiones $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$ y $\nu_{as}(\text{CH}_3)$.

En la Figura 4.4 hemos incluido los datos de Burikov y col.⁸ los cuales han realizado un estudio en el que analizan la variación con la composición de las bandas de los enlaces C-H y O-H para mezcla etanol-agua a concentraciones de etanol entre 0 y 80% en volumen, y que como podemos observar, están en buena concordancia con los resultados obtenidos en esta Tesis. Estos autores afirman que la variación de la frecuencia se debe a la reorganización producida en estas mezclas por a los puentes de hidrógeno y que comparan con la estructura de clatratos.

A continuación correlacionamos nuestros resultados obtenidos para estas mezclas etanol-agua, con los datos que obtienen otros autores al analizar mediante espectroscopia Raman, la compresión hidrostática del etanol puro a temperatura ambiente. A pesar de que el etanol es una molécula muy estudiada, y se utiliza mezclada con metanol (normalmente en una proporción 4:1 (Lemos y Camargo)⁶ como líquido presurizador, los estudios sobre etanol a alta presión son escasos en la literatura. En la Figura 4.5, se muestran los desplazamientos Raman obtenidos en los experimentos en los que el etanol líquido se somete a presión hidrostática en una DAC y que han sido reproducidos de las únicas referencias,^{5,9,10} que en nuestro conocimiento, existen en la actualidad abordando este tema.

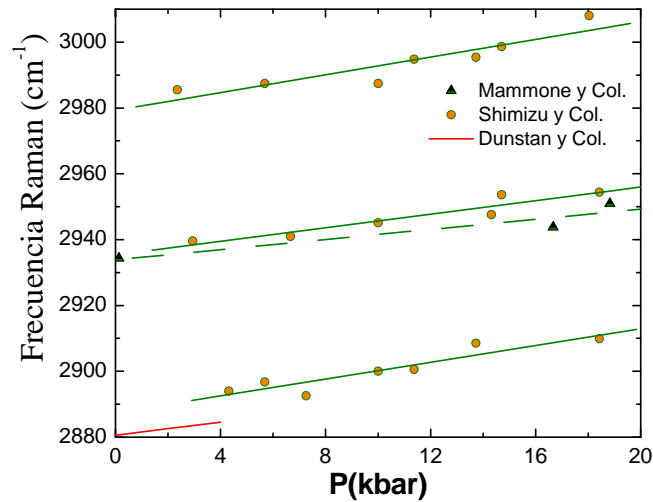


Figura 4.5. Variación con la presión de las frecuencias Raman de 2876, 2928, y 2972 cm^{-1} correspondientes a las tensiones $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$. La línea roja son los datos reproducidos de Van Uden y Col.⁵, los triángulos representan los datos de Mammone y Sharma⁹ y los círculos son los datos de Shimizu y Col.¹⁰

El desplazamiento de cada banda con la presión obtenida por los distintos autores puede describirse según la ecuación de una recta (ver líneas en la Figura 4.5):

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \nu_0(\text{cm}^{-1}) + m \cdot P(\text{kbar}) \quad (4.1)$$

donde las constantes ν_0 , y m , dependen de la banda estudiada. Las pendientes m así obtenidas con los datos correspondientes a cada autor se muestran en la Tabla 4.2, donde puede observarse, dentro del error experimental, un acuerdo entre los distintos autores.

Tabla 4.2 Datos de la bibliografía [5,9, 10] de las pendientes con su respectivo error de las frecuencias Raman de $\nu_s \text{CH}_2$, $\nu_s \text{CH}_3$ y $\nu_{as} \text{CH}_3$.

	Van Uden y col.[5]	Mammone y Sharma [9]	Shimizu y col.[10]
$\nu_s(\text{CH}_2)$	0.99	1.2 (± 0.2)	1.2 (± 0.2)
$\nu_s(\text{CH}_3)$	1.13	0.8 (± 0.2)	1.0 (± 0.1)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	---	1.2 (± 0.2)	1.2 (± 0.2)

A partir de los datos de Shimizu y col.¹⁰ colaboradores presentados en la Tabla 4.2, y los datos de desplazamientos Raman de las tres bandas de tensión C-H obtenidos en los experimentos de mezclas de etanol-agua hemos calculado la presión interna que corresponde a cada composición de la mezcla, (Figura 4.6) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$P_H \text{ (GPa)} = \left[\frac{v_{CH_2} (2874.28 \text{ cm}^{-1}) - (2880)}{(1.2 \pm 0.2)} \right] \quad (4.2)$$

$$P_H \text{ (GPa)} = \left[\frac{v_{CH_3} (2926.52 \text{ cm}^{-1}) - (2928)}{(1.0 \pm 0.1)} \right] \quad (4.3)$$

$$P_H \text{ (GPa)} = \left[\frac{v_{CH} (2971.83 \text{ cm}^{-1}) - (2980)}{(1.2 \pm 0.2)} \right] \quad (4.4)$$

En la Figura 4.6 se observa que al aumentar la cantidad de agua, para cada banda, se obtiene una presión parecida, llegando a valores cercanos a 0.7-0.8 GPa en la zona rica en agua, lo que se puede interpretar como la fuerza que ejerce el agua sobre la molécula de metanol el los grupos $-CH_2$ y CH_3 , que da lugar a la compresión del enlace C-H de estos grupos, poniendo de manifiesto el carácter hidrofóbico de estos grupos, o lo que es lo mismo, si una sola molécula de etanol estuviera rodeada de infinitas moléculas de agua tanto el grupo CH_2 , el grupo CH_3 sentirían una presión ejercida por el agua de alrededor de 0.7- 0.8 GPa, poniendo así de manifiesto el elevado carácter hidrofóbico de estos grupos.

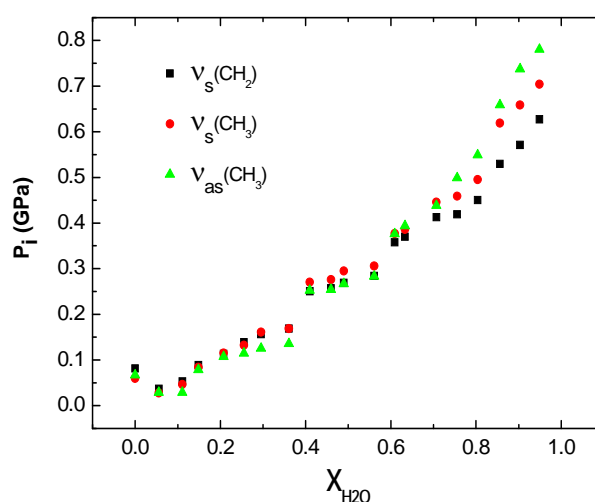


Figura 4.6. Presión interna frente a la fracción molar del agua, X_{H_2O} , calculada a partir de las Ecuaciones 4.2-4.4.

En la Figura 4.7 se muestran los datos obtenidos como la media de las presiones interna calculada a partir de los datos mostrados en la Figura 4.6.

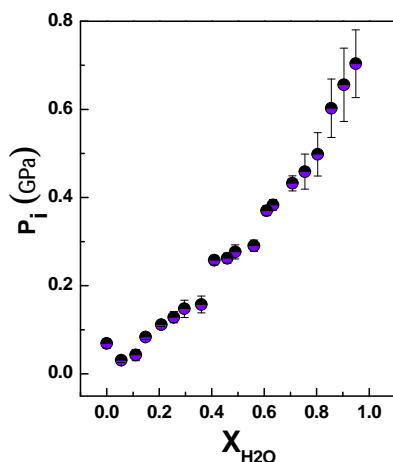


Figura 4.7 Presión interna media calculada a partir de los datos mostrados en la Figura 4.6. de los enlaces C-H frente a la fracción molar del agua, X_{H_2O} .

Para terminar el análisis de los grupos CH_2 y CH_3 hemos analizado las flexiones de estos grupos que aparecen en la región comprendida entre 1200 y 1500 cm^{-1} (Figura 4.8). La primera banda analizada en esta zona está centrada en 1275 cm^{-1} y la hemos asignado a la vibración simétrica y antisimétrica de torsión del CH_2 , flexiones γ (twist)_{s,as} (CH_2) + δ CH_2 + δ COH. Esta banda, poco intensa, tiene un perfil bastante simétrico. En la Figura 4.9 se puede observar como esta banda se desplaza hacia altas frecuencias al aumentar la concentración de agua en las mezclas, aunque de forma menos significativa ($\sim 6\text{ cm}^{-1}$) que el desplazamiento que se obtiene en las bandas de tensión de los grupos CH_2 y CH_3 ($\sim 10\text{ cm}^{-1}$), ver Figura 4.4.

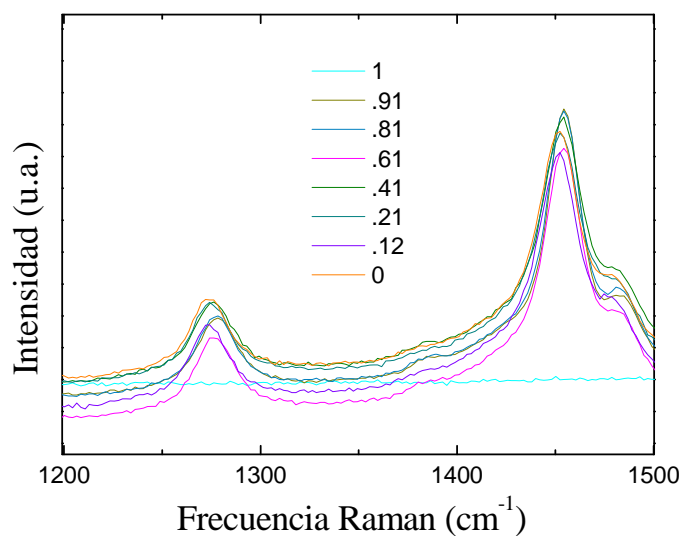


Figura 4.8. Espectros Raman a diferentes concentraciones de agua en el intervalo de 1200 y 1500 cm^{-1} donde aparecen las bandas correspondientes a γ (twist)_{s,as} + δ CH_2 + δ COH, δ_s (CH_3) y δ_{as} (CH_3).

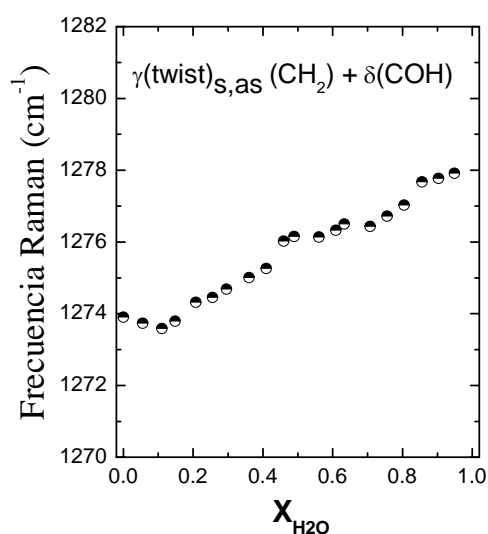


Figura 4.9. Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a la vibración simétrica y asimétrica de torsión del CH_2 , γ (twist)_{s,as} (CH_2) más las deformación del CH_2 y $COOH$, δ CH_2 + δ COH .

El análisis de las segundas derivadas del espectro en la zona entre 1400 y 1500 cm^{-1} , ver Figura 4.8, indica la existencia de dos bandas, que hemos asignado a la flexión simétrica $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ y asimétrica del CH_3 $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ y mostramos la variación con la concentración de su frecuencia en la Figura 4.10. En esta figura se observa que, al aumentar X_{H_2O} , la frecuencia de las bandas de flexión del grupo CH_3 se desplazan, al igual que ocurriría en la torsión del grupo CH_2 y las tensiones de los grupos CH_2 y CH_3 , hacia mayores frecuencias, pero en este caso la variación es mucho menor, ($\sim 3 - 4\text{ cm}^{-1}$).

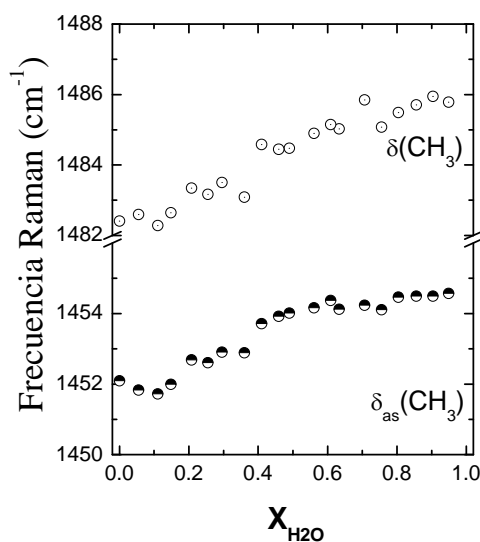


Figura 4.10. Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a las deformaciones simétrica y asimétrica del CH_3 .

4.3.2 Estructura de las bandas correspondientes a las tensiones CCO y CO

En este apartado veremos, como es esperable, que el comportamiento de las tensiones CCO y CO, es diferente respecto a las tensiones C-H del grupo etilo $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ anteriormente analizado. El etanol, al igual que el metanol, es una molécula anfifílica, en la que al igual que ésta la parte hidrofílica es el grupo hidroxilo OH, mientras que la parte hidrofóbica es el grupo etilo $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ en vez de metilo.

En la Figura 4.11 se presentan los espectros de algunas mezclas de etanol- agua en la región comprendida entre 800 y 1150 cm^{-1} . Hemos encontrado tres contribuciones principales en el espectro Raman a partir del análisis de la segunda derivada. Entre 850 y 910 cm^{-1} una banda con un perfil bastante simétrico asignada a la tensión simétrica CCO. La segunda banda, que aparece centrada en 1048 cm^{-1} , con menor intensidad que la primera banda, se ha asignado a tensión asimétrica CCO. A mayores frecuencias, aparece la centrada en 1100 cm^{-1} con un perfil bastante simétrico, y una intensidad parecida a la $\nu_{\text{as}}(\text{CCO})$, y que hemos asignado como la combinación de $\nu(\text{CO}) + \delta_{\text{rock}}(\text{CH})_3 + \delta(\text{COH})$.

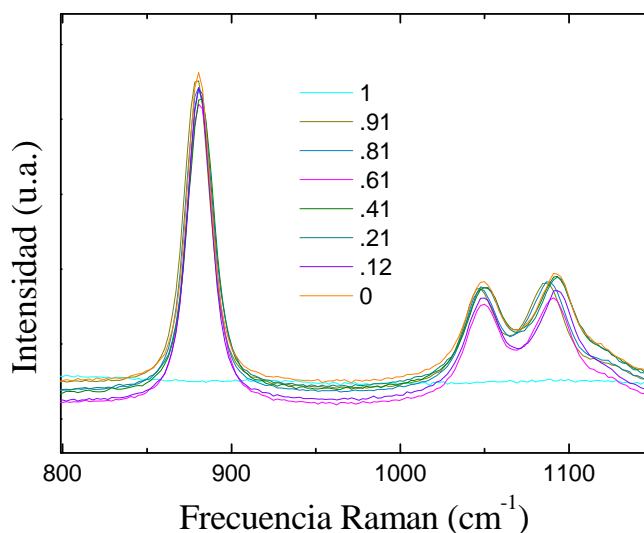


Figura 4.11. Espectros Raman a diferentes concentraciones de agua en el intervalo de 800 y 1150 cm^{-1} donde aparecen las tensiones: $\nu_{\text{s}}(\text{CCO})$, $\nu_{\text{as}}(\text{CCO})$, $\nu(\text{CO}) + \delta_{\text{rock}}(\text{CH})_3 + \delta(\text{COH})$.

Para estudiar el comportamiento de estos grupos frente al agua (efecto hidrofílico y/o hidrofóbico) hemos analizado la variación en las frecuencias de estas bandas con la concentración, como se muestra en los siguientes apartados.

4.3.2.1 Estructura de bandas correspondientes a la tensión CCO

En la Figura 4.12, se presenta la variación de la frecuencia con la concentración de las bandas de tensión del CCO, simétrica y antisimétrica. Estas bandas tienen un comportamiento muy similar, esto es: la frecuencia es prácticamente constante hasta concentraciones ~ 0.7 de agua y al aumentar la cantidad de agua a partir de aquí, se observa que existe un ligero desplazamiento hacia menores frecuencias. Este desplazamiento, podría interpretarse como un debilitamiento de los enlaces CCO, que solo se produce en la zona rica en agua, lo que significa que la longitud de enlace aumenta para mezclas en las que el agua es la más abundante.

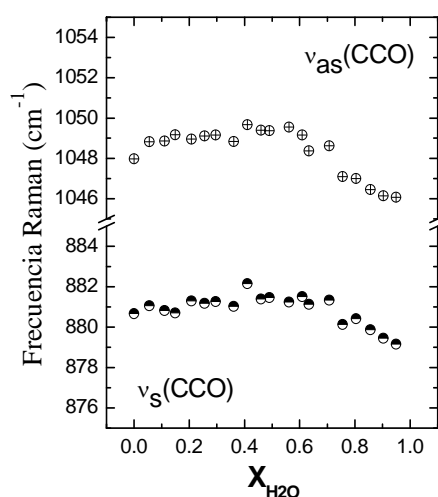


Figura 4.12. Variación de la frecuencia correspondiente las bandas de tensión simétrica y asimétrica CCO.

4.3.2.2 Estructura de banda de tensión CO

En la Figura 4.13 se representa la variación con la frecuencia de la banda centrada en 1090 cm^{-1} correspondiente a la tensión del CO, $\nu(\text{CO})$ y a las deformaciones del CH_3 y del COH, $\delta(\text{CH}_3)$ y $\delta(\text{COH})$ vs. la fracción molar de agua, $X_{\text{H}_2\text{O}}$. La frecuencia de esta banda se mantiene constante hasta $X_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.2$ en la zona rica en etanol, y a para $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.2$ se desplaza hacia menores frecuencias.

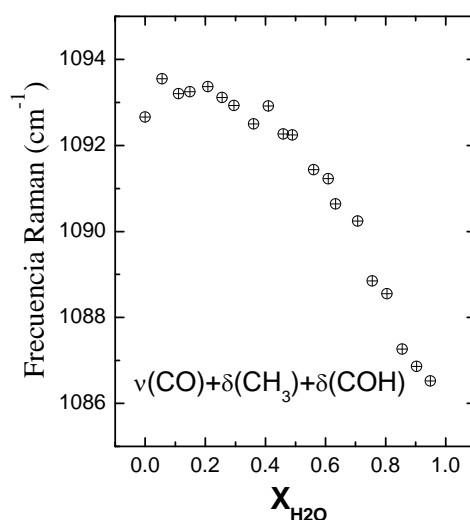


Figura 4.13. Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a la suma de la tensión del CO, $\nu(\text{CO})$ y a las deformaciones del CH_3 y del COH, $\delta(\text{CH}_3)$ y $\delta(\text{COH})$.

La variación de la frecuencia Raman de esta banda en la molécula de etanol ha sido estudiada en experimentos donde el etanol se somete a presión hidrostática Mammone y col.⁹, Shimizu y col.¹⁰. En este apartado correlacionamos los estudios de las mezclas obtenidos tanto nuestro laboratorio con estos experimentos del etanol puro sometidos a presión hidrostática.

En la Figura 4.14 se presentan los datos del desplazamiento Raman de la tensión CO (1090 cm^{-1}) en función de la presión hidrostática, reproducidos de Shimizu y col.¹⁰ Estos autores que estudian las frecuencias Raman de los modos vibraciones del etanol líquido y de la fase sólida inducida por presión (hasta 17 GPa), a 300 K, muestran como la banda la tensión CO, aumenta muy levemente o de forma casi nula, hasta presiones ~ 1.9 GPa, donde se produce la transición de fase líquido-sólido. Por semejanza de este comportamiento con el observado en metanol líquido de la misma banda, podemos concluir que es posible la existencia de la reestructuración de los agregados de etanol al someterse a presión. A presiones > 1.9 GPa, dentro de la fase sólida esta banda se divide en dos picos, mostrando un aumento en la frecuencia al aumentar la presión, que se interpreta como la disminución de la distancia CO debido a la compresión hidrostática. Este aumento de frecuencia tiene una dependencia lineal con la presión, que es, para ambos picos igual, dentro del error experimental, que la dependencia de $3.34\text{ cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$ observada en el metanol líquido en el intervalo de presiones de 0.8 – 6 GPa (ver Figura 3.15).

Para mostrar esta similitud en la Figura 4.14 hemos incluido esta dependencia (ver líneas continuas en la figura), que como se puede observar, describe de forma adecuada el comportamiento de estos picos. Mediante la correlación de esta relación con los datos de desplazamiento Raman correspondientes a las mezclas etanol – agua, hemos obtenido los datos mostrados en Figura 4.15, en los que se representa la presión hidrostática efectiva, sobre el enlace C-O, es decir la presión interna P_i , para las distintas composiciones de las mezclas.

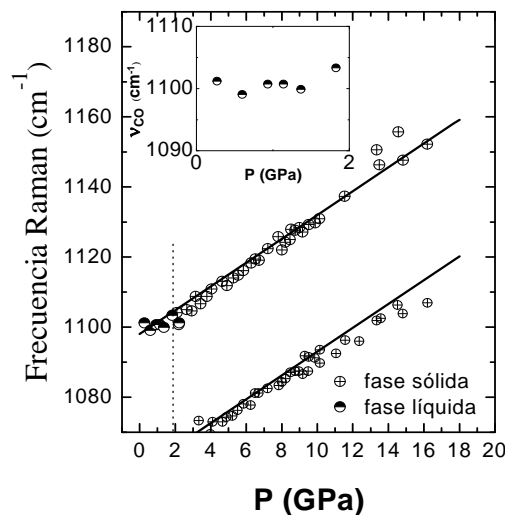


Figura 4.14. Variación con la presión de la frecuencia correspondiente a la suma de la tensión del CO, $\nu(\text{CO})$ donde se distinguen los datos de la fase líquida y sólida, las líneas continuas corresponden al ajuste lineal del desplazamiento de la frecuencia con la presión para la fase sólida, la línea punteada vertical indica la presión de coexistencia de fases ~ 1.9 GPa. La figura insertada es una ampliación de la frecuencia en la zona de la fase líquida.¹⁰

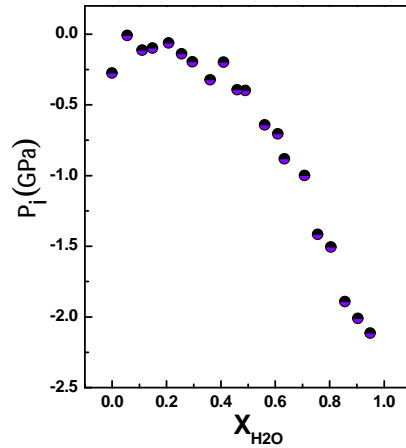


Figura 4.15. Presión sobre el CO frente a la fracción molar del agua, X_{H_2O} .

Como puede observarse en la Figura 4.15 la presión a fracciones molares de agua bajas ($X_{H_2O} < 0.2$) es prácticamente nula, y cuando la cantidad de agua es mayor ésta provoca una presión negativa de más de 2 GPa. Estos dos comportamientos diferentes se pueden interpretar a nivel estructural como dos procesos diferentes, el primero, correspondiente a la zona rica en etanol puede deberse a la reorganización en los agregados de etanol y el segundo, para mayor cantidad de agua, a la elongación de el enlace C-O, que sólo puede explicarse debido al debilitamiento y elongación del enlace OH (grupo hidroxilo), como resultado de la interacción atractiva del enlace de hidrógeno con las moléculas de agua, al igual que ocurre para las mezclas metanol – agua.

4.3.3 Estructura correspondientes a las bandas del OH

Como hemos mencionado anteriormente, la interpretación del perfil de las tensiones OH en los líquidos puros es muy compleja, por lo que no es sorprendente que al igual que en caso de la mezclas de metanol - agua, la combinación de bandas del agua y el etanol, imposibilite la separación de las distintas componentes en la mezcla. Como se observa, en la Figura 4.16, vemos que la intensidad de estas bandas al aumenta al aumentar la fracción molar de agua.

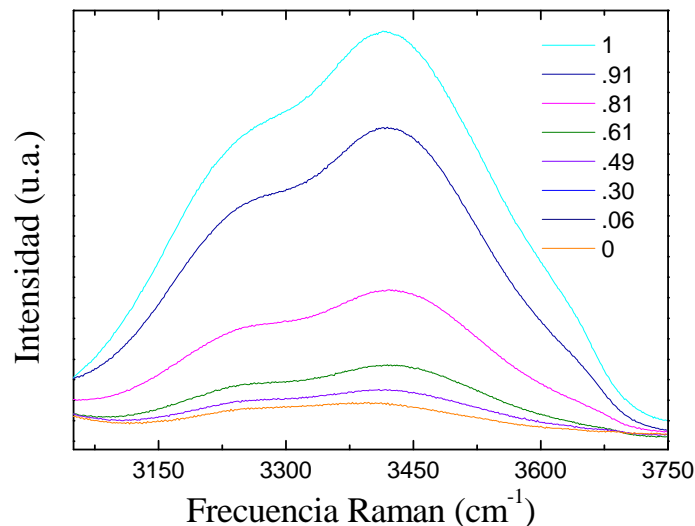


Figura 4.16. Espectros normalizados con la banda de mayor intensidad en el espectro completo (2928 cm^{-1}) a diferentes concentraciones entre 3000 y 3750 cm^{-1} correspondientes a enlaces OH.

En la Figura 4.17 se presentan los espectros normalizados con el área bajo la curva en la región comprendida entre 3115 cm^{-1} y 3750 cm^{-1} , (Fig. 3.18) muestra una disminución de intensidades en la zona de frecuencias $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$ y un desplazamiento del máximo de intensidad hacia mayores frecuencias cuando aumenta la fracción molar de agua en la mezcla.

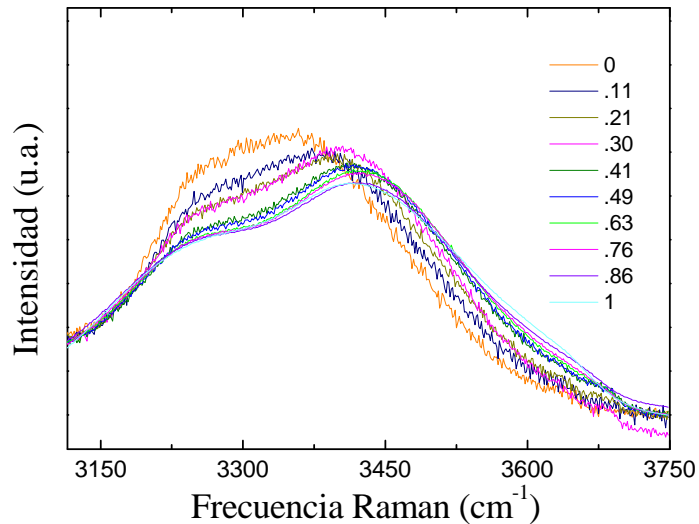


Figura 4.17. Espectros normalizados con el área bajo la curva entre 3115cm^{-1} y 3750cm^{-1} correspondientes a diferentes fracciones molares de agua, XH_2O , en la mezcla etanol – agua.

En este apartado, y para el análisis de las bandas de tensiones OH y su relación con los enlaces de hidrógeno, hemos seguido el mismo procedimiento que el empleado en el análisis de la mezcla metanol – agua. Es decir, analizamos en términos de la segunda derivada los *espectros diferencia*, calculados como los espectros experimentales de la mezcla menos los espectros *teóricos*, estos últimos obtenidos a partir de los espectros de los líquidos puros, como la media ponderada con las fracciones molares para cada composición (Figura 4.18).

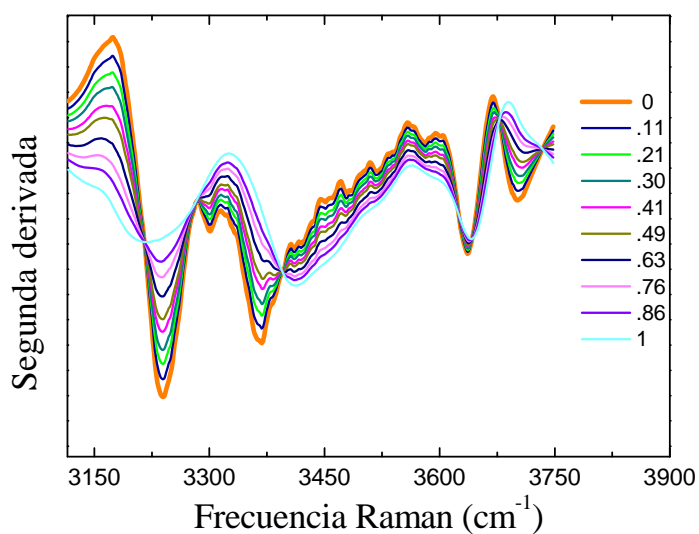


Figura 4.18. Segunda derivada de los espectros *teóricos* de las mezclas.

La Figura 4.19 muestra la segunda derivada de *espectros diferencia* obtenidos.

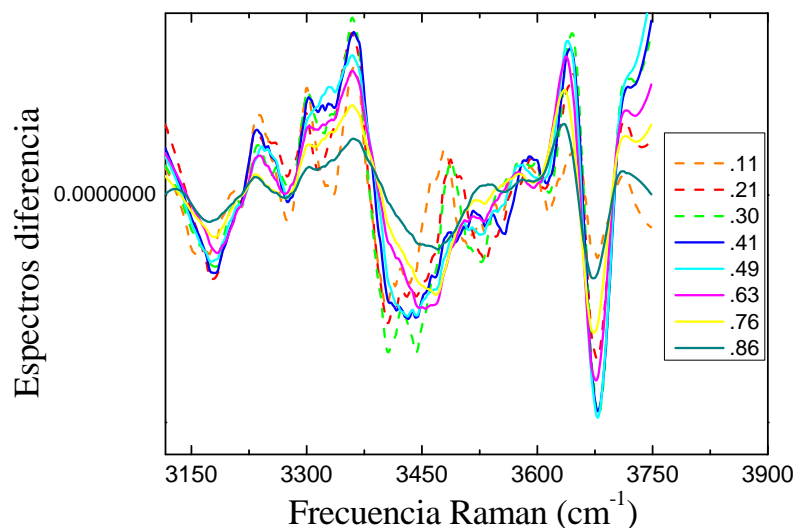


Figura 4.19. *Espectros diferencia* calculados como la resta de la segunda derivada de los espectros experimentales menos la segunda derivada de los espectros *teóricos* de las mezclas.

En la interpretación de estos espectros es importante tener en cuenta, que los espectros experimentales utilizados para el cálculo de los *espectros diferencia* tienen una relación intensidad / ruido baja, por lo que estos espectros tienen mucho error. A pesar de ello, y al igual que ocurría en el caso metanol –agua, se puede apreciar un aumento en la intensidad de estos espectros a frecuencias $\sim 3346 \text{ cm}^{-1}$ y una disminución de las intensidades en las frecuencias $\sim 3420 \text{ cm}^{-1}$, y $\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ que indica la formación de agregados de moléculas de etanol a expensas de que en el agua se produzca la ruptura de los agregados, es decir, el número de enlaces de hidrógeno entre moléculas de etanol aumenta, disminuyendo el número de enlaces de hidrógeno en las moléculas de agua.

4.4 Interpretación

Nuestra interpretación para el diferente comportamiento de las bandas analizadas es el siguiente:

- 1) Existe una compresión en la longitud de enlace de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ entre $X_{\text{H}_2\text{O}}=0.4$ y $X_{\text{H}_2\text{O}}=0.5$, provocada por la adición de agua, debido a la redistribución intramolecular del grupo carboxilo y por supuesto al efecto hidrofóbico del agua sobre las tensiones $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$.
- 2) Para $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.7$ se muestra un aumento continuo en la longitud del enlace CCO provocado por la influencia de los enlaces de Hidrógeno entre el agua y el OH del etanol, debido a que la presión fortalece los enlaces de Hidrógeno, generando un gran efecto hidrofílico de este grupo (OH).
- 3) Las distancias de los enlaces CH_2 y CO parecen no ser afectadas para $0.15 > X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.85$ debido a su comportamiento casi constante en este intervalo.

En la Figura 4.20 esquematiza las ideas anteriormente descritas en un modelo sencillo y en el que se visualizan los efectos hidrofílico e hidrofóbico sobre la molécula de etanol.

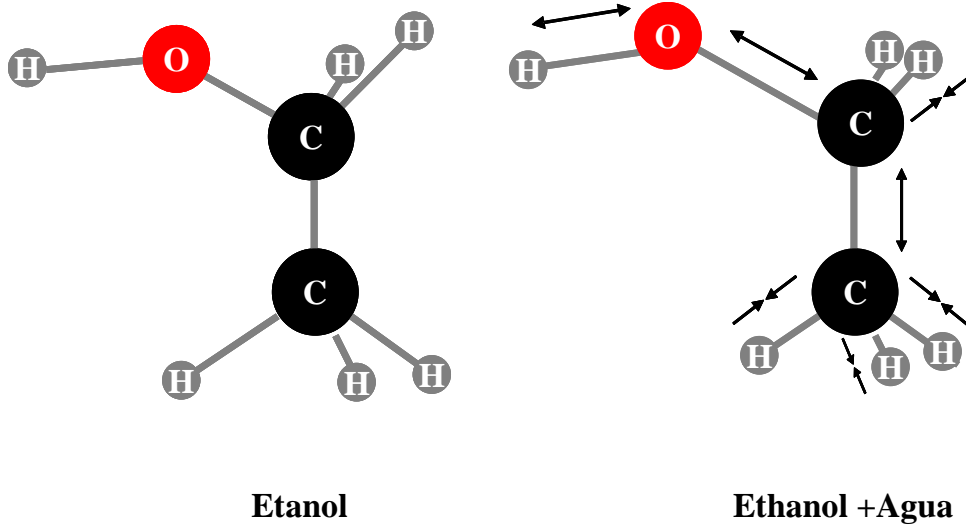


Figura 4.20. Representación gráfica de la molécula del etanol, donde se muestra la disminución o aumento (efecto hidrofílico e hidrofóbico) de cada uno de los enlaces de la molécula.

4.5 REFERENCIAS

- ¹ Yu. Y., Lin K., Zhou X., Wang H. Liu Sh. Ma X. New C-H Stretching vibrational spectral features in the Raman Spectra of gaseous and liquid Ethanol. *J. Phys. Chem. C.* **111**, 8971. (2007).
- ² Kleinová A. and Cveňgros J. Properties of fossil diesel oil blends with ethanol and FAME as fuels for diesels engines. *J. Petroleum Techn. and alt. Fuels.* **2**.181. (2011).
- ³ Ruta J. Rudaz S. McAlley D. V. Veuthey J. Guillarme D. A systematic investigation of the effect of sample diluent on peak shape in hydrophilic interaction liquid chromatography. *J. of Chrom. A.* **1217**, 8230. (2010).
- ⁴ Mendeleev D. I. Solutions [in Russian], *Izd. Akad. Nauk SSSR*, Moscow (1959).
- ⁵ A. Van Uden N. W., Hubel H., Faux D. A., Tanczos A.C., Howlin B., Dunstan D.J. Solvation pressure as real pressure: I. Ethanol and starch under negative pressure. *J. Phys. Condens Matt.*, **15**.1577. (2003).
- ⁶ Lemos V. and Camargo F. Effects of Pressure on the Raman Spectra of 4:1 Methanol-Ethanol mixture. *J. Raman Spectrosc.*, **21**. 123. (1990).
- ⁷ Yu. Y., Lin K., Zhou X., Wang H. Liu Sh. Ma X. New C-H Stretching vibrational spectral features in the Raman Spectra of gaseous and liquid Ethanol. *J. Phys. Chem. C.* **111**. 8971. (2007).
- ⁸ Burikov S., Dolenko S. Dolenko T., Patsaeva S. y Yuzhakov V. Decomposition of water Raman Stretching band with a composition of optimization methods. *Mol. Phys.* **108**. 739. (2010).
- ⁹ Mammone J. F., Sharma, S. K. Raman Spectra of Methanol and Ethanol at Pressures up to 100 kbar. *J. Phys. Chem.* **84**, 3130. (1980).
- ¹⁰ Shimizu H, Y Nakamichi and S. Sasaki, High-Pressure Raman Study of Liquid and Solid Ethanol at Pressures up to 17 GPa. *J. Raman Spect.* **21**. 703. (1990).

CAPÍTULO 5. SISTEMA ETILENDIAMINA - AGUA

5.1 ANÁLISIS ESPECTRAL DE: ETILENDIAMINA PURA

Estudio a presión atmosférica

La etilendiamina o 1,2 diaminoetano (EDA) es la poliamina lineal más simple. Tiene una gran variedad de aplicaciones en química y en la industria química: se usa en la producción de fungicidas, surfactantes, colorantes, como agente acomplejante en la formación de compuestos de coordinación, etc.¹ Debido a que contiene dos grupos amino es ampliamente utilizada como precursor de diferentes polímeros. Muchas drogas y medicinas (antihistamínicos, tranquilizantes, descongestionantes, etc.) son también aminocompuestos. Las poliaminas lineales están presentes en casi todos los organismos vivos ya que son productos de la descarboxilación de aminoácidos. El 1,4-diaminobutano (putrescina) es el primer miembro de la secuencia de poliaminas, y es biosintetizada a partir de la arginina, y es precursor de la espermidina ($\text{H}_2\text{NCH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$) y de la espermina ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$). Estas aminas están implicadas en un amplio número de funciones celulares² siendo esenciales para el crecimiento y diferenciación de las células eucariotas. Además, el efecto antitumoral de las poliaminas y de algunos de sus complejos metálicos (ej. con Pt(II) o Pd(II)) se piensa que es debido a la reestructuración del ADN, inducida por la asociación de estos compuestos, que depende en gran medida de la conformación.^{3,4} Las preferencias conformacionales de las alquilaminas dependen de diversos factores entre ellos la formación de enlaces de hidrógeno tanto inter como intramoleculares.⁵ Es por esto que el estudio de la EDA en disolución acuosa tiene gran importancia ya que puede servir como modelo para comprender el comportamiento de sus homólogas de mayor tamaño.

La EDA posee rotación interna con tres posibles ángulos diedros: (rotameric dihedral angles) uno alrededor del enlace C-C y otros dos alrededor de cada enlace C-N y ello da lugar a 10 posibles conformeros y en la Figura 5.1, se muestra una representación esquemática de los mismos, tomada de Batista de Carvalho y col.⁶ El enlace de hidrógeno intramolecular favorece la estabilización de los conformeros gauche frente a los trans en el caso del líquido puro y en la Figura 5.2 (tomada también de la referencia [6]) aparece una representación de los mismos.

Mientras en estado sólido los diferentes autores están de acuerdo que adopta la geometría todo *trans*^{7,8} y que en estado gaseoso la especie predominante son los conformeros gauche^{9,10} en estado líquido existe cierta controversia. Algunas asignaciones se han hecho suponiendo que la estructura predominante en estado líquido era la *cis* y por lo tanto una simetría molecular C_{2v} ¹¹, sin embargo las reglas de selección predichas para esta simetría no parecen ser obedecidas cuando se analiza el espectro vibracional de la EDA en estado líquido¹². Análisis posteriores tanto del espectro Raman como de cálculos *ab initio*^{6,13} parecen confirmar que los conformeros más estables tanto para la molécula aislada como en disolución acuosa son (TGG') y (GGG) junto con el conformero todo trans. Los estudios de Gubskaya y col.¹⁴ de dinámica molecular indican, también, que existe una proporción importante de conformeros trans.

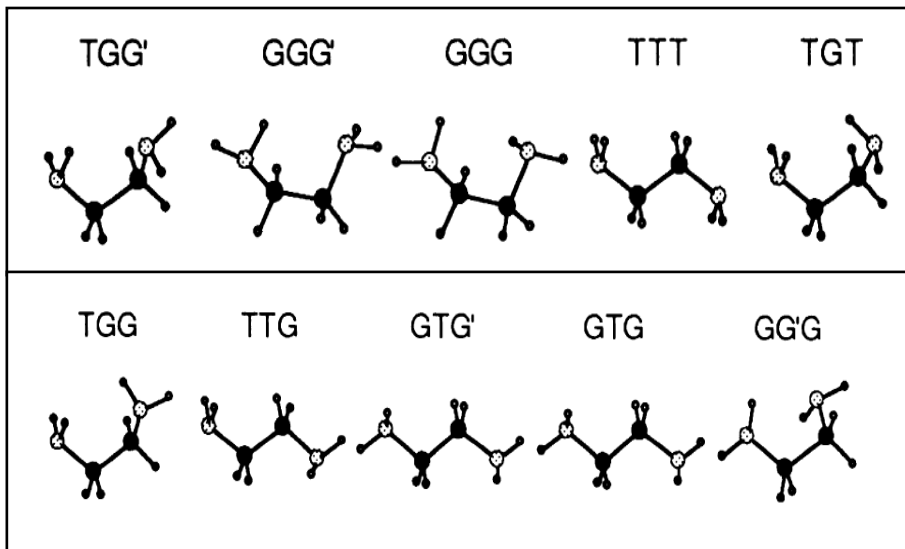


Figura 5.1. Representación esquemática de las posibles conformaciones que puede adoptar la EDA tomada de la referencia [6].

Sin embargo, Grazia y col.¹² propusieron la conformación gauche (simetría C_2) para el EDA líquido después de analizar sus espectros IR y Raman y descartan la presencia de conformeros *trans* basándose en la polarización de las líneas Raman, y en la no aplicabilidad de la regla de selección impuestas para una simetría molecular C_{2h} por el principio de exclusión mutua.

La molécula de EDA tiene 30 modos normales de vibración, los dos grupos metileno tienen 12 modos que pueden ser descritos como: 2 tensiones antisimétricas, 2 tensiones simétricas, 2 deformaciones tipo tijera y 6 deformaciones. Para los grupos NH_2 la descripción formal de las vibraciones es completamente análoga a la de los grupos CH_2 y hay también 6 modos normales de vibración de esqueleto.

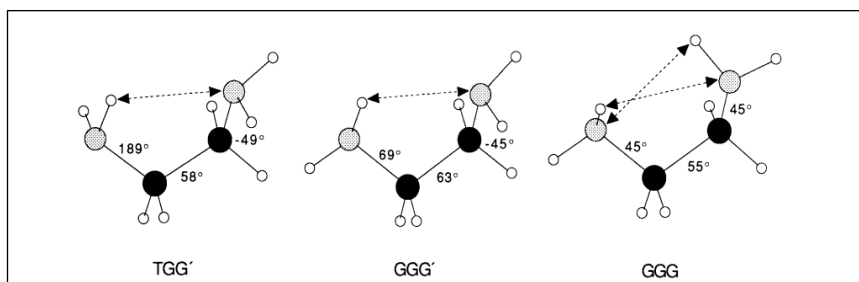


Figura 5.2. Representación esquemática, tomada de la referencia [6], de los conformeros más estables de 1,2 - diaminoetano, se muestra la interacción intramolecular (N)H—N.

Para analizar el espectro de EDA hemos utilizado el mismo método que en los capítulos anteriores, aunque en este caso hemos suavizado todo el espectro con 10 puntos tanto la primera como la segunda derivada, puesto que las contribuciones por encima de los 3000 cm^{-1} se aprecian claramente.

En la Figura 5.3 se muestra el espectro Raman de la EDA junto con las bandas obtenidas con el método de la segunda derivada.

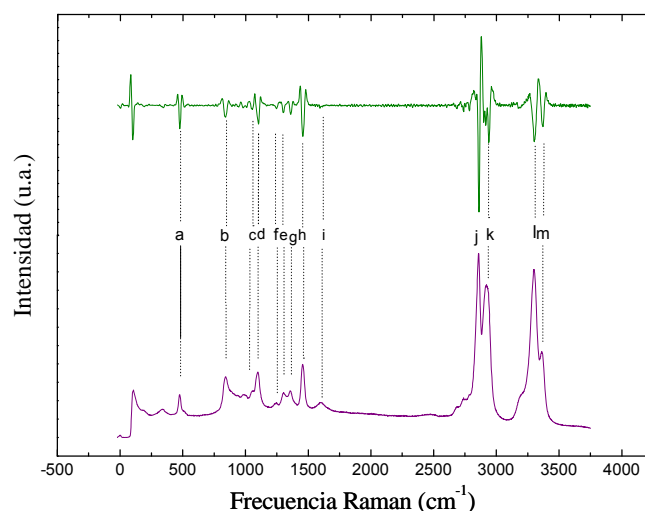


Figura 5.3. Espectro Raman de EDA líquido, sobre él se muestra la segunda derivada del espectro.

En la tabla 5.1 mostramos los valores de las frecuencias obtenidas a partir del análisis de la segunda derivada de nuestros espectros experimentales junto con lo datos de las referencias [6 y 12] y la asignación realizada. Puede observarse muy buena concordancia entre los diferentes conjuntos de datos. Por debajo de los 3000 cm^{-1} las diferencias se encuentran dentro del error de nuestras medidas, mientras que por encima de los 3000 cm^{-1} , en la zona de los enlaces N-H, se pueden observar diferencias algo mayores entre ambas series de datos.

Las dos bandas a 3368 y 3302 cm^{-1} corresponden a las tensiones antisimétrica y simétrica del grupo NH_2 de la amina primaria. Las tensiones antisimétrica y simétrica del grupo CH_2 aparecen como dos bandas intensas a 2938 y 2860 cm^{-1} . A 1599 cm^{-1} aparece una banda con una intensidad débil y a 1456 cm^{-1} aparece otra banda con una intensidad moderada, estas bandas son asignadas a los modos tipo tijera de los grupos NH_2 y CH_2 . Las que aparecen a 1360 y 1301 cm^{-1} corresponden a deformaciones del grupo metileno. El modo tipo torsión del NH_2 aparece como una absorción débil a 1243 cm^{-1} .

El esqueleto NCCN tiene seis modos normales de vibración que pueden ser descritos como tres tensiones de esqueleto ($2\nu_{\text{CN}} + 1\nu_{\text{CC}}$), dos deformaciones NCCN y un modo torsión alrededor del enlace C-C. Los tres modos de tensión están generalmente fuertemente acoplados y aparecen a 1096 y 1051 cm^{-1} . La deformación NCCN aparece a 475 cm^{-1} en el espectro Raman. Finalmente la absorción a 838 cm^{-1} corresponde a los modos tipo balanceo del CH_2 y tipo cabeceo del NH_2 que están también acoplados.

Tabla 5.1. Frecuencias (cm^{-1}) y asignación de bandas del espectro Raman del EDA líquido (Figura 5.3).

Banda	Asignación Ref. [12]	Frecuencia (cm^{-1}) Ref. [6]	Frecuencia (cm^{-1}) Ref. [12]	Frecuencia (cm^{-1}) Este trabajo
a	$\delta_s(\text{NCCN})$	473	475	475
b	$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2) + \gamma_{(\text{wag})s}(\text{NH}_2)$	841	838	838
c	$\nu_{\text{as}}(\text{Esqueleto})$	1055	1062	1051
d	$\nu_s(\text{Esqueleto})$	1099	1100	1096
e	$\gamma_{(\text{twist})s,\text{as}}(\text{NH}_2)$	1245	1242	1243
f	$\gamma_{(\text{twist})s,\text{as}}(\text{CH}_2)$	1299	1304	1301
g	$\gamma_{(\text{wag})s,\text{as}}(\text{CH}_2)$	1357	1359	1360
h	$\delta_{(\text{bend})s,\text{as}}(\text{CH}_2)$	1455	1458	1456
i	$\delta_{(\text{bend})}(\text{NH}_2)$	1600	1599	1599
j	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2858	2852	2860
k	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2917	2925	2938
l	$\nu_s(\text{NH}_2)$	3300	3290	3302
m	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3360	3355	3368

Estudio en función de la presión

Para el caso de las mezclas EDA - agua hemos llevado a cabo el mismo estudio que para los sistemas presentados anteriormente. Para ello era necesario disponer de un estudio del espectro Raman de la EDA en función de la presión, pero así como para el caso del metanol, el etanol y el agua disponíamos de resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación¹⁵ o publicados por otros autores^{16,17}, para el EDA no hemos encontrado ningún dato, por lo que fue necesario realizar un estudio en función de la presión.

Para hacer estas medidas hemos utilizado una celda de alta presión (descrita en el capítulo 2) en la que hemos introducido el EDA líquido. Sin embargo, debido a que a temperatura ambiente el EDA solidifica a una presión inferior a 0.2 GPa^1 al cerrar la celda hemos obtenido ya la fase sólida.

EDA sólido presenta cinco fases cristalinas. Todas ellas, excepto la fase II, monoclinicas pertenecientes al grupo espacial $P21/c$.¹ En la Figura 5.4 mostramos el diagrama de fases propuesto en la referencia [1]. A 296 K , la presión de congelación es de 0.15 GPa . La fase $I\alpha$ se obtiene enfriando la EDA a presión atmosférica mientras que la fase III aparece al aumentar la

presión a temperatura ambiente o superiores. Ya que en nuestro experimento el sólido apareció a temperatura ambiente hemos supuesto que se trata de la fase III inicialmente.

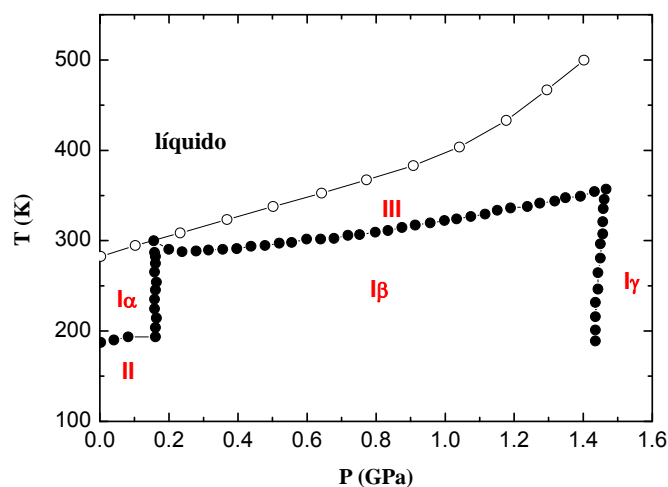


Figura 5.4. Diagrama de fases propuesto para 1-2 diaminoetano por Budzianowski A y col.¹. Los puntos negros son las fronteras de las fases. La línea de círculo-rosa es la curva de fusión.

La estructura de EDA sólida puede ser considerada como un análogo simple a la estructura del hielo, pero con enlaces de hidrógeno $\text{NH}\cdots\text{H}$ y con átomos de hidrógeno dadores (cuatro por molécula) en exceso sobre los aceptores (dos por molécula). Los cambios de fase que suponen dinámica conformacional afectan a la geometría del enlace de hidrógeno y a la asociación molecular en el cristal.

Empezaremos entonces por hacer la asignación de las bandas del espectro en fase sólida de forma análoga a lo que hemos hecho en el apartado anterior para el líquido.

En la Figura 5.5 mostramos el espectro del sólido que hemos obtenido a una presión de aproximadamente 2 kbar, junto con la segunda derivada en la parte superior.

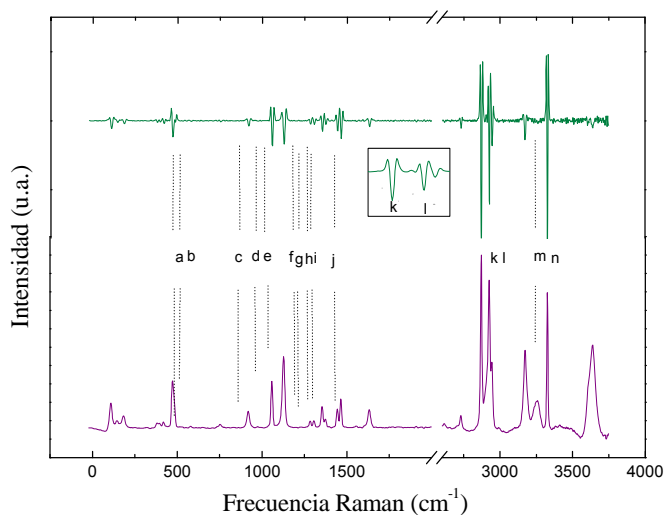


Figura 5.5. Espectro Raman de la etilendiamina sólida registrado a temperatura ambiente y a presión aproximada de 2 kbar. En la parte superior se representa la segunda derivada del espectro. La región entre $2800\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ se ha ampliado para apreciar más claramente las distintas contribuciones.

En la tabla 5.3 los valores de las frecuencias obtenidas a partir del análisis de la segunda derivada junto con los datos de otros autores^{6,12} y la asignación realizada. En este caso las

diferencias entre nuestros resultados y los de la bibliografía son algo mayores que las encontradas para el líquido, estas pueden ser debidas a que nuestros datos están a una presión ligeramente superior a la atmosférica

Para calcular la presión existente dentro de la DAC hemos determinado la variación de la frecuencia de la banda correspondiente a la tensión antisimétrica del enlace C-H del grupo metileno, situada aproximadamente a 2925 cm^{-1} , en los diferentes experimentos al ir aumentando la presión dentro de la DAC. La evolución de esta banda con la presión ya había sido estudiada previamente por nuestro grupo de investigación¹⁵ y por otros autores^{16,17} encontrando que el desplazamiento de la frecuencia de la tensión C-H, tanto para el grupo metilo como el metileno, con la presión es de aproximadamente 12 cm^{-1} por GPa (Ver tabla 4.2). Conocido el cambio de frecuencia calculamos la presión a la que se ha llevado a cabo el experimento.

Tabla 5.2. Frecuencias (cm^{-1}) y asignación de bandas del espectro Raman del EDA sólido (Figura 5.5).

Banda	Asignación Ref. [12]	Frecuencia (cm^{-1}) Ref. [6]	Frecuencia (cm^{-1}) Ref. [12]	Frecuencia (cm^{-1}) Este trabajo
a	$\gamma_{(\text{twist})\text{as.}}(\text{CN})$	430	427	427
b	$\delta_{\text{s}}(\text{NCCN})$	470	469	472
c	$\gamma_{(\text{wag})\text{as}}(\text{NH}_2)/\delta_{(\text{rock})}(\text{CH}_2)$	891	892	919
d	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$	1054	1054	1057
e	$\nu_{\text{s}}(\text{CN})$	1109	1109	1127
f	$\gamma_{(\text{twist})\text{as}}(\text{CH}_2)$	1347	1347	1353
g	$\gamma_{(\text{wag})\text{s}}(\text{CH}_2)$	1367	1368	1373
h	$\delta_{(\text{bend})}(\text{CH}_2)$	1439	1439	1443
i	$\delta_{(\text{bend})}(\text{CH}_2)$	1450	1450	1464
j	$\delta_{(\text{bend})}(\text{NH}_2)$	1624	1623	1632
	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2856	2858	2870
l	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2909	2910	2925
m	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3169	3170	3171
n	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3335	3335	3326

Los espectros obtenidos a distintas presiones se muestran en la Figura 5.6 a) y en la Figura 5.6 b) aparece una ampliación de la zona correspondiente a la tensión simétrica C-N donde se

aprecia claramente como el aumento de la presión origina un desplazamiento hacia mayores frecuencias.

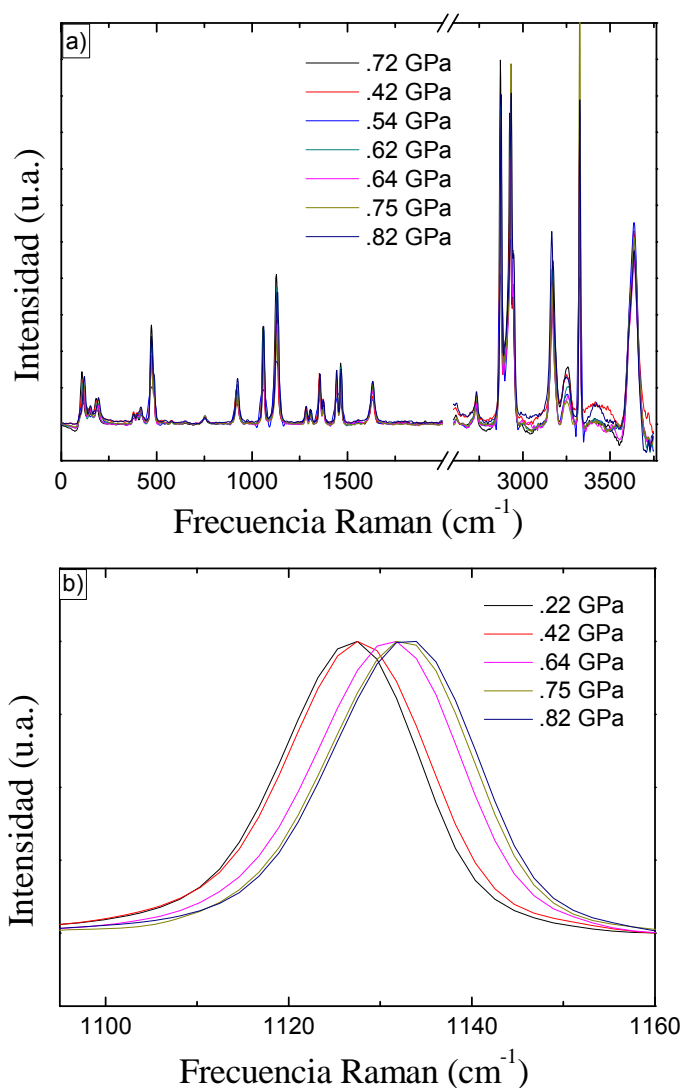


Figura 5.6. a) Espectros Raman de la etilendiamina a diferentes presiones. b) Espectro Raman de EDA a diferentes presiones en la región de 1100 a 1160 cm^{-1} correspondiente a $\nu_s(\text{CN})$.

Hemos seguido la variación con la presión de diferentes bandas y en las Figura 5.7 mostramos una representación de los resultados obtenidos para las frecuencias correspondientes a las siguientes vibraciones: $\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$, $\nu_s(\text{CN})$, $\gamma_{(\text{twis})\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$.

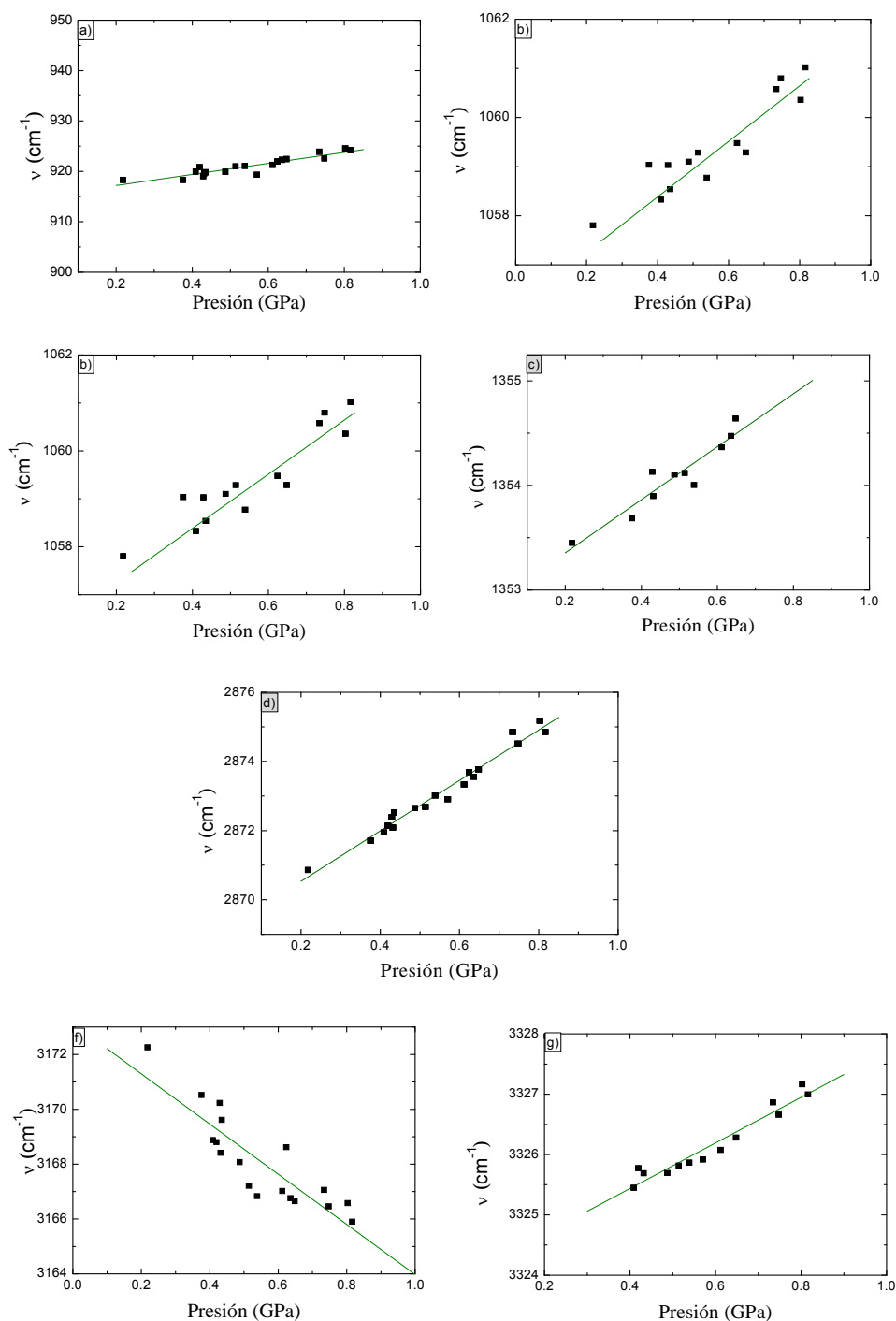


Figura 5.7. Variación con la presión de las frecuencias correspondientes a: a) $\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$, b) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ c) $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$, d) $\gamma(\text{twis})_{\text{as}}-(\text{CH}_2)$, e) $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, f) $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ y a g) $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$.

Se puede observar como para las diferentes bandas estudiadas al aumentar la presión existe un desplazamiento hacia mayores frecuencias lo que nos indica que un aumento de presión implica un fortalecimiento del enlace, excepto para el caso de la tensión simétrica del grupo NH_2 en el que se da el efecto contrario es decir el aumento de presión origina una disminución de la frecuencia del enlace. Hemos realizado un ajuste lineal de la frecuencia frente a la presión, y en la tabla 5.3 se muestran las pendientes obtenidas junto con sus errores.

Tabla 5.3 Pendientes de los ajustes lineales de las frecuencias en función de la presión para los modos vibracionales indicados: $\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$, $\gamma_{(\text{twis})\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$

Modo Vibracional ν (cm^{-1})	Pendientes ($\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$)
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$	10.9(\pm 1.1)
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$	5.0(\pm 0.5)
$\nu_{\text{s}}(\text{CN})$	9.9(\pm 0.8)
$\gamma_{(\text{twis})\text{as}}(\text{CH}_2)$	2.5(\pm 0.3)
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	7.3(\pm 0.2)
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	-7.6(\pm 1.0)
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3.1(\pm 0.2)

5.2 MEZCLAS ETILENDIAMINA-AGUA

En este apartado analizaremos los resultados obtenidos para las mezclas EDA-agua a diferentes concentraciones. En la Figura 5.8 mostramos los espectros de los componentes puros junto con los obtenidos para algunas de las mezclas estudiadas. Se señalan las diferentes zonas del espectro que hemos estudiado y que vamos a ir describiendo en los siguientes apartados

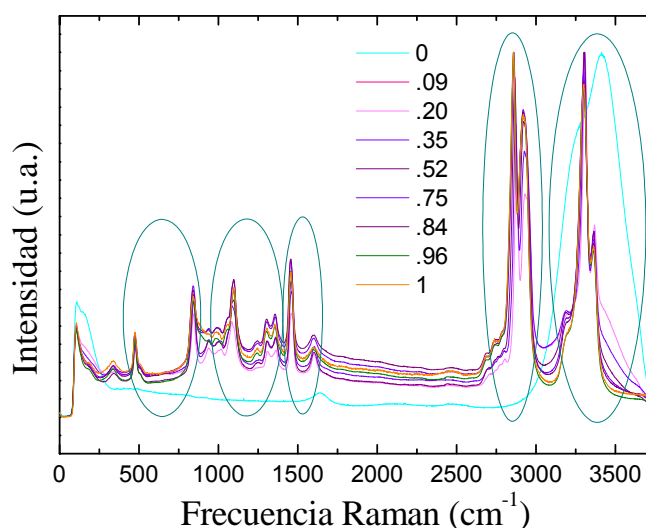


Figura 5.8. Espectros Raman en función de la concentración en las mezclas EDA-agua. Los números representan las concentraciones de agua expresadas en fracción molar. Los óvalos en color azul indican las siguientes regiones espectrales de interés: 1) Región 400-900 cm^{-1} : deformación de esqueleto $\delta_{\text{s}}(\text{NCCN})$, junto con una banda correspondiente a $\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2) + \gamma_{(\text{wag})\text{s}}(\text{NH}_2)$, 2) Región 950 - 1150 cm^{-1} : aparecen las vibraciones de tensión de esqueleto simétrica y asimétrica, 3) Región 1200 - 1700 cm^{-1} : se observan las deformaciones del CH_2 y NH_2 4) Región 2700-3000 cm^{-1} , aparecen las tensiones del grupo metileno 5) Región 3100 - 3600 cm^{-1} : se observan las tensiones del grupo NH_2 . En este sistema, como en los anteriores, no hemos encontrado cambios bruscos en el aspecto general del espectro al variar la cantidad de agua.

Empezaremos este estudio con el análisis de las vibraciones de deformación de los grupos CH_2 y NH_2 y las vibraciones de tensión y deformación de esqueleto de la molécula de EDA. Discutiremos a continuación las variaciones observadas en las frecuencias, al variar la concentración, de las tensiones C-H del grupo metileno y terminaremos con el análisis de las tensiones N-H, que son las que deberían verse más afectadas por el proceso de mezcla, debido a las interacciones intermoleculares agua-amina

5.2.1 Deformaciones de esqueleto y de los grupos CH₂ (balanceo) y NH₂ (cabeceo)

En la Figura 5.9 se observa que entre 400 y 900 cm⁻¹ aparecen dos estructuras vibracionales asignadas a distintas deformaciones. A más alta frecuencia aparecen los modos rocking o balanceo del CH₂ y el de wagging o cabeceo del NH₂ que están fuertemente acoplados y que se desplazan a frecuencias mayores al aumentar el contenido de agua en la mezcla. Se observa también, como esta banda va cambiando su forma haciéndose mas simétrica cuando se añade agua. El modo de menor frecuencia y menor intensidad es una deformación de esqueleto que experimenta una variación análoga a la de los modos anteriores tanto en desplazamiento en frecuencia como en la forma de la banda. En ambos casos, el desplazamiento es inferior a 10 cm⁻¹ como puede verse en la Figura 5.10.

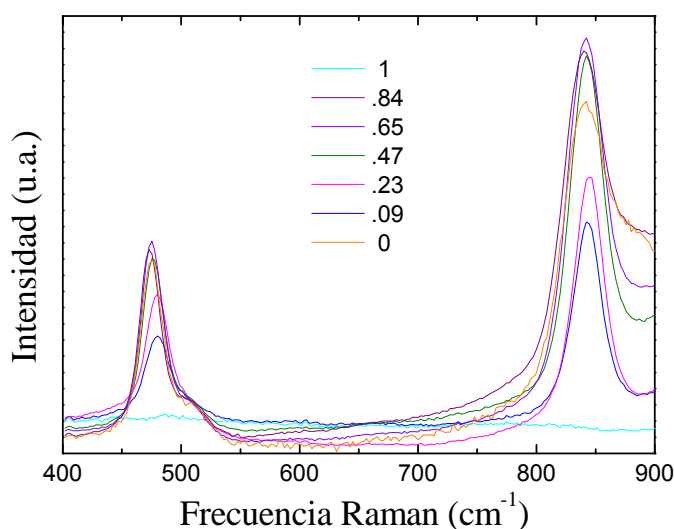


Figura 5.9. Espectros Raman a diferentes concentraciones de EDA en el intervalo de 400 a 900cm⁻¹, en la que aparecen una δ_s (Esqueleto) y una $\delta_{rock}(CH_2) + \gamma(wag)_s(NH_2)_2$.

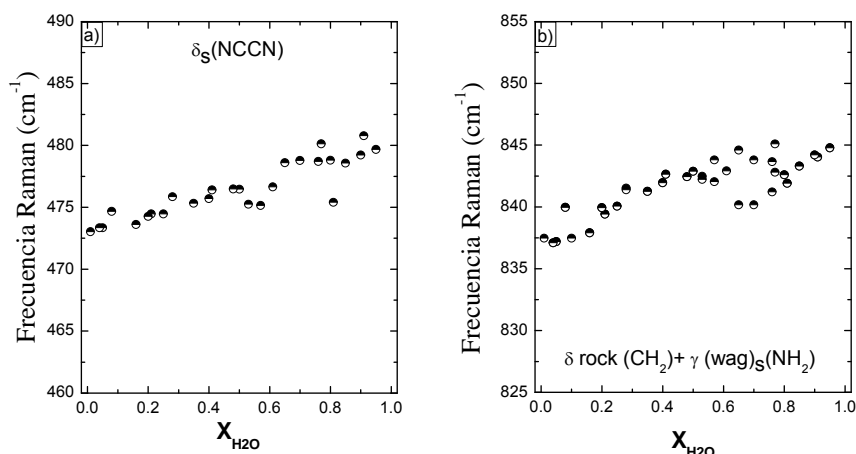


Figura 5.10. a) Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a la deformación simétrica del esqueleto b) Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a una $\delta_{rock}(CH_2) + \gamma(wag)_s(NH_2)_2$.

5.2.2 Vibraciones de Esqueleto

El esqueleto NCCN tiene tres tensiones que aparecen entre 950 y 1150 cm^{-1} y de las que hemos analizado dos, que son las que vemos representadas en la Figura 5.11. Ambas bandas presentan un perfil poco definido, siendo más intensa la banda de mayor frecuencia. La primera se desplaza a mayores frecuencias al aumentar la cantidad de agua, lo mismo ocurre para la segunda, sin embargo en esta última, podemos observar un cambio en la forma de la banda.

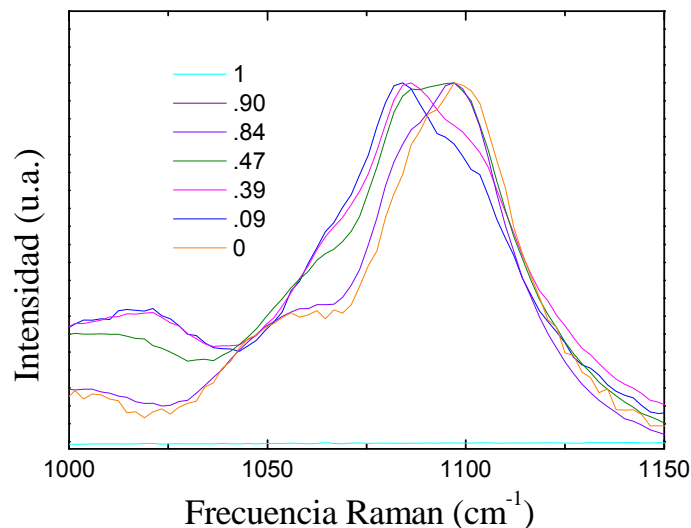


Figura 5.11. Espectros Raman a diferentes concentraciones de EDA en el intervalo de 1000 a 1150 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de esqueleto de NCCN.

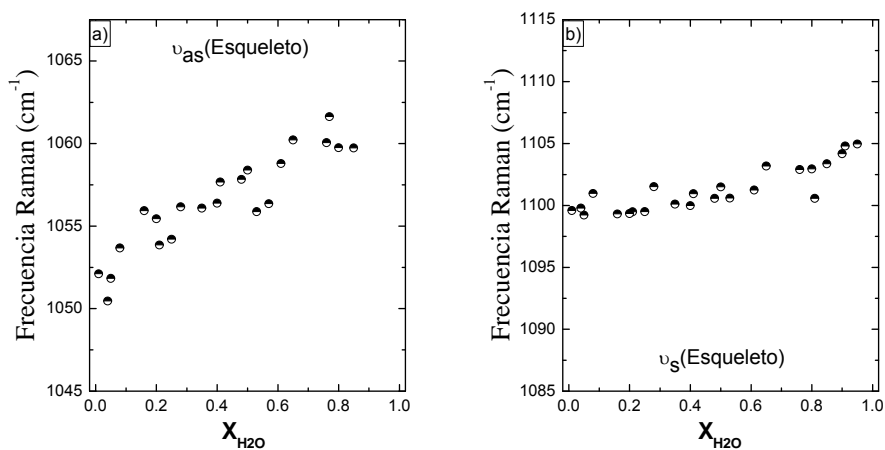


Figura 5.12. a) Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a la vibración asimétrica del esqueleto. b) Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a la vibración simétrica del esqueleto.

La banda que aparece a mayores frecuencias va cambiando su forma y los dos picos que la integran van cambiando de intensidad relativa al variar la proporción de agua. La variación de frecuencia es muy suave como se observa en la Figura 5.12.

5.2.3 Deformaciones de los grupos CH₂ y NH₂

Entre 1200 y 1650 cm⁻¹ podemos observar en la Figura 5.13 que aparecen 5 estructuras vibracionales correspondientes a deformaciones tanto dentro como fuera del plano de los grupos CH₂ y NH₂. La banda mas intensa centrada en 1455 cm⁻¹ correspondiente a una deformación tipo tijera dentro del plano del grupo CH₂ tiene un perfil bastante simétrico que no se modifica al aumentar la cantidad de agua, aunque si sufre un ligero desplazamiento a mayores frecuencias. Alrededor de 1600 cm⁻¹ encontramos la banda correspondiente a una deformación del mismo tipo, pero del grupo NH₂, mucho menos intensa que la anterior cuya frecuencia permanece prácticamente constante al variar la concentración. Las dos bandas de menores frecuencias corresponden a deformaciones fuera del plano tipo torsión. La banda de menor frecuencia con una intensidad muy débil, que es asignada a la vibración del grupo NH₂, es la que presenta mayor variación en frecuencia al añadir más agua, del orden de 25 cm⁻¹.

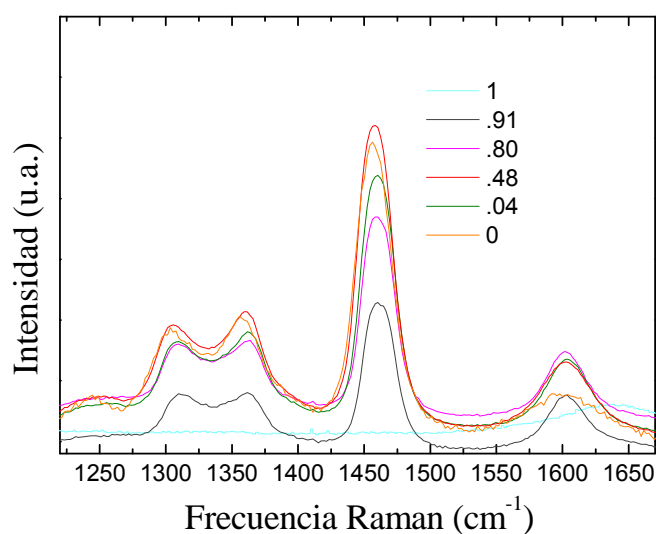


Figura 5.13 Espectros Raman a diferentes concentraciones de EDA en el intervalo de 1200-1650 cm⁻¹ en el que aparecen las deformaciones de los grupos CH₂ y NH₂

La banda de 1300 cm⁻¹ que es la correspondiente al grupo CH₂ es un poco más intensa que la anterior aunque su desplazamiento es inferior, alrededor de 10 cm⁻¹. La última banda que aparece en este intervalo de frecuencia es una deformación fuera del plano tipo cabeceo (wagging) del grupo metilo, cuya variación con la concentración es similar a la que hemos visto para la deformación tipo tijera del mismo grupo (aprox. 5 cm⁻¹). La variación con la concentración para todas estas bandas aparece representada en la Figura 5.14.

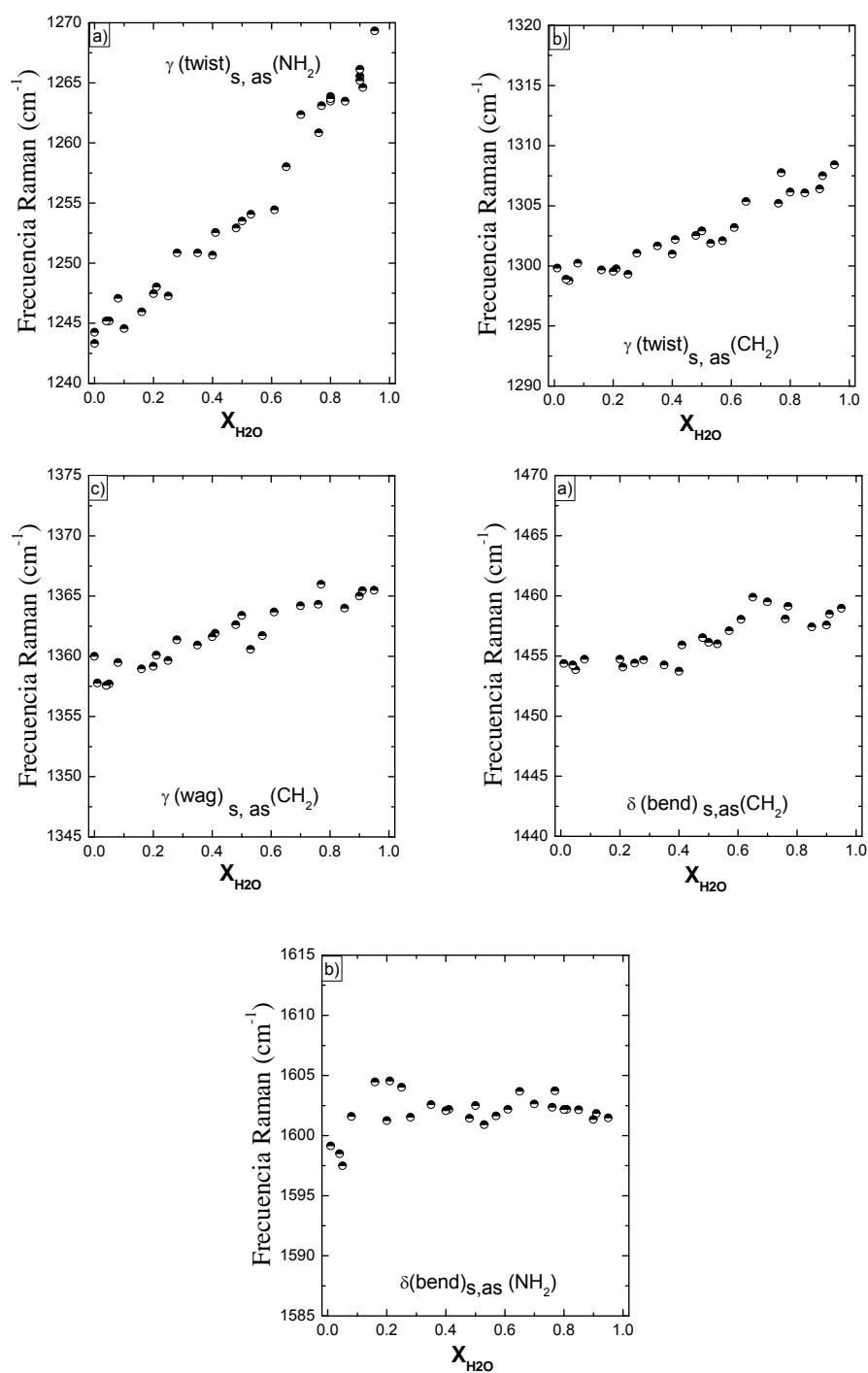


Figura 5.14. Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a: a) γ (twist)_{a,as}(NH₂). b) γ (twist)_{a,as}(CH₂). c) γ (wag)_{a,as}(CH₂). d) δ (bend)_{a,as}(CH₂). e) δ (bend)_{a,as}(NH₂).

Los únicos resultados experimentales que hemos encontrado en la bibliografía para este sistema, son los de Ghazanfar y col.¹⁸. Estos autores han obtenido que las frecuencias de las deformaciones tipo tijera de los grupos metileno no cambian prácticamente al aumentar la cantidad de agua, lo que corrobora nuestros resultados experimentales. El comportamiento de las frecuencias de estas deformaciones muestra un claro contraste con el de las frecuencias de las tensiones C-H como veremos posteriormente.

5.2.4 Tensiones del grupo metileno

La región comprendida entre 2700-3000 cm^{-1} corresponde a las tensiones del grupo CH_2 (Figura 5.15). A menor frecuencia y con perfil muy simétrico, aparece la tensión simétrica y con menor intensidad y bastante más ancha encontramos la tensión asimétrica centrada aproximadamente a 2938 cm^{-1} . Ambas bandas se desplazan a frecuencias mayores al aumentar la cantidad de agua, aunque la variación es mayor para el caso de la tensión simétrica (20 cm^{-1}) frente a unos 15 cm^{-1} para la asimétrica. Los valores de estas frecuencias son similares a las encontradas por Ghazanfar y col.¹⁸. En los resultados de disoluciones acuosas de estos autores, ambas tensiones C-H, tienen desplazamientos en frecuencia entre 20-25 cm^{-1} lo que está de acuerdo con nuestros resultados experimentales. Entre $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ y 0.3 la frecuencia de ambas bandas parece permanecer casi constante, como se observa en la Figura 5.16, para aumentar después de forma bastante monótona. Este desplazamiento puede interpretarse, lo mismo que en el caso de los dos sistemas estudiados anteriormente, como un fortalecimiento del enlace C-H cuando se añade agua a la EDA debido al efecto hidrofóbico de los grupos CH_2 que origina una disminución en la distancia de este enlace.

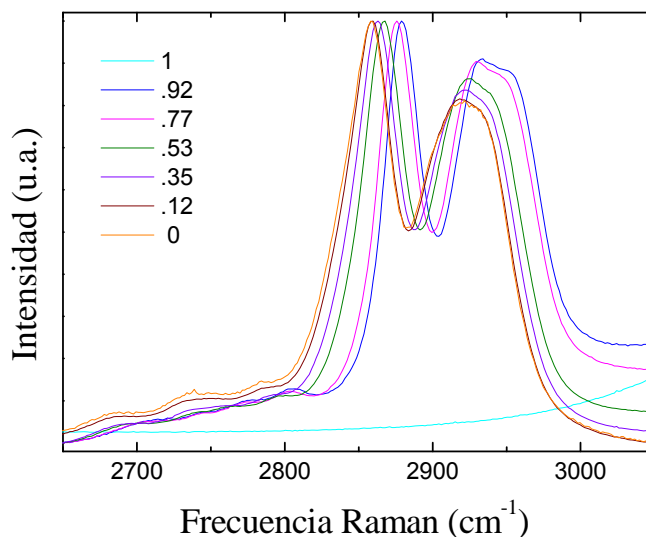


Figura 5.15. Espectros Raman a diferentes concentraciones de EDA en el intervalo de 2700 a 3000 cm^{-1} correspondiente a la zona de tensión del CH_2 .

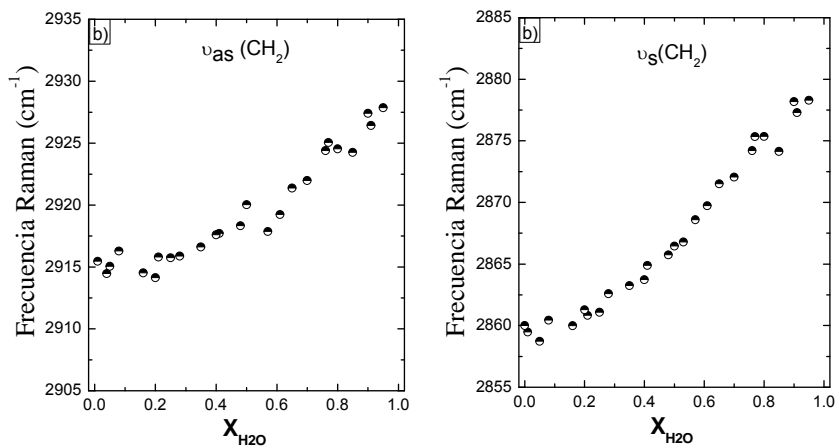


Figura 5.16. a) Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a $\nu_s(\text{CH}_2)$. b) Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a $\nu_{as}(\text{CH}_2)$.

Para este sistema hemos llevado a cabo el mismo estudio realizado en los capítulos anteriores para las mezcla metanol-agua y etanol-agua, para correlacionar los resultados obtenidos al someter a la EDA a presión hidrostática y los que estamos presentando debido al efecto de mezcla con el agua.

De la tabla 5.3, en la que presentamos los resultados obtenidos en nuestro estudio en función de la presión, hemos tomado la pendiente del ajuste lineal de la banda correspondiente a la tensión simétrica del CH_2 ($7.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) y hemos calculado la presión que corresponde a cada fracción molar utilizando el desplazamiento Raman observado en nuestros experimentos de mezclas. Los resultados se muestran en la Figura 5.17, donde se observa que al aumentar la cantidad de agua aumenta la presión llegando a valores de hasta 2.5 Gpa. Este resultado nos indica que el agua aumenta la presión interna del grupo metilo de la misma forma que ocurre en los sistemas estudiados anteriormente. Aunque en este sistema el aumento de presión es aproximadamente el doble del que hemos obtenido para el caso de las mezclas de metanol-agua y casi el triple que para el sistema etanol-agua (ver Figura 3.11 y 4.7).

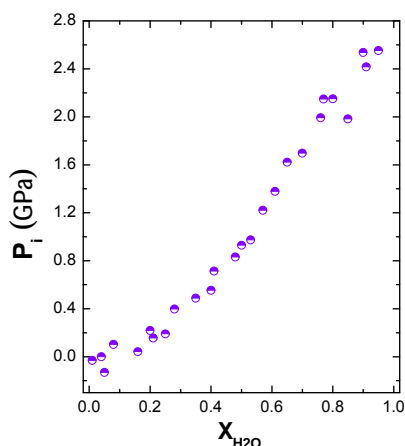


Figura 5.17. Presión sobre el grupo metileno frente a la fracción molar del agua, $X_{\text{H}_2\text{O}}$.

5.2.5 Tensiones del grupo NH₂

Las tensiones N-H aparecen entre 3100 y 3700 cm⁻¹. Alrededor de 3300 cm⁻¹ aparece la tensión simétrica y a 3370 cm⁻¹ se puede ver la tensión antisimétrica. En la Figura 5.18 se observa como la posición de estas bandas se ve poco afectada por la adición de agua, sufriendo un desplazamiento que, como veremos en la Figura 5.19, es de aproximadamente 10 cm⁻¹, menor que los observados para los desplazamientos de frecuencias de las tensiones C-H. Se aprecia que al aumentar la cantidad de agua las dos bandas se ensanchan haciéndose menos definidas. Este comportamiento ya fue observado anteriormente por otros autores¹⁸ que señalaron como parecía sorprendente esta variación mínima en los valores de las frecuencias de las tensiones N-H cuando la EDA se disolvía en agua ya que presumiblemente se formarían enlaces de hidrógeno entre el grupo amino y las moléculas de agua afectando por lo tanto la fortaleza del enlace N-H.

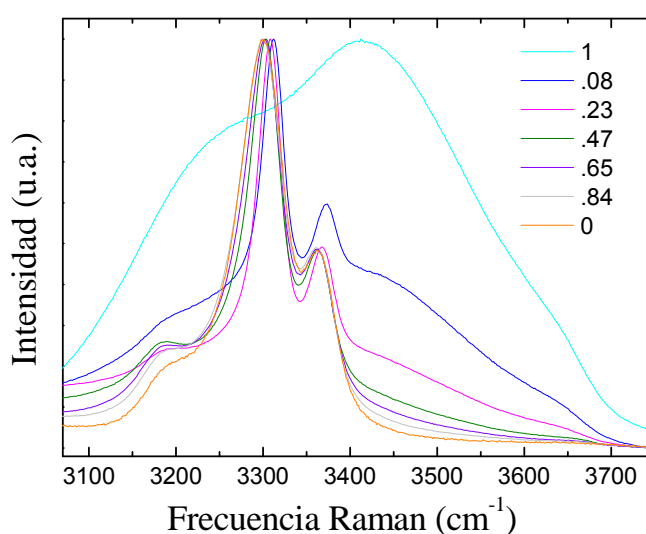


Figura 5.18. Espectros Raman a diferentes concentraciones de EDA en el intervalo de 3100 y 3700 cm⁻¹, correspondiente ν_s (NH₂) y ν_{as} (NH₂) respectivamente.

En la Figura 5.19 se ha representado la variación de la frecuencia de estas tensiones frente a la fracción molar de agua en la mezcla y podemos observar como hasta $X_{H_2O}=0.6-0.7$ la frecuencia de ambas vibraciones permanece casi constante aumentando sólo cuando la mezcla es muy rica en agua. Esto significa que el enlace N-H se ve fortalecido (menor distancia de enlace) al aumentar mucho la cantidad de agua, pero esto no puede ser debido a formación de enlace de hidrogeno entre el grupo NH₂ y el agua ya que, como hemos visto para las mezclas etanol-agua y metanol-agua el enlace de hidrogeno debilitaría el enlace covalente N-H, en ese caso lo que debe ocurrir es que debido a la presencia del agua las moléculas cambian su conformación favoreciendo los enlaces de hidrogeno intramoleculares (conformación gauche) y / o entre las moléculas de EDA. Esta argumentación está de acuerdo con los resultados de simulación de Gubskaya y col¹⁹ que en sus estudios sobre la mezcla EDA agua concluyen que a bajas concentraciones de EDA la hidratación parece aumenta la conformación cerrada (gauche) ya que claramente el agua de hidratación favorece la existencia de enlaces de hidrógeno internos que estabilizan los conformeros gauche. Sin embargo para concentraciones de EDA altas o moderadas tiene un comportamiento similar al líquido puro adoptando la conformación trans (abierta) existiendo una asociación entre las cadenas hidrofóbicas no específica. Estos autores encuentran también que este cambio de comportamiento ocurre alrededor de fracciones molares 0.7 en agua a las que obtienen que la mayor contribución a la energía de interacción EDA-EDA no es de origen electrostático, como cabría esperar, sino de tipo Lennard-Jones, y es por esto

que hablan de una asociación no específica de las cadenas hidrofóbicas en conformación trans cuando estas son rodeadas por un medio acuoso.

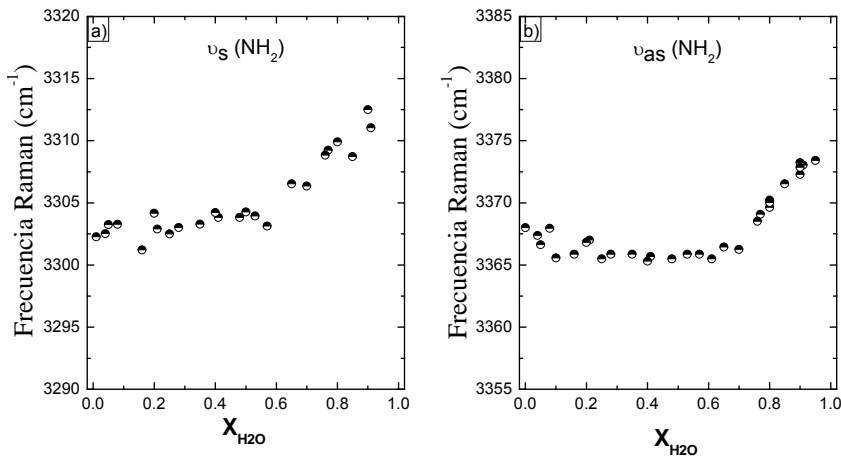


Figura 5.19. a) Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a ν_s(NH₂). b) Variación con la concentración de la frecuencia correspondiente a ν_{as}(NH₂).

Los resultados experimentales obtenidos para el coeficiente de autodifusión del EDA en disoluciones acuosas (Referencia 47 de la 19), han mostrado también un comportamiento peculiar a esta misma fracción molar. Mientras que para otros etanos disustituidos como etilenglicol o 2-aminoetano este disminuye al ir aumentando la fracción molar del soluto, para la EDA se observa un mínimo en la movilidad de la EDA a fracción molar aproximadamente 0.3 (0.7 en agua). Esto autores, sugirieron que la presencia de este mínimo era debida a la formación de un complejo cíclico EDA-2·H₂O.

Utilizando los datos de las pendientes de la tabla 5.3 para las tensiones simétrica y asimétrica del grupo amino y los de la figura 5.19 hemos calculado la presión sobre el grupo NH₂ que se obtiene al añadir agua a la etilendiamina (Figura 5.20). Observamos que esta presión es prácticamente cero hasta fracción molar alrededor de 0.7 y que posteriormente aumenta hasta un valor de aproximadamente 1.2 GPa aunque este valor de presión alcanzado es menor que para el grupo CH₂.

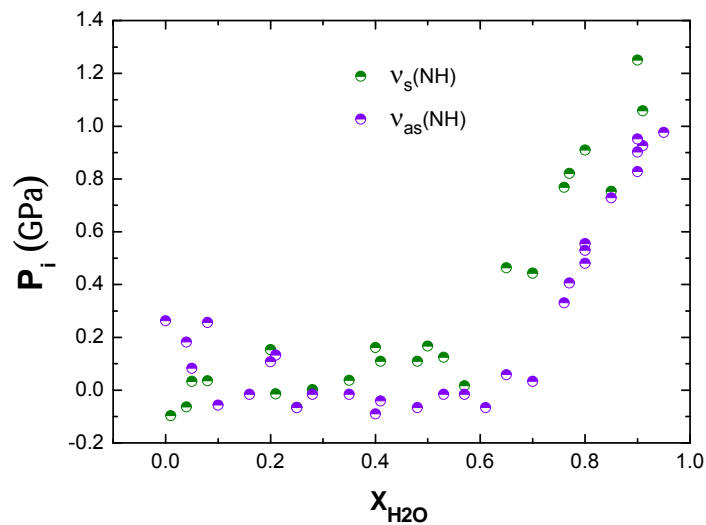


Figura 5.20. Presión hidrostática sobre el grupo NH₂ frente a la fracción molar del agua, X_{H2O}

5.2.6 Interpretación

Hemos realizado para la etilendiamina una representación análoga a la que hicimos en los dos capítulos anteriores para los alcoholes y se muestra en la Figura 5.21.

En este caso tanto los enlaces C-H como N-H sufren el mismo efecto. Todos ellos disminuyen su longitud cuando se adiciona agua, aunque el efecto es mucho mas pronunciado para el caso de los enlaces C-H que para los N-H. Tampoco la fracción molar a la que aparecen estos efectos es la misma, para los primeros empieza a apreciarse a fracciones molares alrededor de 0.3 mientras que para que el efecto sea apreciable sobre el enlace N-H necesitamos mezclas con mucho mayor contenido en agua ($X_{H_2O} = 0.7$). Parece que sobre esta molécula solo observamos el efecto hidrofóbico.

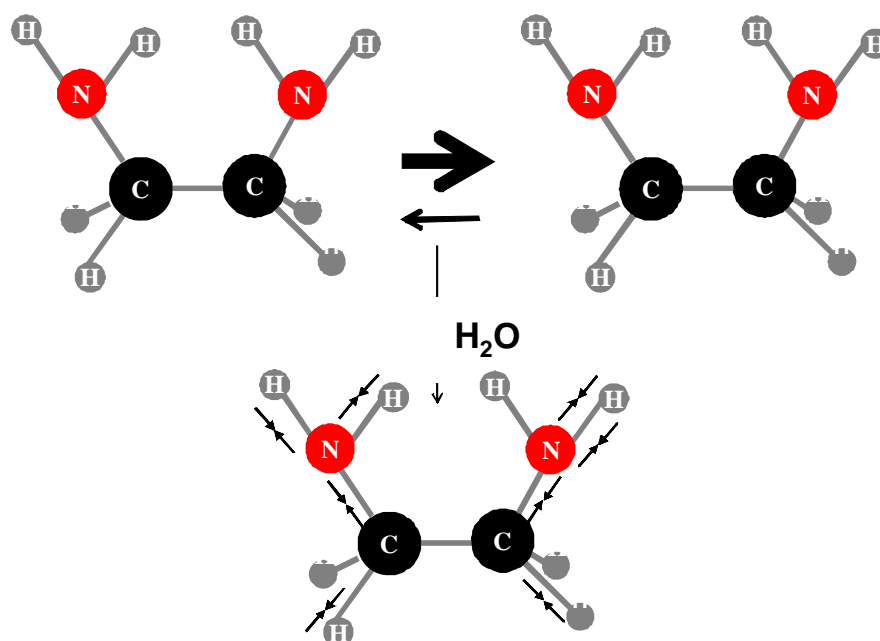


Figura 5.21. Representación de la molécula de etilendiamina mostrando la variación de la longitud de los enlaces provocada por la adición de agua.

5.3 Referencias

- ¹ Budzianowski A., Olejniczak A., Katrusiak A.; Competing hydrogen-bonding patterns and phase transitions of 1,2-diaminoethane at varied temperature and pressure. *Acta Crystallogr., Sect. B*: **62**. 1078. (2006).
- ² Pegg A. E.; Polyamine Metabolism and Its Importance in Neoplastic Growth and as a Target for Chemotherapy. *Cancer Res.* **48**. 759.(1988).
- ³ Marques. M. P. M., Batista de Carvalho L.A.E. and Tomkinson J. Study of Biogenic and α,ω -Polyamines by combined inelastic neutron scattering and Raman Spectroscopies and by Ab initio Molecular Orbital Calculations. *J. Phys. Chem. A* **160**, 273. (2002).
- ⁴ Batista de Carvalho L. A. E., Marques M. P. M. and Tomkinson. J.; Transverse Acoustic Modes of Biogenic and α,ω -Polyamines: A Study by Inelastic Neutron Scattering and Raman Spectroscopies Coupled to DFT Calculations. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1294. (2006).
- ⁵ Amorim da Costa A. M., Marques M.P.M., Batista de Carvalho L. A. E.; Intra- versus interchain interactions in α,ω -polyamines: a Raman spectroscopy study. *Vib. Spectrosc.* **35**, 165, (2004).
- ⁶ Batista de Carvalho L. A. E., Lourenco L. E. and Marques M. P. M; Conformational study of 1,2-diaminoethane by combined ab initio MO calculations and Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **482**. 639, (1999).
- ⁷ Jamet-Delcroix P. S.; Détermination de la Structure Cristalline de l'Ethylenediamine, NH₂-CH₂-CH₂-NH₂, à -60°C. *Acta Cryst.* **B29**. 977. (1973).
- ⁸ Righini A. and Califano S.;The vibrational optical spectrum of ethylenediamine crystal. Calculation of the one-phonon spectrum of the high temperature crystal from, *Chem Phys.*, **17**. 45. (1976)
- ⁹ Markstock K. M. and Harald Mollendal. Microwave spectrum, conformational equilibrium, intramolecular hydrogen bonding, inversion tunnelling, dipole moments and centrifugal distortion of ethylenediamine; *J. Mol. Struct.* **49**.221. (1978).
- ¹⁰ Yokozeki A. Kuchitsu K. Structure and Rotational Isomerism of Ethylenediamine as studied by gas electron diffraction. *Bull. Chem. Soc. of Japan.* **44**. 2926. (1971).
- ¹¹ Sabatini A. and Califano S. Infra-red spectra in polarized light of ethylenediamine and ethylenediamine-d₄. *Spectrochim. Acta*, **16**. 677. (1960).
- ¹² Grazia M., Pelletti M. J., Paliano G., Cataliotti R. S; Vibrational spectra and assignments of ethylene-diamine and its deuterated derivatives. *J. Raman Spectrosc.*, **14**, No.1, 16. (1983).
- ¹³ Omura Y. Shimnanouchi T. Skeletal deformation vibrations and rotational isomerism of ethylenediamine and monoethanolamine. *J. Mol. Spec.* **57**. 480. (1975).
- ¹⁴ Gubskaya A. V. and Kusalik P. G.; Molecular Dynamics Simulation Study of ethylene glycol, ethylenediamine and 2-Aminoethanol. 1. The local structure in pure liquids; *J. Phys. Chem. A* **108**.7151 (2004).
- ¹⁵ Arencibia A., Taravillo M., Cáceres M., Núñez J., Baonza V.G.; Pressure tuning of Fermi resonance in liquid methanol: Implications for the analysis of high-pressure vibrational spectroscopy experiments. *J. Chem. Phys.* **123**, 214502 (2005).

-
- ¹⁶ Shimizu H, Nakamichi Y. and Sasaki S.; High-Pressure Raman Study of Liquid and Solid Ethanol at Pressures up to 17 GPa. *J. Raman Spectrosc.* **21**. 703. (1990).
- ¹⁷ Van Uden N., W., Hubel H., Faux D. A., Tanczos A.C., Howlin B., Dunstan D.J.; Solvation pressure as real pressure: I. Ethanol and starch under negative pressure; *J. Phys. Condens Matter*, **15**, 1577. (2003).
- ¹⁸ Ghazanfar S. A. S., Edsall J. T. Myers D. V.; Raman spectra of Diamines and Diamonium ions: Effects of ionization on Carbon-Hydrogen stretching frequencies. *J. Am. Soc.* **86**, 459.(1964).
- ¹⁹ Gubskaya A. V. and Kusalik P. G.; Molecular Dynamics Simulation Study of ethylene glycol, ethylenediamine and 2-Aminoethanol. 2 - Structure in aqueous solutions.; *J. Phys. Chem. A.* **108**. 7165 (2004).

CAPÍTULO 6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

6.1 PRELIMINARES

El objeto de este capítulo es el de recopilar y comparar, de una manera unificada, los resultados obtenidos en los Capítulos 3, 4 y 5, donde se ha puesto de manifiesto la tremenda versatilidad de la espectroscopía Raman como técnica para estudiar el comportamiento a nivel molecular de las disoluciones acuosas objeto de estudio en esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, se comprobará hasta qué punto es posible realizar una interpretación microscópica, en términos de la variable presión, sobre las interacciones moleculares que tienen lugar entre el agua y las diferentes moléculas tras un proceso de mezcla. Como ya se ha resaltado a lo largo de esta Memoria, la presión interna a nivel molecular, a la que nos venimos refiriendo genéricamente por P_i , puede ser positiva o negativa, dependiendo del carácter *hidrofóbico* o *hidrofílico* de los átomos o grupo de átomos de la molécula involucrados en la interacción con el agua. Por ello, a efectos de facilitar la discusión en este capítulo, y dado que se trata de una *presión de solvatación*, a partir de ahora la denominaremos P_{SOLV} .

En una segunda parte, se tratará de evaluar la posible conexión entre las interacciones moleculares con el comportamiento macroscópico de las mezclas acuosas líquidas a través de la aproximación CED, en el que intervienen variables termodinámicas. Introducimos aquí el término de *presión de cohesión*, al que nos referiremos como P_{CED} en alusión directa al modelo del cuál deriva, y compararemos sus valores con los obtenidos para P_{SOLV} en los Capítulos 3-5 con el fin de analizar hasta qué punto están o no relacionadas.

Analizaremos a continuación la magnitud y variación de los parámetros modales de Grüneisen y discutiremos hasta qué punto, cuando un sistema se encuentra a una determinada presión, esta es o no la resultante promediada de las presiones locales, esto es, la P_{CED} y una presión P_{VIB} , que podríamos denominar *presión vibracional* y que está directamente relacionada con los parámetros modales de Grüneisen.

Finalizaremos este Capítulo 6 con la comparación del comportamiento de la mezcla metanol-agua a altas presiones con el objeto de comprobar si el efecto de una compresión externa (presión hidrostática) es comparable a nivel molecular con la presión P_{CED} . Para ello utilizaremos como referencia la intensidad relativa del doblete de la resonancia de Fermi del grupo metilo en la molécula de metanol, dado que se trata de una magnitud puramente intramolecular.

Como ya indicamos en la introducción, a efectos del cálculo de P_{SOLV} recurriremos a resultados de espectroscopía de vibración bajo presión para los líquidos puros. Recordemos que, a la hora de abordar este trabajo, nuestro grupo de investigación ya disponía de estudios Raman a alta presión para el agua y el metanol puros, mientras que para etanol líquido disponíamos de estudios contrastados en la literatura; para la etilendiamina disponemos ahora de los resultados del Capítulo 5 que, si bien en su mayoría comprenden resultados en estado sólido, permiten igualmente evaluar la presión local mediante la aproximación de gas perturbado, dado que se trata de fases moleculares.

6.2 Presión de solvatación

6.2.1 Efecto hidrofóbico

Todos los resultados de espectroscopía Raman demuestran claramente que la adición de agua sobre cualquiera de los tres líquidos estudiados produce una repulsión en los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ del metanol, etanol y etilendiamina, respectivamente, lo que pone de manifiesto su marcado carácter hidrofóbico. Naturalmente este efecto ya es conocido, y la ventaja que nos ofrece de la espectroscopía de vibración es que permite cuantificar dicho efecto. Además, al aumentar la proporción de agua en las mezclas, se observa un aumento de la frecuencia de vibración de los enlaces C-H, lo que se debe interpretar como un fortalecimiento del enlace que conlleva la disminución en la longitud del enlace C-H en estos grupos.

Por lo tanto, comparando los desplazamientos en frecuencia de las bandas asignadas a los grupos metilo y metileno con los obtenidos en los experimentos de los líquidos puros bajo presión se pueden cuantificar el efecto hidrofóbico en términos de P_{SOLV} en función de la fracción molar de agua $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Los resultados se resumen en la Figura 6.1; como puede observarse, para los tres sistemas estudiados la P_{SOLV} varía muy levemente para mezclas pobres en agua ($X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.3$) para después aumentar de forma monótona hasta distintos valores máximos a $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, que dependen de cada sistema: metanol 1.2 GPa, etanol 0.7-0.8 GPa y etilendiamina 2.5 GPa. Estos valores máximos de P_{SOLV} corresponderían a aquellos a los que se vería sometida una única molécula en agua, algo así como un valor de presión de solvatación a dilución infinita, y que más adelante compararemos con los predichos mediante la aproximación CED. Lo que parece claro en todos los casos es que la adición de pequeñas cantidades de agua a los líquidos puros no parece tener un gran efecto en las moléculas del líquido correspondiente y, por tanto, tampoco en la estructura de agregados de estos líquidos asociados.

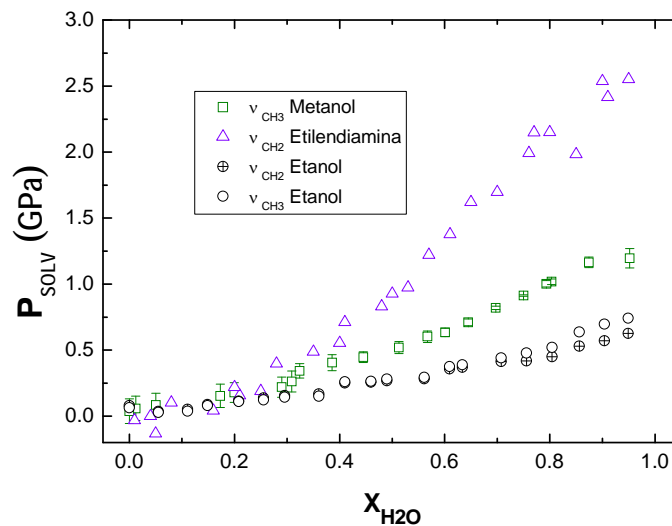


Figura 6.1. Presión de solvatación (repulsiva) que ejerce el agua sobre los enlaces C-H en las moléculas de metanol, etanol y etilendiamina en función de la fracción molar de agua.

En cualquier caso, este comportamiento está sin duda relacionado con la propia naturaleza de las moléculas solvatadas, veamos un ejemplo. El metanol, por ser el alcohol más simple, viene siendo utilizado como molécula modelo para estudios estructurales y de solvatación en disoluciones acuosas de no-electrolitos.¹ A partir de sus resultados de espectroscopía Raman de mezclas de metanol-agua, Dixit *et al.*² sugirieron que en la zona rica en metanol ($X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.3$) las moléculas de agua se sitúan formando enlaces de hidrógeno al final de las cadenas de metanol,

siempre a través de enlaces de hidrógeno aceptores (desde el hidrogeno del agua al oxígeno del grupo hidroxilo). Al aumentar la cantidad de agua, las moléculas de agua parecen romper las cadenas de metanol, situándose hasta tres moléculas de agua por cada grupo hidroxilo. Estos resultados están de acuerdo con las conclusiones de lo Sato *et al.*³, a partir de medidas de medidas dieléctricas. Por otra parte, los resultados de simulación por computadora, tanto por el método de Monte Carlo⁴ como los de dinámica molecular,⁵ confirman que las moléculas de agua forman estructuras tipo caja alrededor del grupo metilo, de forma similar a como se encuentran en los clatratos o hidratos,⁶ y que dos o tres moléculas de agua se enlazan mediante enlace de hidrógeno al grupo hidroxilo del metanol, según los resultados de Soper y Finney.⁷ Además, Laaksonen *et al.*⁵ apuntan la tendencia del agua a formar cadenas, de forma parecida a estructura del metanol líquido puro.

Los grupos metileno (-CH₂) de la etilendiamina sí parecen mostrar valores de P_{SOLV} mucho más elevados que en los casos anteriores, pero contrastan con el comportamiento de los grupos amino (-NH₂). Como ya se indicó en el Capítulo 5, la adición de agua no parece modificar la estructura conformacional de la etilendiamina (EDA) hasta que el agua no alcanza proporciones muy altas. Recordemos que cuando X_{H₂O} < 0.7 la estructura más favorable era la *trans* (o abierta), de forma que las cadenas -CH₂-CH₂- podían interactuar sin modificarse la longitud del enlace N-H. Sin embargo, cuando X_{H₂O} > 0.7, la conformación que se favorece es la *gauche* (o cerrada), ya que se fortalecen los enlaces de hidrógeno intramoleculares y entre moléculas de EDA.

En la Figura 6.4 se representa P_{SOLV} para el enlace N-H frente a la fracción molar del agua. Los valores de P_{SOLV}, se han obtenido, como en los casos anteriores, a partir de la correlación ente los experimentos de dilución de EDA a presión atmosférica y los del EDA puro sometido a presión hidrostática. En la figura se puede observar cómo en la región de estabilidad de la conformación *trans* P_{SOLV} es prácticamente nula, mientras que en la región de estabilidad de la especie *cis* la formación de los enlaces de hidrógeno intramoleculares (y/o entre las propias moléculas de EDA) hace que los enlaces N-H se fortalezcan, mostrando valores de P_{SOLV} del orden de 1.0–1.2 GPa. Este valor, no obstante, es todavía muy inferior al encontrado para los C-H en la cadena -CH₂-CH₂- que, como acabamos de ver en la Figura 6.1, ronda los 2.5 GPa. En cualquier caso, nuestros resultados de espectroscopía demuestran que el grupo N-H se sigue comportando claramente como hidrofóbico, lo que está de acuerdo con observaciones anteriores.^{1,8}

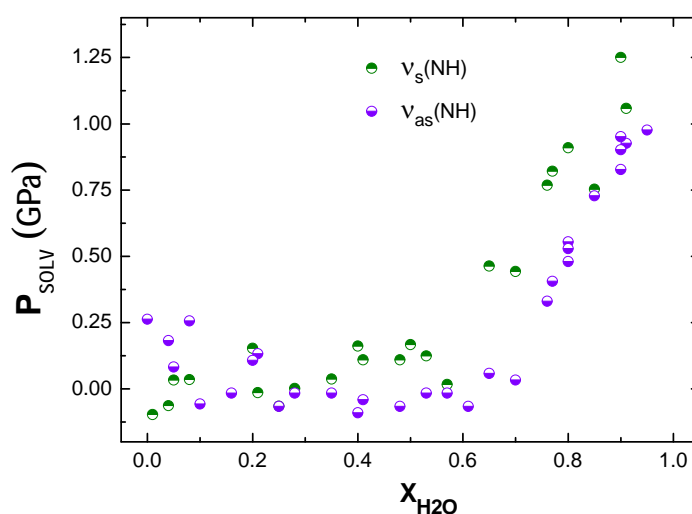


Figura 6.4. Presión de solvatación sobre los enlaces N-H en función de la fracción molar de agua en el sistema etilendiamina-agua.

6.2.2 Efecto hidrofílico

6.2.2.1 Enlace C-O

En esta Tesis Doctoral se ha demostrado en varias ocasiones el desplazamiento hacia menores frecuencias de la banda de tensión C-O de los alcoholes al aumentar la proporción de agua en las mezclas. Este comportamiento, en contraste con lo que ocurre para los grupos metilo y metileno, se debe interpretar como un debilitamiento del enlace C-O (aumento en la longitud del enlace) a medida que aumenta la proporción de agua.

Como ya es habitual, P_{SOLV} para el enlace C-O se ha calculado a partir de las frecuencias para las mezclas, tomando como referencia los experimentos de los componentes puros sometidos a alta presión. Los resultados se muestran en la Figura 6.2.

De nuevo, como ya observamos en el análisis del efecto hidrofóbico en la sección anterior, la P_{SOLV} varía muy levemente para ($X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.3$), corroborando así que la adición de pequeñas cantidades de agua a los alcoholes no parece modificar las propiedades de agregación de estos líquidos de forma sustancial.

Los valores negativos tienen en cuenta la interacción atractiva a la que se ve sometido el enlace C-O de las moléculas de metanol y etanol por las interacciones de enlace de hidrógeno entre las moléculas de alcohol y el agua. Hay que resaltar, no obstante, que el debilitamiento sobre el enlace C-O siempre se produce a través del enlace O-H. Como podemos comprobar, en todos los casos el efecto hidrofílico es muchísimo más acusado (4.5 GPa en el metanol y 2.0 GPa en el etanol) que el hidrofóbico (1.2 GPa en el metanol y 0.7 GPa en el etanol). En cualquier caso, la conclusión más relevante es que, si se dispone de resultados de alta presión para un determinado líquido puro, es posible cuantificar y comparar las presiones a nivel molecular local a través de un sencillo estudio por espectroscopía Raman.

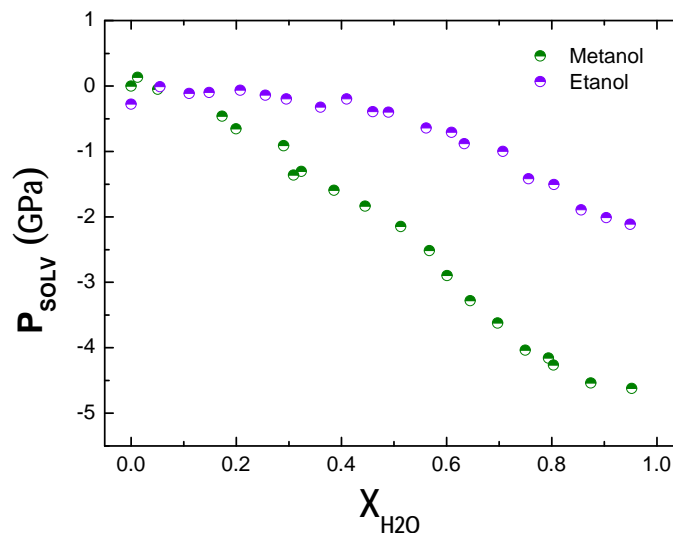


Figura 6.2. Presión de solvatación (atractiva), P_{SOLV} , frente a la fracción molar del agua, $X_{\text{H}_2\text{O}}$, calculada con las frecuencias de vibración C-O en el metanol y etanol.

6.2.2.2 Enlaces covalente O-H y de hidrógeno (O...H)

Según acabamos de analizar, el efecto hidrofílico produce una elongación del enlace C-O que debe corresponder a una elongación en el enlace O-H, como consecuencia de las interacciones por enlace de hidrógeno con el agua. Sin embargo, dada la complejidad en el perfil de banda en la zona de las tensiones O-H (covalentes), es prácticamente imposible cuantificar dicho efecto a partir de las frecuencias de vibración, y mucho menos a través de las frecuencias del enlace de hidrógeno (O...H), puesto que son difícilmente observables en el espectro Raman.

Por ello, en esta Tesis Doctoral se ha optado por analizar las variaciones conjuntas de las tensiones O-H a partir de los *espectros diferencia* a partir de la segunda derivada de los espectros. Aunque a menudo es necesario llevar a cabo un suavizado de los espectros para llevar a cabo este análisis, ello nos permite interpretar nuestros resultados con un modelo de mezcla relacionando el cambio que se produce en el perfil de banda de las vibraciones O-H con la distribución promedio de enlaces hidrógeno en las mezclas.

A modo de ejemplo, en la Figura 6.3 se muestran los espectros diferencia para las mezclas metanol-agua y etanol-agua calculados restando a la segunda derivada de los espectros experimentales la segunda derivada de los espectros de referencia, siendo estos últimos la media de los espectros de los componentes puros ponderada por la fracción molar.

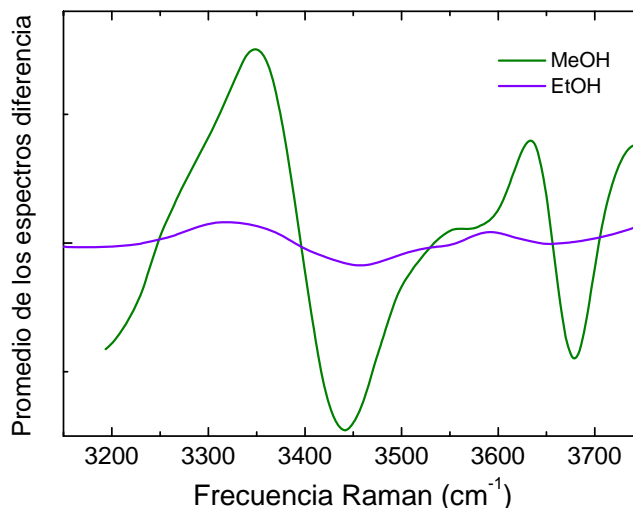


Figura 6.3. Espectros diferencia para las mezclas metanol-agua y etanol-agua.

Debe tenerse en cuenta que esta zona del espectro de vibración no corresponde a vibraciones localizadas de moléculas individuales, sino que proviene de vibraciones cooperativas de agregados o de auténticos entramados de enlaces de hidrógeno. Esta información solo es habitualmente accesible mediante experimentos de difracción de neutrones o simulaciones por computadora, por lo que el simple hecho de poder detectar cambios en esta zona espectral, representa una interesante aplicación de la espectroscopía de vibración. Naturalmente, como se explicó en el Capítulo 1, es necesario disponer de espectros de altísima calidad, con una excepcional señal-ruido y una alta reproducibilidad.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en la Figura 6.3 puede observarse que, aunque el efecto de mezcla en el sistema metanol-agua es muy superior al correspondiente en el sistema etanol-agua, ambos sistemas muestran un comportamiento cualitativo similar, esto es, un aumento en la intensidad de estos espectros a frecuencias $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ y una disminución de las intensidades en las frecuencias $\sim 3420 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$. Esto indica la formación de agregados de moléculas de metanol y etanol a expensas de que en el agua se produzca la ruptura de los agregados, es decir, el número de enlaces de hidrógeno entre moléculas de metanol/etanol aumenta, disminuyendo el número de enlaces de hidrógeno en las moléculas de agua.

6.3 APROXIMACIÓN CED

El análisis de los resultados obtenidos por comparación de los desplazamientos Raman para el metanol, etanol y etilendiamina (líquidos y sometidos a presión hidrostática) con los correspondientes a las mezclas acuosas pone de manifiesto una P_{SOLV} positiva (repulsiva) sobre los enlaces C-H y N-H de los grupos hidrofóbicos. También parece evidente que la adición de agua provoca en los enlaces C-O y O-H de los alcoholes una P_{SOLV} negativa (atractiva), debido al debilitamiento de dicho enlace como resultado indirecto del fortalecimiento de las interacciones de enlaces de hidrógeno entre de los grupos hidroxilo con el agua.

Como ya se adelantaba en el Capítulo 1 de esta Memoria, tenemos interés en tratar de correlacionar las presiones de solvatación obtenidas en las secciones anteriores con el parámetro termodinámico CED (densidad energética de cohesión), cuyo valor en una mezcla debería representar una especie de P_{SOLV} promedio sobre las moléculas del soluto, las cuales experimentarían una presión total local igual a dicha presión de solvatación más la presión externa (hidrostática).

Para ello hemos calculado la presión de solvatación que experimentan el metanol ($P_{\text{CED,MeOH}}$) etanol ($P_{\text{CED,EtOH}}$) y la etilendiamina ($P_{\text{CED,EDA}}$) en disolución acuosa como la diferencia entre el $\text{CED}_{\text{mix},i}$ y la del componente puro correspondiente, en este caso el agua:

$$P_{\text{CED},i} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_i} (\text{CED}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{CED}_i) \quad (6.1)$$

donde $v_{\text{H}_2\text{O}}$ y v_i son, respectivamente, los volúmenes molares en la mezcla del agua y de cada componente i (metanol, etanol o etilendiamina).

La correlación entre la presión de solvatación CED ($P_{\text{CED}, i}$) y P_{SOLV} obtenida en la sección anterior para los enlaces C-H de las tres moléculas en disolución acuosa de muestran en las Figuras 6.5 a 6.9.

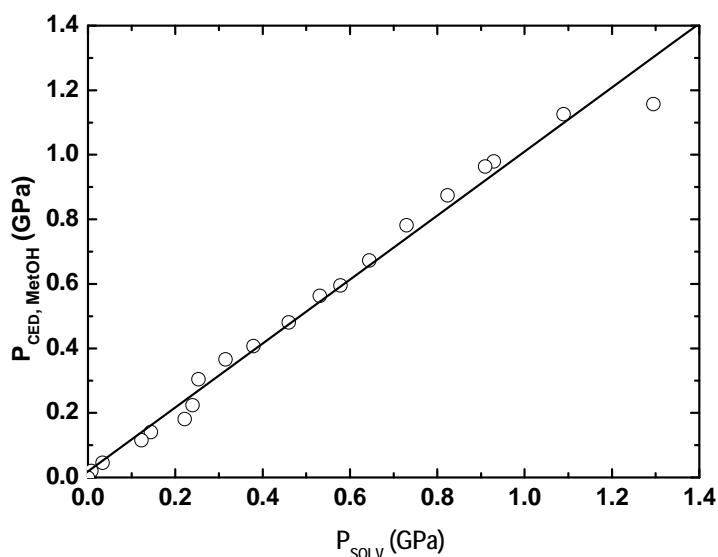


Figura 6.5. Presión de solvatación CED frente a la P_{SOLV} del enlace C-H obtenida para cada concentración de $X_{\text{H}_2\text{O}}$ en las mezclas metanol-agua. La línea continua representa la ecuación $P_{\text{CED}} = P_{\text{SOLV}}$.

Como podemos comprobar en la Figura 6.5, para la mezcla metanol-agua y para el grupo metilo, la correlación está cerca de la unidad (1.05) para todas las concentraciones estudiadas, con una pequeña desviación a altas concentraciones de agua, lo que significa que para el metanol la presión de solvatación CED del agua actúa como la presión interna sobre el grupo metilo.

La Figura 6.6 muestra una comparación similar para las mezclas etanol-agua. Como puede observarse, este sistema tiene un comportamiento muy diferente al observado en la mezcla metanol-agua, pues en este caso sólo existe correlación entre las presiones en las mezclas ricas en etanol, desviándose claramente a partir de 0.3 GPa, lo que correspondería a partir de los resultados de la Figura 6.1 a concentraciones del agua del orden de $X_{H_2O} = 0.6$.

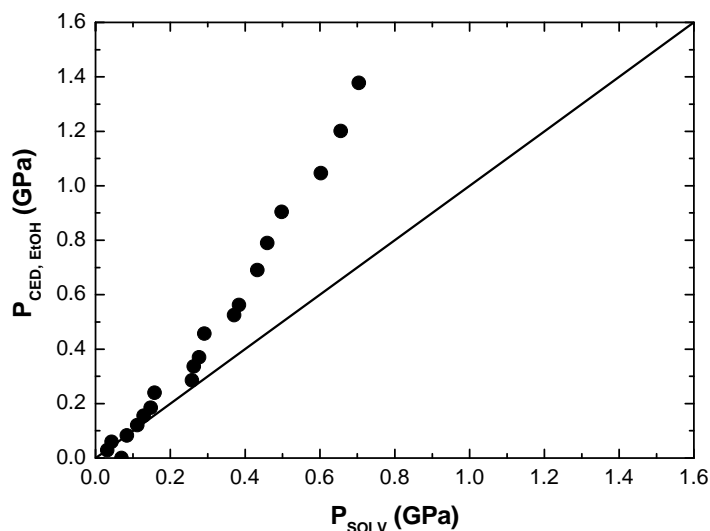


Figura 6.6. Presión de solvatación CED frente a la P_{SOLV} del enlace C-H obtenida para cada concentración de X_{H_2O} en las mezclas etanol-agua. La línea continua representa la ecuación $P_{CED} = P_{SOLV}$.

Van Uden *et al.*⁹ llevaron a cabo un estudio espectroscópico similar, aunque se centraron específicamente en mezclas ricas en etanol, concluyendo que la solvatación puede ejercer una presión real sobre los solutos, aunque estos autores señalan que el efecto solo es detectable en algunas bandas Raman y que, por lo tanto, afecta a determinados grupos y a otros no. Por otra parte, estos autores relacionan en realidad la presión de solvatación con la presión local más que con la proveniente de la energía cohesiva. En cualquier caso, las conclusiones a las que podemos llegar son similares a partir de nuestros resultados son similares. En las Figuras 6.7 y 6.8 se muestran los desplazamientos Raman de las dos bandas de tensión CH obtenidas por estos autores comparados con los datos obtenidos en este trabajo; además, se han incluido los resultados de alta presión proporcionados por Van Uden *et al.* para el etanol puro en estado I. Como puede observarse, ambos conjuntos de resultados coinciden perfectamente en el intervalo de presiones/concentraciones de interés (alta proporción de etanol).

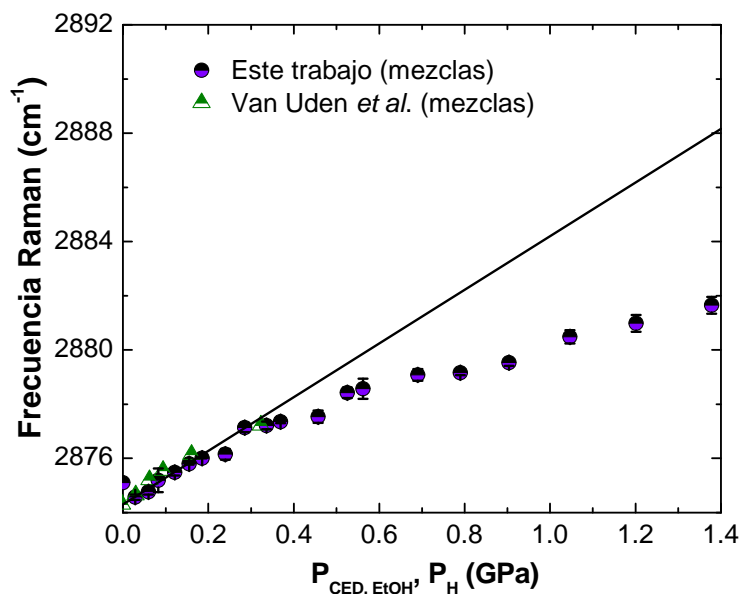


Figura 6.7 Variación de la frecuencia para la tensión simétrica del grupo $-\text{CH}_2$ en función de P_{CED} . La línea continua representa el comportamiento referido a los experimentos en condiciones de presión hidrostática (P_{H}).

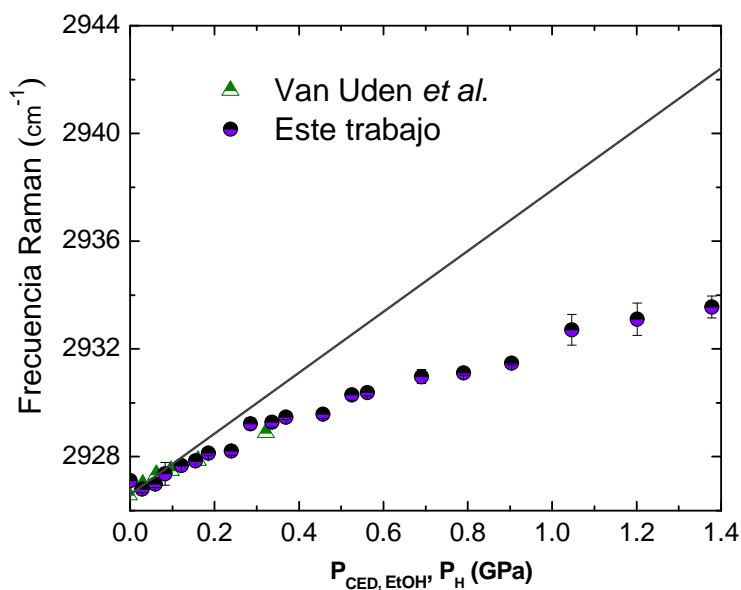


Figura 6.8. Variación de la frecuencia de la tensión simétrica del grupo $-\text{CH}_3$ en función de P_{CED} . La línea continua representa el comportamiento referido a los experimentos en condiciones de presión hidrostática (P_{H}).

En las Figuras 6.9 y 6.10 se muestra un análisis similar a los anteriores para el sistema etilendiamina-agua. Como puede observarse, en este sistema la correlación entre P_{CED} y P_{SOLV} es casi perfecta para los N-H, mientras que es prácticamente inexistente para los enlaces C-H. Esto quiere decir que la presión de solvatación CED del agua sobre la etilendiamina se ejerce fundamentalmente sobre los grupos amino ($-NH_2$) que parecen proteger de alguna forma a los grupo metileno centrales.

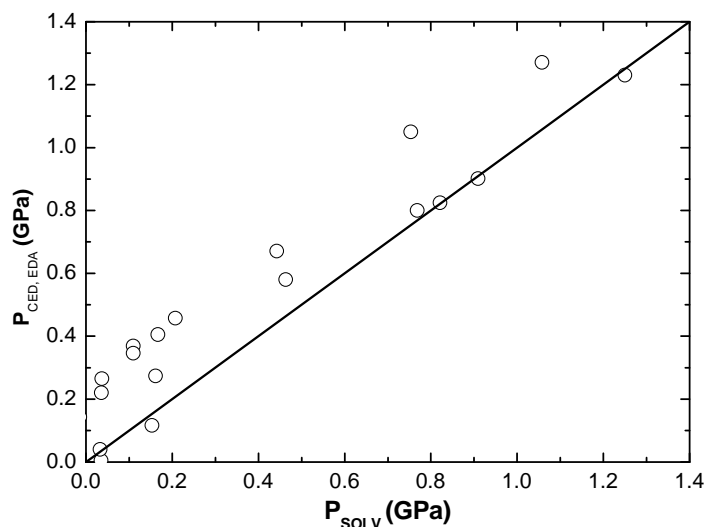


Figura 6.9. Presión de solvatación CED frente a la P_{SOLV} del enlace N-H obtenida para cada concentración de X_{H_2O} en las mezclas etilendiamina-agua. La línea continua representa la ecuación $P_{CED} = P_{SOLV}$.

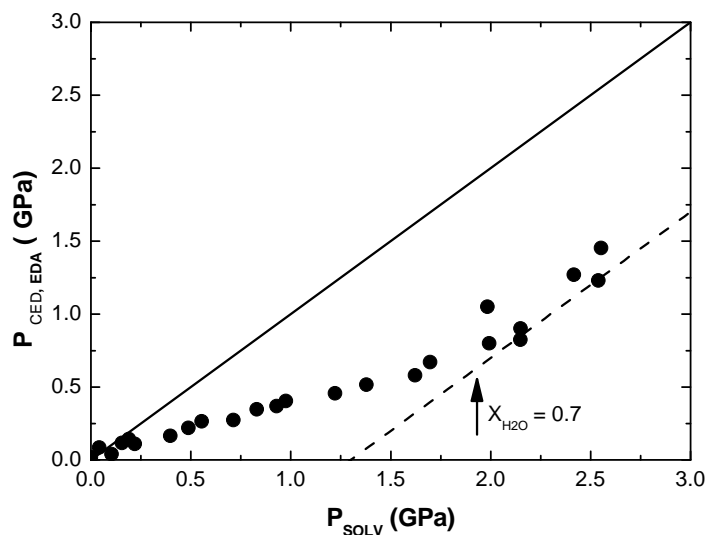


Figura 6.10. Presión de solvatación P_{CED} frente a la P_{SOLV} del enlace C-H obtenida para cada concentración de X_{H_2O} en las mezclas etilendiamina-agua. La línea continua representa la ecuación $P_{CED} = P_{SOLV}$, mientras que la discontinua aparece desplazada en -1.3 GPa (ver texto). Con la flecha se indica el valor de la composición de agua a la que se produce el cambio conformacional *trans-cis* de la etilendiamina (Figura 6.4).

Una conclusión interesante es la que se puede extraer del análisis conjunto de los resultados para los grupos metileno y amino, y que se señala en la Figura 6.10. Cuando a la P_{SOLV} se le detrae la P_{CED} máxima estimada para el grupo amino, unos 1.3 GPa, la correlación entre ambas

presiones de solvatación se recupera para los enlaces C-H (línea a trazos), precisamente a partir de la concentración en la que se produce el cambio conformacional *trans-cis* de la etilendiamina. Ello podría indicar corroborar que la repulsión total sobre los grupos metilo de la etilendiamina en conformación *cis* proviene de la repulsión conjunta del agua y de los grupos amino.

Para comprobar esta posibilidad, en la Figura 6.11 se compara la P_{CED} para los grupos metilo con la P_{SOLV} corregida con la P_{CED} máxima (a dilución infinita) para el grupo amino. Nótese cómo la relación $P_{CED} = P_{SOLV}$ parece cumplirse en el límite de $X_{H_2O} = 1$ (máxima presión). Este resultado parece indicar que cuando la molécula está constituida únicamente por grupos hidrofóbicos, los grupos externos ($-NH_2$) trasladan la repulsión hidrofóbica a los internos ($-CH_2$), quienes acaban soportando una presión interna que incluye todas las posibles repulsiones presentes en el sistema. Naturalmente, esta observación solo es posible hacerla en la etilendiamina y es necesario estudiar otros sistemas para comprobar si es o no generalizable.

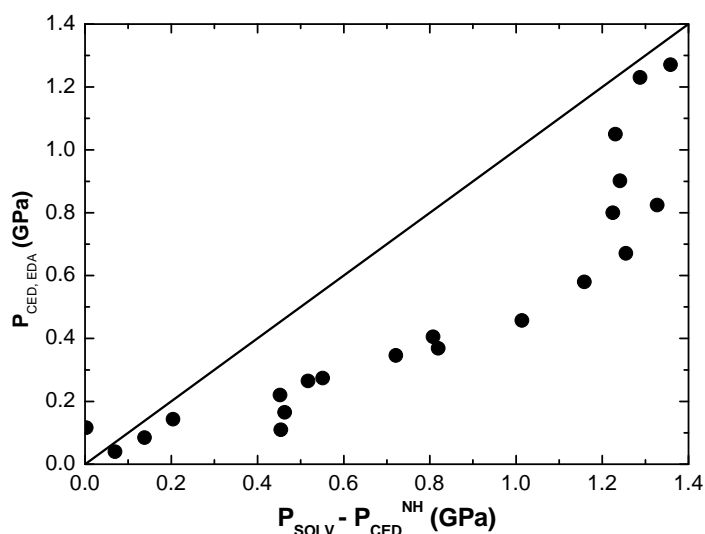


Figura 6.11. Presión de solvatación P_{CED} frente a la P_{SOLV} del enlace C-H a la que se ha detrído la P_{CED} a dilución infinita de los grupos amino (1.3 GPa).

Una vez analizada la relación entre la presión de solvatación CED y P_{SOLV} para los grupos de carácter hidrofóbico, vamos a ver qué ocurre con los grupos hidrofílicos.

En la Figura 6.10 se muestra el desplazamiento Raman de la banda de tensión C-O en cada mezcla metanol-agua en función de la presión de solvatación calculada a partir del CED, así como el desplazamiento Raman de la banda de tensión C-O correspondiente al metanol puro bajo presión hidrostática alta. Los resultados correspondientes al metanol puro ya fueron descritos en diferentes estudios previos.^{10,11}

En el estudio previo sobre el metanol puro sometido a presión hidrostática¹¹ se demuestra que la frecuencia Raman de la tensión C-O disminuye al aumentar la presión, hasta alcanzar un mínimo alrededor de 0.4 GPa; después dicha frecuencia aumenta de desde 0.7-0.8 GPa hasta 6 GPa con una ratio de $3.34 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$, tal y como se muestra en la Figura 6.12. La existencia de este mínimo en el metanol líquido puro se ha interpretado¹¹ como resultante de los cambios en la distribución de los agregados de metanol a bajas presiones (ca. 0.7 GPa), mientras que para presiones mayores la distancia del enlace C-O disminuye de la forma esperada como resultado de una compresión hidrostática. Como se puede comprobar en la ampliación de la Figura 6.12, los datos de ambos sistemas, metanol puro y mezcla metanol-agua, son coincidentes hasta presiones de $\sim 0.3 \text{ GPa}$, que corresponde a composiciones $X_{H_2O} < 0.22$. Este comportamiento

indica que para las mezclas de metanol-agua en bajas proporción de la P_{SOLV} actúa efectivamente como una presión hidrostática, lo que implica que existe un efecto de reorganización de agregados en el metanol. Sin embargo, para las mezclas con $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.22$, el efecto de mezcla, medido en términos de P_{SOLV} , produce un incremento continuo en la distancia del CO, demostrando que la hidratación causa un efecto atractivo sobre el enlace CO del metanol de forma continuada, probablemente induciendo la ruptura progresiva de los agregados de metanol.

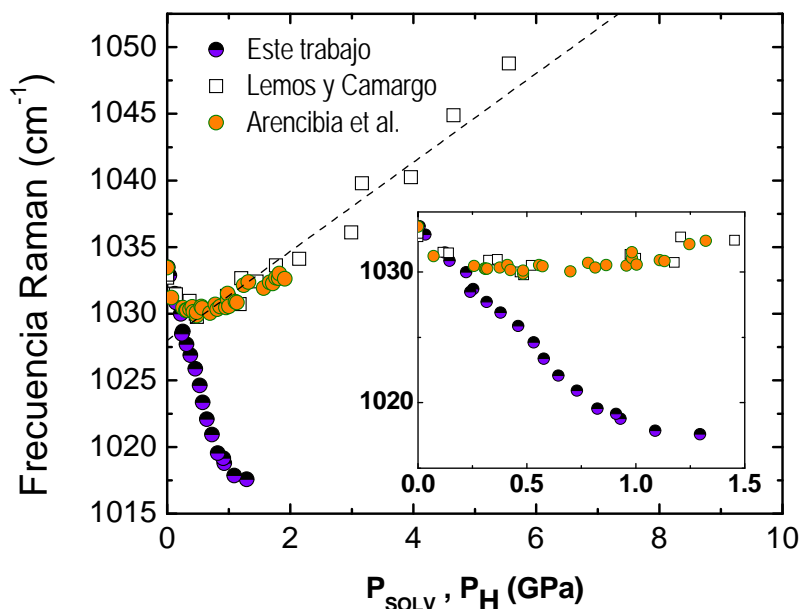


Figura 6.12. Variación de la frecuencia de la tensión del enlace C-O en función de la presión, (P_{SOLV} y P_{H}). La línea discontinua indica la pendiente de $3.34 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ a la que tiende la variación de la frecuencia a partir de 0.7-0.8 GPa.

El mismo comportamiento se ha observado en el sistema etanol-agua. En la Figura 6.12 se presentan los datos del desplazamiento Raman de la tensión C-O en función de P_{SOLV} y de la presión hidrostática, así como la comparación con los resultados de las referencias 12 y 13.

Como se puede comprobar en la Figura 6.13, los valores de P_{SOLV} obtenidos en nuestro estudio son muy parecidos a los obtenidos por Van Uden *et al.*,¹³ esto es, la frecuencia disminuye a medida que la presión aumenta. En cambio, si comparamos nuestros resultados para las mezclas con los datos publicados por Shimizu *et al.*¹² para el etanol puro en compresión hidrostática, vemos que existen diferencias muy significativas. Así, mientras en los experimentos de compresión hidrostática la frecuencia de la tensión C-O no sufre variaciones significativas, dentro de la precisión de los datos, en los experimentos de las mezclas, la frecuencia disminuye de forma clara. Además, se aprecia un leve cambio de pendiente para valores superiores a 0.3 GPa en P_{SOLV} , lo que estaría de acuerdo con el hecho de que para las mezclas de etanol-agua el modelo CED sólo es válido para presiones relativamente bajas, o lo que es lo mismo, para mezclas ricas en etanol ($X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.45$).

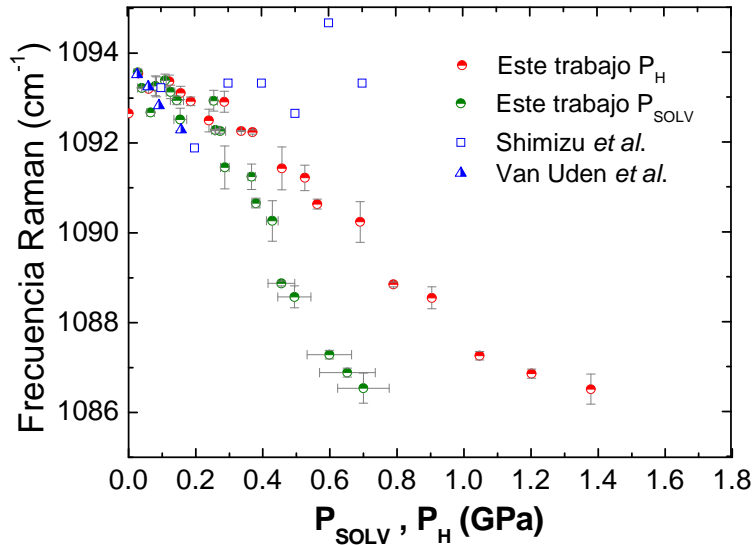


Figura 6.13. Comparación de la variación de la frecuencia de la tensión del enlace C-O en función de la presión (P_{SOLV} y P_{H}) según diferentes estudios (ver texto).

6.4 Parámetros modales de Grüneisen

Analizaremos a continuación la magnitud y variación de los parámetros modales de Grüneisen. Como ya se introdujo en el Capítulo 1, el parámetro modal de Grüneisen se define como:

$$\gamma_i^G = -\frac{V}{\nu_i} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial V} \right)_T = -\left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} \right)_T \quad (6.2)$$

o, de forma equivalente, en función de la presión, p :

$$\gamma_i^G(p) = B_T(p) \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\kappa_T(p)} \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial p} \right)_T \quad (6.3)$$

donde κ_T es la compresibilidad isotérmica del sistema y ν la frecuencia del modo de vibración considerado.

Dado que todas las variables involucradas en el cálculo de los parámetros modales de Grüneisen dependen de la presión, necesitamos conocer la dependencia de la compresibilidad isotérmica $\kappa_T(p)$ para cada uno de los líquidos a considerar. Para ello, se utilizará la ecuación (6.4) basada en la denominada aproximación pseudospinodal, que ha ampliamente estudiada por nuestro grupo de investigación¹⁴ y cuya forma general es la siguiente:

$$\kappa_T(p) = \kappa^* (p - p_{sp})^{-0.85} \quad (6.4)$$

donde κ^* es una constante y p_{sp} es la denominada presión espinodal, que físicamente representa el límite de estabilidad mecánica del líquido a una determinada temperatura.

Para el caso del metanol y etanol disponemos de resultados experimentales para κ_T . En las Figuras 6.14 y 6.15 se muestran los resultados experimentales para el metanol y el etanol,

respectivamente, a temperaturas cercanas a la ambiente¹⁵, así como los ajustes a la ecuación (6.4). Los parámetros característicos del ajuste a dicha ecuación se recogen en la Tabla 6.1.

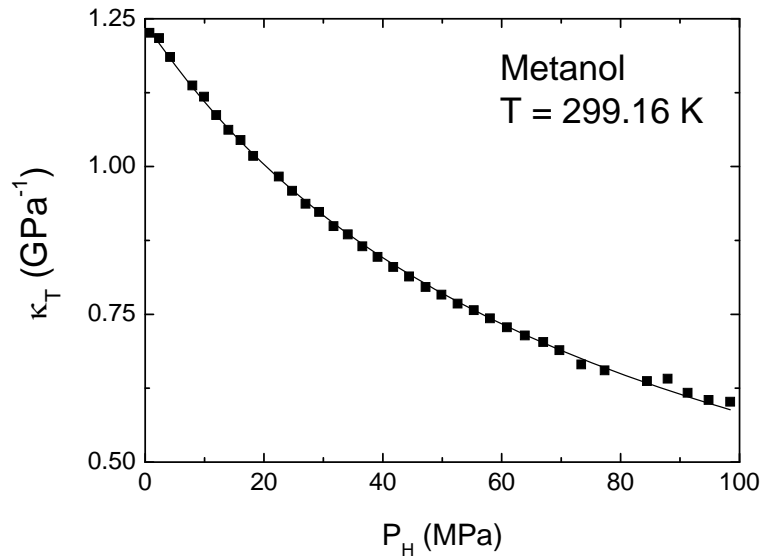


Figura 6.14. Compresibilidad isotérmica del metanol líquido a 299.16 K.¹⁵ La línea continua representa el ajuste a la ecuación (6.4) con los parámetros de la Tabla 6.1.

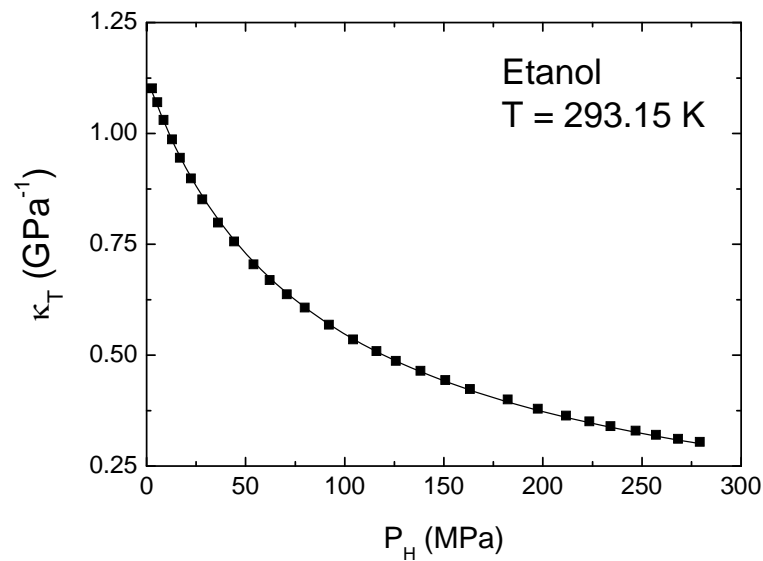


Figura 6.15. Compresibilidad isotérmica del etanol líquido a 293.15 K.¹⁵ La línea continua representa el ajuste a la ecuación (6.4) con los parámetros de la Tabla 6.1.

Para el caso de la etilendiamina líquida no existen resultados experimentales de κ_T en función de la presión, por lo que ha sido necesario recurrir a un método de estimación indirecto desarrollado por nuestro grupo,¹⁴ y que únicamente necesita disponer del valor de κ_T a presión atmosférica y la tensión superficial del líquido a una determinada temperatura.

La tensión superficial de la etilendiamina está tabulada desde hace tiempo¹⁶ y a temperatura ambiente (293 K) toma un valor de 42 mN/m. La compresibilidad isotérmica se ha tomado de la

reciente recopilación de Rodnikova y Barthel¹⁷ y a 293 K alcanza un valor de 0.49 GPa⁻¹ (por cierto, un valor muy próximo al del agua: 0.46 GPa⁻¹). Con estos valores, haciendo uso de la ecuación (6.4) y la ecuación de espinodal de Skripov:

$$p_{sp} \approx -C_0 \gamma^2 (k_B T)^{-\frac{1}{2}} \quad (6.5)$$

donde $C_0 = 1.323$, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura en K, se obtienen los valores para κ^* y p_{sp} recogidos en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Parámetros característicos de la Ecuación (6.4).

	Metanol	Etanol	Etilendiamina
κ^* (GPa ^{-0.15})	45.9	44.0	40.3
p_{sp} (MPa)	-69.8	-74.7	-179.1

A partir de los parámetros de la Tabla 6.1 ya podemos calcular el término $\kappa_T(p)$ para todos los sistemas de interés. Ahora es necesario calcular el término $(d \ln \nu / dp)$, para lo que recurrimos a experimentos previos de espectroscopía vibracional a alta presión.

En las Figuras 6.16 y 6.17 se muestran los resultados de los ajustes para el metanol y etanol puros, respectivamente, y las pendientes $(d \ln \nu / dp)$ y los parámetros modales de Grüneisen se recogen en las Tabla 6.2 y 6.3. Para la etilendiamina solo se recogen los valores de los parámetros modales de Grüneisen en la Tabla 6.4, puesto que las variaciones con la presión hidrostática fueron estudiados en el Capítulo 5 de esta Memoria.

Tabla 6.2. Pendientes $(d \ln \nu / dp)$ y parámetros modales de Grüneisen $\gamma_i^G(0)$ para el metanol. Para la asignación de los modos de vibración nos referimos al Capítulo 3 de la Memoria.

Metanol		
Modo de Vibración	$10^4 (d \ln \nu / dp)$	$10^3 \gamma_i^G (p=0)$
$\nu(\text{CO})$	40	3.3
$\delta(\text{OCH})$	25	2.0
$\delta(\text{OCH})$	27	2.2
$\delta(\text{OCH})$	31	2.5
$\delta(\text{OCH})$	14	1.1
$\delta_s(\text{CH}_3)$	26	2.1
$\delta_s(\text{CH}_3)$	16	1.3
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1	0.1
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	40	3.3
FR($\nu+$)	27	2.2
νOV1	6	0.5
νOV2	72	5.9
FR($\nu-$)	28	2.3
ν_{OH}^{1M}	-70	-5.7
ν_{OH}^{2M}	-28	-2.3
ν_{OH}^{3M}	-50	-4.1
ν_{OH}^{4M}	-60	-4.9

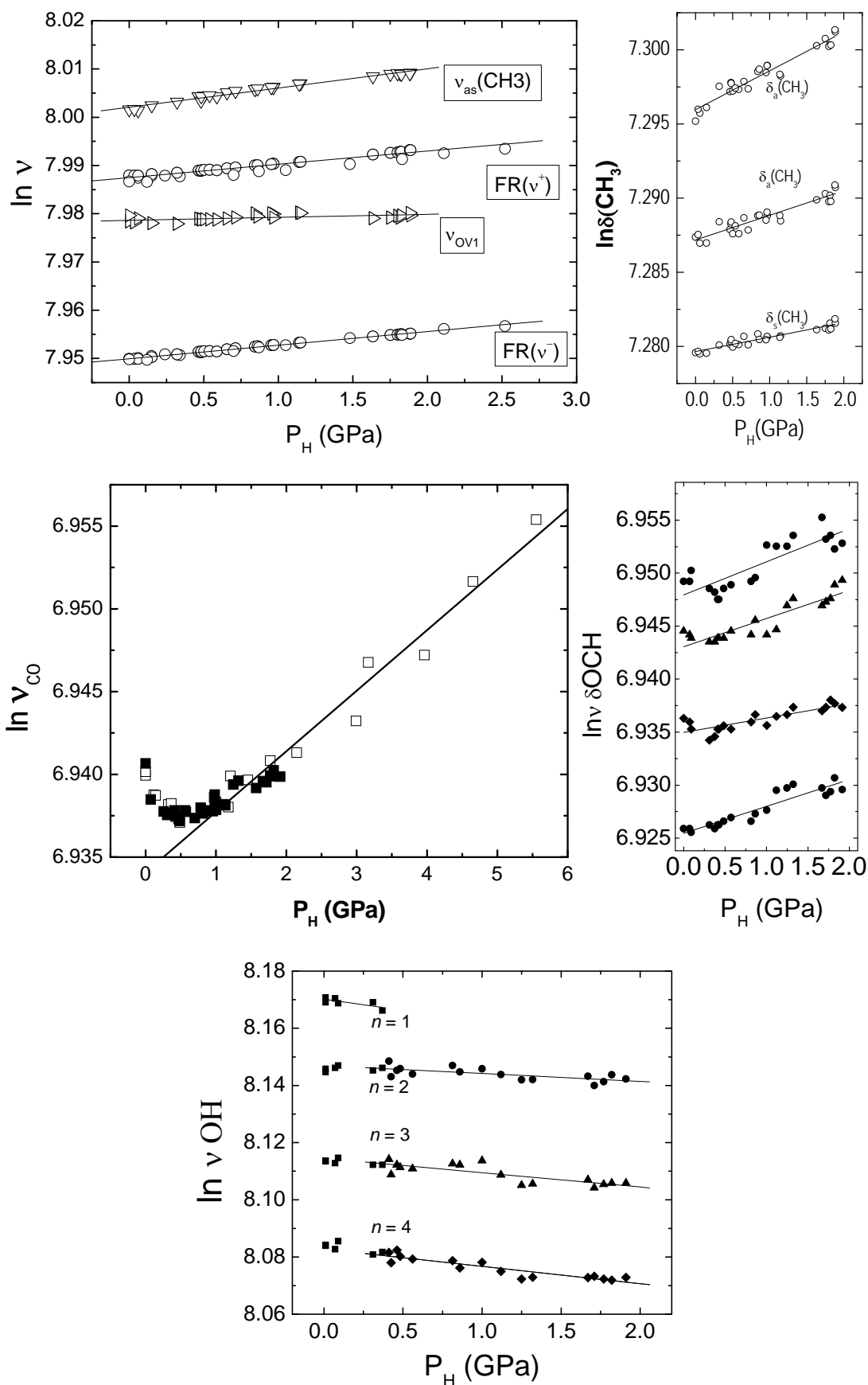


Figura 6.16. Representación del logaritmo de las frecuencias del etanol en función de la presión hidrostática. Los resultados experimentales se han tomado de los trabajos de Arencibia *et al.*^{11,18}

Tabla 6.3. Pendientes ($d\ln\nu/dp$) y parámetros modales de Grüneisen γ_i^G (0) para el etanol. Para la asignación de los modos de vibración nos referimos al Capítulo 4 de la Memoria.

Etanol				
Modo de vibración	$10^4 (d\ln\nu/dp)$ líquido	$10^3 \gamma_i^G$ (p=0) líquido	$10^4 (d\ln\nu/dp)$ sólido	$10^3 \gamma_i^G$ (p=0) sólido
$\nu_s(\text{CCO})$	68	6.2	40	3.6
			25	2.3
$\nu(\text{CO})$	4	0.4	28	2.5
			34	3.1
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	50	4.6	33	3.0
			158	14.4
			17	1.6
			12	1.1
ν_{OH}^{2M}	---	---	-44	-4.0
ν_{OH}^{3M}	---	---	-37	-3.4
$\nu_s(\text{CH}_2)$	38	3.5	21	1.9
			20	1.8
			16	1.5
$\nu_s(\text{CH}_3)$	31	2.8	24	2.2
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	47	4.3	28	2.5
			28	2.5
			27	2.5

Tabla 6.4. Pendientes ($d\ln\nu/dp$) y parámetros modales de Grüneisen γ_i^G (0) para la etilendiamina. Para la asignación de los modos de vibración nos referimos al Capítulo 5 de la Memoria.

Etilendiamina		
Modo de vibración	$10^4 (d\ln\nu/dp)$ sólido	$10^3 \gamma_i^G$ (p=0) sólido
$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$	12	2.5
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$	47	9.6
$\nu_s(\text{CN})$	87	17.8
$\gamma(\text{twis})_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	19	3.9
$\nu_s(\text{CH}_2)$	25	5.1
$\nu_s(\text{NH}_2)$	-29	-5.9
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	0	0

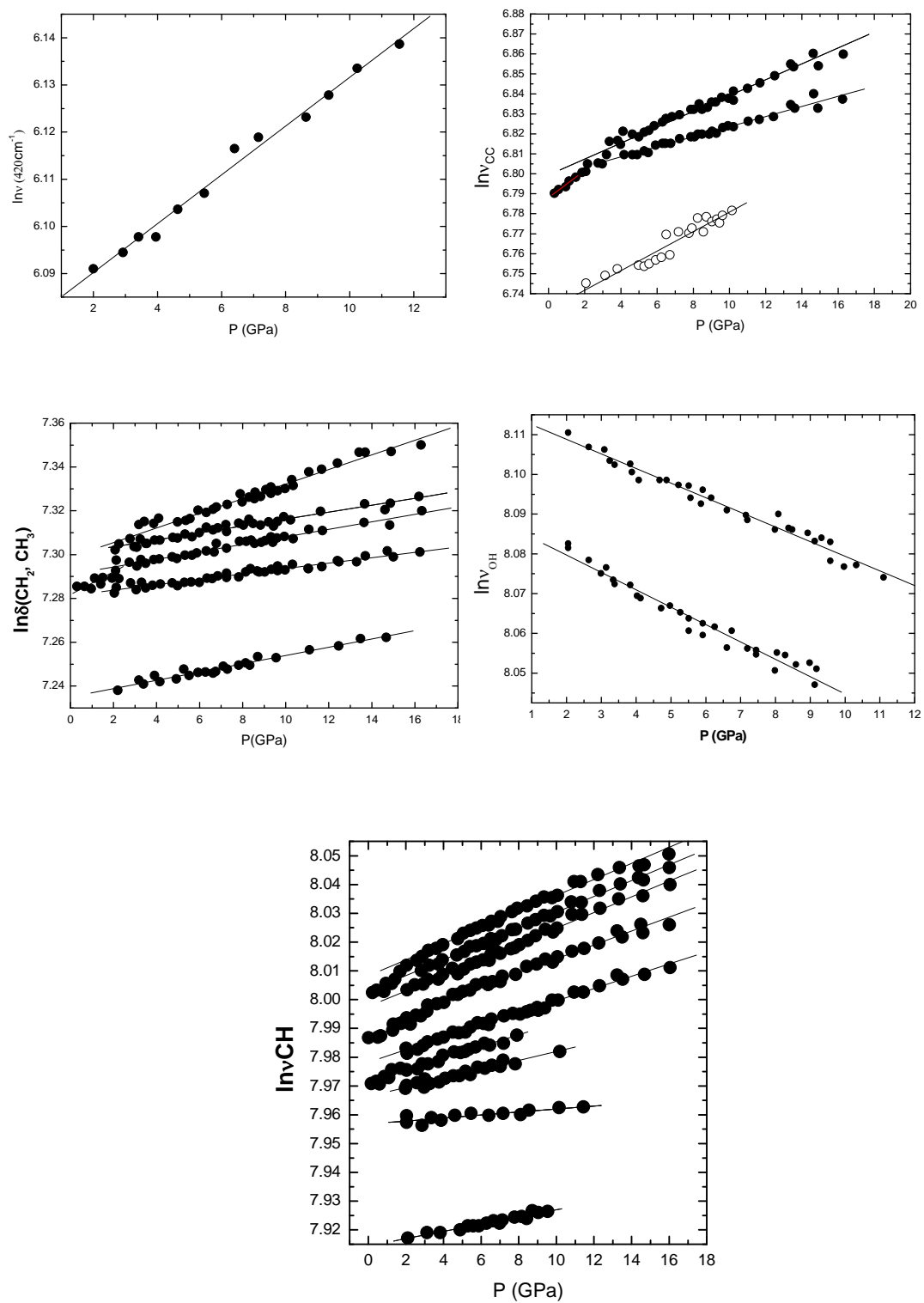


Figura 6.17. Representación del logaritmo de las frecuencias del etanol en función de la presión hidrostática. Los resultados experimentales se han tomado de Shimizu *et al.*¹²

Si se analizan en detalle los datos relacionados de las Tablas 6.2 a 6.4, cabe resaltar ciertas concordancias entre los valores de las pendientes para los diferentes grupos de átomos que involucran un mismo tipo de enlace. Por ejemplo, se observa que dichas pendientes toman valores en torno a 3 para los grupos metileno y metilo, lo que significaría que los parámetros de Grüneisen deberían ser similares para moléculas también similares.

En las Figuras 6.18 y 6.19 se comprueba este hecho para el metanol y el etanol y demuestra que la compresibilidad de un determinado enlace depende fundamentalmente de la naturaleza de dicho enlace, por lo que su respuesta ante una compresión, independientemente de que ésta sea externa (hidrostática) o interna (de solvatación). Esto confirma el hecho de que se puedan trasladar las pendientes de la frecuencia frente a la presión entre diferentes compuestos, aproximación que de hecho utilizado de forma indirecta en referencia al grupo metilo en los Capítulos 3 y 4.

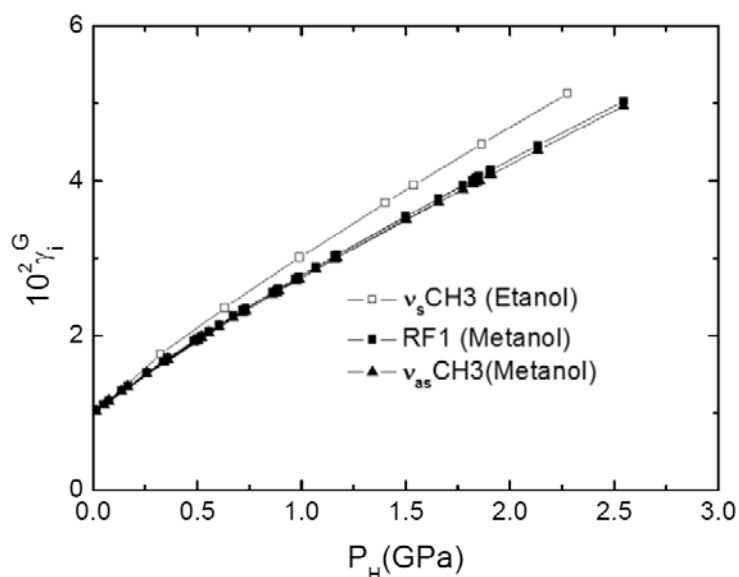


Figura 6.17. Comparación de los parámetros modales de Grüneisen en función de la presión para los grupos metileno y metilo del metanol y etanol.

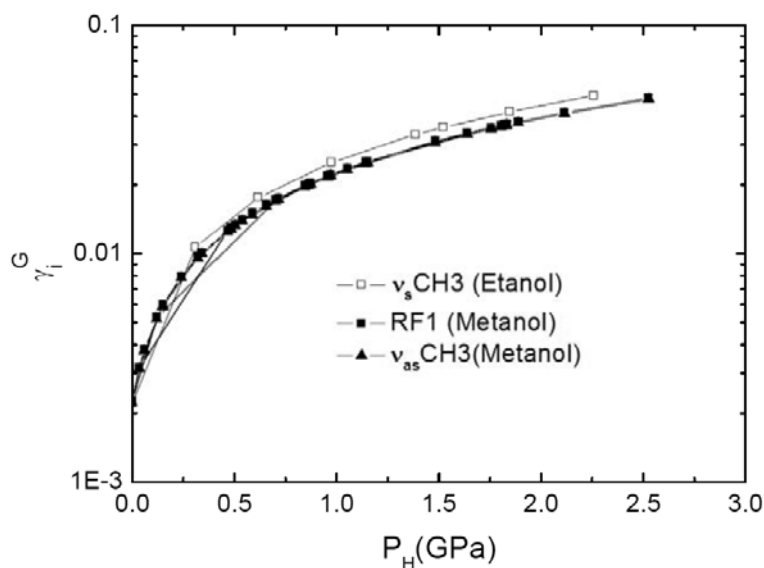


Figura 6.18. Comparación en escala logarítmica de los parámetros modales de Grüneisen en función de la presión para los grupos metileno y metilo del metanol y etanol.

6.5 Comparación con Resultados a Alta Presión: Mezcla Metanol-Agua

Como ya indicamos al comienzo de este capítulo, finalizamos nuestra discusión con una comparación del comportamiento de la mezcla metanol-agua a altas presiones con el con el objeto de comprobar si el efecto de una compresión externa (presión hidrostática) es comparable a nivel molecular con la presión P_{CED} .

En la Figura 6.20 se ilustra dicha comparación, en la que, como ya indicamos, recurrimos a la intensidad relativa del doblete de la resonancia de Fermi del grupo metilo en la molécula de metanol, dado que se trata de una magnitud puramente intramolecular.

La intensidad del doblete de Fermi en el metanol es tremendamente sensible a la geometría molecular y, por tanto, cualquier variación en la constante de fuerza del enlace C-H conlleva una variación significativa de la intensidad relativa de las dos componentes del doblete. En la Figura 6.20 se reproducen los resultados en función de la presión hidrostática de la ref. 18 (círculos negros) y se comparan con los obtenidos para tres mezclas metanol-agua (círculos coloreados) medidas también bajo presión hidrostática en celdas tipo yunque,¹⁹ junto con los valores de la ratio de intensidades del doblete de Fermi obtenidos de nuestros experimentos para cinco concentraciones seleccionadas.

Como se puede comprobar, la presión de solvatación sobre el grupo metilo actúa de forma idéntica a la presión hidrostática en las mezclas y difiere enormemente del comportamiento observado en el líquido puro, de donde que podemos concluir que la equivalencia entre P_H y P_{SOLV} solo se produce cuando las moléculas de metanol se encuentran en entornos moleculares similares, situación que se da en las mezclas, independientemente de su composición, y no en el líquido puro.

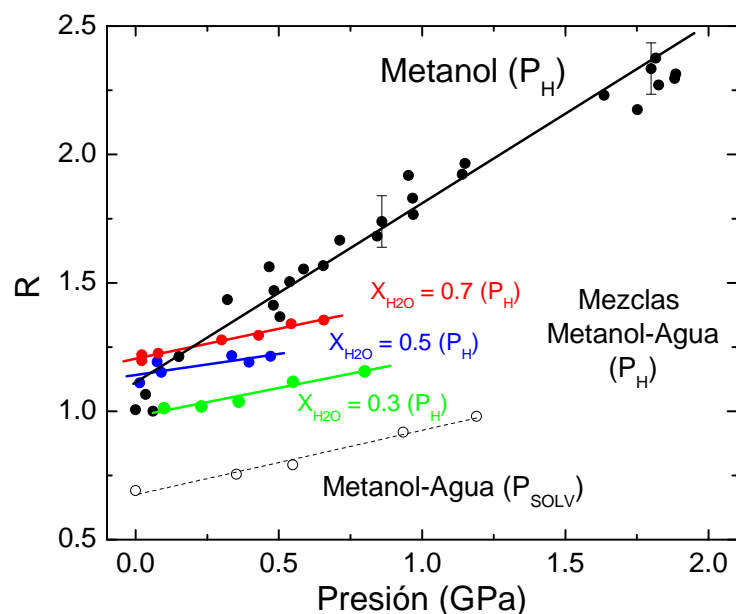


Figura 6.20. Comparación del comportamiento de la resonancia de Fermi de la molécula de metanol bajo en diferentes condiciones de presión: P_H , presión hidrostática y P_{SOLV} , presión de solvatación.

6.6 REFERENCIAS

- ¹ Gubskaya, A.V., Kusalik P.G., *Molecular Dynamics Simulation Study of Ethylene Glycol, Ethylenediamine, and 2-Aminoethanol. 2. Structure in Aqueous Solutions* J. Phys. Chem. A **108**, 7165 (2004).
- ² Dixit S., Poon W. C. K., Crain J. *Hydration of methanol in aqueous solutions: A Raman spectroscopic study*, J. Phys.: Condens. Matter. **44**, L323 (2000).
- ³ Sato T., Chiba A., Nozaki R., *Hydrophobic hydration and molecular association in methanol-water mixtures studied by microwave dielectric analysis*, J. Chem. Phys. **112** 2924 (2000).
- ⁴ Jorgensen W, L.; Madura, J. D., *Solvation and Conformation of Methanol in Water*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1407 (1983).
- ⁵ Laarksonen A., Kusalik P. G., Svishchev I. M., *Three-Dimensional structure in water-methanol mixtures*, J. Phys. Chem. **101**. 5910. (1997).
- ⁶ Muñoz-Iglesias V., Bonales L. J., Santamaría-Pérez, D., Taravillo M., Baonza V. G. , Prieto-Ballesteros O., *Characterization of salting-out processes during CO₂-clathrate formation using Raman spectroscopy: planetological application*, Spectrosc. Lett. **45**, 407 (2012).
- ⁷ Soper A. K., Finney J. L., *Hydration of methanol in aqueous solution*, Phys. Rev. Lett. **71**, 4346. (1993).
- ⁸ Ghazanfar, S. A. S., Edsall, J. T., Myers, D. V., *Raman spectra of diamines and diammonium ions: effects of ionization on carbon-hydrogen stretching frequencies*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 559 (1964).
- ⁹ Van Uden N. W. A., Hubel H., Faux D. A., Dunstan D. J., Royer C. A., *Negative effective pressures in liquid mixtures*, High Press. Res. **23**, 205 (2003).
- ¹⁰ Lemos V. and Camargo F. *Effects of Pressure on the Raman Spectra of 4:1 Methanol-EtOH mixture*. J. Raman Spectrosc., **21**, 123 (1990).
- ¹¹ Arencibia A., Taravillo M., Pérez F. J., Núñez J. Baonza V. G., *Effect of Pressure on Hydrogen Bonding in Liquid Methanol*, Phys. Rev. Lett., **89**, 195504 (2002).
- ¹² Shimizu H., Nakamichi Y., Sasaki S., *High-Pressure Raman Study of Liquid and Solid Ethanol at Pressures up to 17 GPa*. J. Raman Spect. **21**. 703. (1990).
- ¹³ Van Uden N. W. A., Hubel H., Faux D. A., Tanczos A.C., Howlin B., Dunstan D.J. *Solvation pressure as real pressure: I. Ethanol and starch under negative pressure*. J. Phys. Condens. Matt., **15**.1577. (2003).
- ¹⁴ Baonza V.G., Cáceres M., Núñez J., *High pressure compressibility behaviour of liquids referred to a pseudospinodal curve*, Chem. Phys. Lett. **228**, 134 (1994).
- ¹⁵ Taravillo M., *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1999).
- ¹⁶ Jasper J. J., *The Surface Tension of Pure Liquid Compounds*, J. Phys. Chem. Ref. Data **1**, 841 (1972).

-
- ¹⁷ Rodnikova M., Barthel J., Elasticity of the spatial network of hydrogen bonds in liquids and solutions, *J. Mol. Liq.* **131–132**, 121 (2007).
- ¹⁸ Arencibia A., Taravillo M., Cáceres M., Núñez J., Baonza V.G. Pressure tuning of the Fermi Resonance in liquid methanol: Implications for the analysis of the high-pressure vibrational spectroscopy experiments. *J. Chem. Phys.* **123**. 214502 (2005).
- ¹⁹ Del Corro, E., Cáceres M., Taravillo M., Núñez J., Baonza V. G., Raman spectroscopy of aqueous methanol solutions under pressure, *High Press. Res.* **26**, 407 (2006).

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes de esta Tesis Doctoral. Como ya se indicó en el Capítulo 1, pretendemos dar una interpretación microscópica de las interacciones intermoleculares del agua con otras moléculas relativamente simples, y cuantificar dichas interacciones en términos de la variable presión. Por coherencia, para elaborar las conclusiones seguiremos el mismo esquema utilizado en los Objetivos de la Tesis Doctoral.

- 1) Se ha llevado a cabo un estudio sistemático de los espectros Raman de disoluciones acuosas de metanol, etanol y etilendiamina a lo largo de todo el intervalo de composición.

En el caso del metanol-agua el diferente comportamiento de las bandas analizadas puede ser interpretado de la siguiente manera: 1) Para $X_{H_2O} < 0.22$ la adición de agua provoca una compresión en el grupo metilo debido al efecto hidrofóbico y la reorganización del grupo carboxilo, 2) Para $0.22 < X_{H_2O} < 0.80$ el grupo metilo muestra una disminución continua en la longitud del enlace CH, mientras que la longitud de enlace CO aumenta, como ocurre en el enlace OH del metanol, debido al gran efecto hidrofílico de este grupo (OH) provocado por el fortalecimiento en el enlace de Hidrógeno entre el agua y el OH del metanol, 3) Para $X_{H_2O} > 0.8$ las distancias de los enlaces CH y CO parecen no ser afectadas (la frecuencia Raman en este intervalo es casi constante). Cabe destacar que esta interpretación está de acuerdo no sólo con los datos Raman, sino también con los datos de difracción de neutrones correspondientes y simulación de dinámica molecular.

Para la mezcla etanol-agua: 1) Existe una compresión en la longitud de enlace de los grupos $-CH_2$ y $-CH_3$ entre $X_{H_2O}=0.4$ y $X_{H_2O}=0.5$, provocada por la adición de agua, debido a la redistribución intramolecular del grupo carboxilo y por supuesto al efecto hidrofóbico del agua sobre las tensiones $-CH_2$ y $-CH_3$, 2) Para $X_{H_2O} > 0.7$ se muestra un aumento continuo en la longitud del enlace CCO provocado por la influencia de los enlaces de Hidrógeno entre el agua y el OH del etanol, debido a que la presión fortalece los enlaces de Hidrógeno, generando un gran efecto hidrofílico de este grupo (OH), 3) Las distancias de los enlaces CH_2 y CO parecen no ser afectadas para $0.15 > X_{H_2O} > 0.85$ debido a su comportamiento casi constante en este intervalo.

En este caso de la mezcla etilendiamina-agua, tanto los enlaces C-H como N-H sufren el mismo efecto hidrofóbico. Todos ellos disminuyen su longitud cuando se adiciona agua, aunque el efecto es mucho más pronunciado para el caso de los enlaces C-H que para los N-H. Tampoco la fracción molar a la que aparecen estos efectos es la misma, para los primeros empieza a apreciarse a fracciones molares alrededor de 0.3 mientras que para que el efecto sea apreciable sobre el enlace N-H necesitamos mezclas con mucho mayor contenido en agua ($X_{H_2O} = 0.7$). Estos resultados están de acuerdo con un cambio de conformación *trans-cis* de la molécula de etilendiamina en disolución acuosa y se ha podido comprobar a través de los valores de la P_{SOLV} en función de la composición.

- 2) En esta Tesis Doctoral se ha demostrado que, si se dispone de resultados de alta presión para un determinado líquido puro, es posible cuantificar y comparar las presiones a nivel molecular local a través de un sencillo estudio por de espectroscopía Raman. Comparando los desplazamientos en frecuencia de las bandas asignadas a los grupos metilo y metileno

con los obtenidos en los experimentos de los líquidos puros bajo presión se ha podido cuantificar los efectos hidrofóbico e hidrofílico en términos de P_{SOLV} en función de la fracción molar de agua $X_{\text{H}_2\text{O}}$.

- 3) Nuestros resultados demuestran que, para los tres sistemas estudiados, la P_{SOLV} varía muy levemente para mezclas pobres en agua ($X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.3$) para después aumentar de forma monótona hasta distintos valores máximos, que corresponderían a aquellos a los que se vería sometida una única molécula en agua, algo así como un valor de presión de solvatación a dilución infinita. En todos los casos es que la adición de pequeñas cantidades de agua a los líquidos puros no parece tener un gran efecto en las moléculas del líquido correspondiente y, por tanto, tampoco en la estructura de agregados de estos líquidos asociados. También se ha demostrado que el desplazamiento hacia menores frecuencias de la banda de tensión C-O de los alcoholes al aumentar la proporción de agua. Este comportamiento contrasta con el observado para los grupos metilo y metileno, y se asocia a un debilitamiento del enlace C-O a medida que aumenta la proporción de agua. Los valores negativos de P_{SOLV} tienen en cuenta la interacción atractiva a la que se ve sometido enlace C-O de las moléculas de metanol y etanol por las interacciones de enlace de hidrógeno entre las moléculas de alcohol y el agua. En todos los casos el efecto hidrofílico es muchísimo más acusado que el hidrofóbico.
- 4) Para la mezcla metanol-agua y para el grupo metilo, existe una perfecta correlación entre las presiones de solvatación P_{CED} y P_{SOLV} , lo que significa que para el metanol la P_{CED} del agua actúa como la presión interna sobre el grupo metilo. Las mezclas etanol-agua muestran un comportamiento muy diferente al observado en la mezcla metanol-agua, pues en este caso sólo existe correlación entre las presiones en las mezclas ricas en etanol. En el sistema etilendiamina-agua, la correlación entre P_{CED} y P_{SOLV} es casi perfecta para los N-H, mientras que es prácticamente inexistente para los enlaces C-H, lo que quiere decir que la P_{CED} del agua sobre la etilendiamina se ejerce fundamentalmente sobre los grupos amino ($-\text{NH}_2$) que parecen proteger de alguna forma a los grupo metileno centrales. No obstante, cuando a la P_{SOLV} se le detrae la P_{CED} máxima estimada para el grupo amino la correlación entre ambas presiones de solvatación se recupera para los enlaces C-H, precisamente a partir de la concentración en la que se produce el cambio conformacional *trans-cis* de la etilendiamina. Esto parece corroborar que la repulsión total sobre los grupos metilo de la etilendiamina en conformación *cis* proviene de la repulsión conjunta del agua y de los grupos amino.
- 5) El análisis detallado de las pendientes de las frecuencias de vibración con la presión confirma que existe una buena concordancia entre los valores de las pendientes para los diferentes grupos de átomos que involucran un mismo tipo de enlace. Por ejemplo, se observa que dichas pendientes toman valores en torno a 3 para los grupos metileno y metilo, lo que significaría que los parámetros de Grüneisen deberían ser similares para moléculas también similares. También se ha comprobado para el caso del metanol y el etanol que la compresibilidad de un determinado enlace depende fundamentalmente de la naturaleza de dicho enlace, por lo que su respuesta ante una compresión, independientemente de que ésta sea externa (hidrostática) o interna (de solvatación).
- 6) El comportamiento de mezcla metanol-agua a alta presión en condiciones hidrostáticas es idéntico al observado en nuestros experimentos en función de la P_{SOLV} y netamente distinto al observado en el líquido puro, de donde que podemos concluir que la equivalencia entre P_{H} y P_{SOLV} solo se produce cuando las moléculas de metanol se encuentran en entornos moleculares similares.

ABSTRACT (IN ENGLISH)

Spectroscopic study of the solvation-pressure analogy in aqueous solutions

Author: *Nubia Judith Mendoza Lugo*

Supervisors: *Mercedes Cáceres Alonso*

Laura Jiménez Bonales

Valentín García Baonza

A. PREFACE

Research on liquid mixtures and solutions experienced a boom between the decades of 1970-1990 with the development of equations of state¹ based on Statistical Thermodynamics and advancement of computer simulation methods.² This allowed checking pre-existing theoretical models, since much information was available on many experimental thermodynamic properties as a function of pressure and temperature. However, although the area of chemical engineering benefited from these advances,^{3,4} the interest on the study of liquid mixtures experienced a gradual decline that has continued to date. However, the fact that a particular scientific area losing its relevance in no way means that all the unknowns are resolved, but they are no longer on the spotlight because methodologies are needed to be developed. Fortunately, the scientific progress led to the development of novel experimental techniques and/or theoretical models that allow to revitalize old scientific challenges, and to produce significant advances in our understanding of natural phenomena. Somehow, the motivation for undertaking this PhD Thesis is line with this reasoning.

Although in a somewhat intermittent fashion, our research group has been studying liquid mixtures for decades, using different points of view, and we have already dedicated several Ph. Theses on the subject. Therefore, one might then ask, what new knowledge can we put forward regarding the behavior of fluid mixtures? From our point of view, we believe that there is still no clear connection between intermolecular interactions and the macroscopic behavior of fluid mixtures, including aqueous solutions, and more specifically their behavior at high pressures. If we are unable to understand the behavior of liquid water, how we intend to understand the solutions! Of course, our limited understanding of hydrogen bonding has much to do with this situation. In fact, despite the interest in liquid mixtures has declined significantly, the interest in aqueous solutions has been maintained over the years, in accordance with its fundamental importance in biological systems and its many technological applications.⁵

In this PhD Thesis, on the basis of vibrational spectroscopy experiments, we aim to give a microscopic interpretation of the intermolecular interactions of water with other relatively simple molecules, and also to quantify these interactions in terms of the pressure variable. Throughout

this study, the variable pressure must always be understood as that at which the molecules are subjected within a solution, whether externally applied or resulting from intermolecular interactions, which can locally be positive or negative (Figure A.1). Our interpretation will rely on the concept of *local pressure*, also defined as *solvation pressure*, and we shall try to relate these pressures with the externally measurable macroscopic pressure, in the usual sense from Thermodynamics. Our goal is therefore to analyze to what extent a mixing effect is comparable or not, at a molecular level, to the hydrostatic pressure exerted on the molecules of a pure liquid.

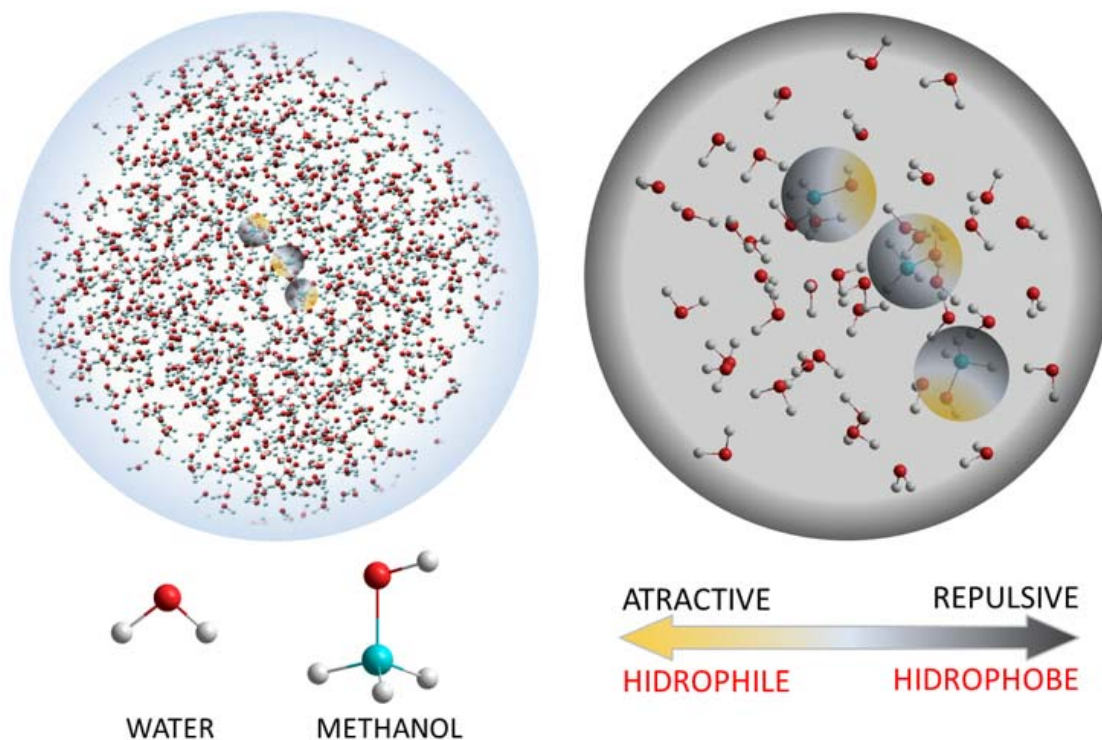


Figure A.1. Rendering of molecular interactions in an aqueous methanol solution. Each individual molecule of methanol experiences a simultaneous attraction (negative pressure) and repulsion (positive pressure) of the OH and CH₃ groups, respectively, depending on the nature of interaction with the surrounding water molecules.

The rapid growth experienced in the last two decades by Raman spectroscopy and high-pressure techniques makes it possible to address our challenge, since the theoretical bases remain essentially the same. In addition, some recent studies^{6,7,8} will help us to develop some models for relating spectroscopic results with the macroscopic behavior of the solutions. Within this context, concepts such as force constant, bond order and compressibility, hydrophobicity and hydrophilicity interplay and overlap, making it necessary to provide an appropriate framework to give an unified and coherent view of the problem.

We note that, although our interest is in relating the mixing effect with variable pressure, the experiments described in this PhD thesis have been mostly carried out under atmospheric conditions. Of course, a correct interpretation of our results requires having at hand vibrational spectroscopy experiments under pressure for the pure components. At the early stages of this work, our research group already performed high-pressure Raman studies for pure water and methanol, so we started our study by the mixture of both components (Chapter 3), to extend our study to more complex molecules, such as ethanol (Chapter 4) and ethylenediamine (Chapter 5). In the case of ethanol, previous high pressure studies existed in the literature, while for ethylenediamine high pressure results were absent, being necessary to perform Raman

spectroscopy experiments using anvil-based high pressure devices (described Chapter 2), in which our group has acquired considerable experience in the last two decades.

Finally, let us emphasize that the consequences of solvation pressure effects on the thermodynamic properties of the mixtures fall outside the scope of this work, although throughout the text we shall discuss some aspects of the behavior of aqueous solutions observed macroscopically.

B. SPECIFIC OBJECTIVES

As mentioned above, the overall objective of this thesis is to provide a microscopic interpretation of the intermolecular interactions of water with other relatively simple molecules, and to quantify these interactions in terms of the pressure variable. This raises the following specific objectives for our work:

- 1) To carry out a systematic study of the Raman spectra of aqueous solutions of associated systems (methanol, ethanol and ethylenediamine) over the whole composition range.
- 2) To correlate the observed Raman shifts with those obtained in pure liquids under hydrostatic pressure conditions, and to compare and to discuss the order of magnitude in pressure involved.
- 3) To assess the solvation pressure (both hydrophobic or hydrophilic, and to a local level) for each bond (or group of bonds) involved in the interaction with water molecules, which will be always considering as solvent.
- 4) To introduce the cohesive energy density (CED)^{9,10,11} approach for mixtures, and analyze the extent to which the cohesive pressure is or not equivalent to the solvation pressure as deduced from Raman spectroscopy experiments.
- 5) To analyze the behavior of the mode Grüneisen parameters in both pure liquids and mixtures and to check whether there clear correlation exists between cohesive, solvation and hydrostatic pressures with the vibrational contribution to pressure.
- 6) To compare the effect of a hydrostatic compression on the different contributions to the pressure (cohesion and vibrational) at a molecular level.
- 7) In summary, we shall try to clarify whether there is a direct correspondence between solvation phenomena and the total pressure of the system, and to evaluate the extent to which this pressure can be expressed as the algebraic sum of the different contributions (cohesion, vibrational and hydrostatic).

C. SUMMARY OF RESULTS

In Chapters 3 to 5, we had analyzed by Raman spectroscopy the behavior of the mixtures of methanol, ethanol and ethylenediamine with water in all range of concentration.

In the case of methanol with water, the most important Raman features are those appearing at $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ (Fermi resonance between the methyl bending overtones and the symmetric methyl stretch) and 1050 cm^{-1} (CO stretch), which have been used as a reference for evaluating the effect of hydrogen bonding on the methanol aqueous solutions. These bands exhibit frequency shifts due to changes in the intermolecular interactions. In this PhD Thesis, by comparing the experiments in aqueous mixtures of methanol with the Raman experiments under high pressure

available for both pure components, we had shown that the frequency changes are related to solvation effects, which modify the Raman spectrum of the neat solute in a similar way to tensile or compressive stresses.

The analysis of the methyl Fermi resonance in methanol have been used to evaluate the local solvation pressure exerted on the methyl groups by the surrounding water molecules, while the CO stretch gives an idea of the intensity of hydrogen bonding through the OH terminal groups of methanol. The pressure obtained at the methyl group was ~ 1.2 GPa, whereas the pressure at the CO gives us a negative pressure of 4 GPa. This pressure should only be taken as a relative measure of the interaction, i.e. the neat change in the effective compression/ stress acting on the CO bond. The most important conclusion from this comparison is that water hydration causes a stronger attractive effect on the CO bond length than the repulsive (hydrophobic) effect on the terminal methyl group. The addition of water to pure methanol clearly produces a rapid, small repulsion on methyl groups and a large attraction in the COH groups.

The same behaviour have been observed for the mixtures of ethanol - water, in which no appreciable differences have been found in the C-H bonds frequencies corresponding to $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2-$. Nevertheless, the pressure obtained in this system for both the hydrophilic and hydrophobic groups, was almost half of the methanol water system (~ 0.7 GPa at the C-H bonds, and ~ -2 GPa at the C-O bond).

For the ethylenediamine water system, and because no reference data are available at the literature, we had performance a previous study of the pure liquid at high pressure in a DAC. By relating these experiments with the obtained for the mixture, we had found that the pressure at the C-H bond of the CH_2-CH_2- group was more than twice as the observed pressure in the methanol water system. In regard to $-\text{NH}_2$, the results have been surprising, showing a unexpected hydrophobic behavior, that is, the hydrogen bonding is not favourable with the water, but with itself both intermolecular and intramolecular. This behaviour could explain the transition from *trans* conformation of pure EDA to *gauche conformation* when water is added at high proportion ($X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.7$).

In Chapter 6 we have collected and compared, in a unified way, the results obtained in Chapters 3 to 5, which has shown the versatility of Raman spectroscopy as a technique to study at a molecular level the pressure behaviour of the aqueous solutions studied in this PhD thesis.

First, we have checked to what extent it is possible to perform a microscopic interpretation in terms of the variable pressure on the molecular interactions that occur between the water and the different molecules after the mixing process. The internal pressure (P_{SOLV}) may be positive or negative at the molecular level depending on the hydrophobic or hydrophilic nature of the atoms or groups of atoms involved in the interaction with the water.

We have also assessed the possible connection between the molecular interactions with the macroscopic behaviour of aqueous mixtures of liquids through the so-called CED approach, which involves thermodynamic variables. We have introduced the cohesion pressure concept (P_{CED}), and compared their values with those obtained for P_{SOLV} in Chapters 3-5 in order to analyse to what extent they are or not related.

We have analysed the magnitude and variation of mode Grüneisen parameters and have discussed to what extent, when a system is at a given pressure, these are relate or not to the averaged local pressure:

Finally, at the end of Chapter 6 we have compared the behaviour of the methanol-water mixture at high pressures in order to check whether the effect of an external compression (hydrostatic pressure) is comparable to P_{CED} at a molecular level.

D. CONCLUSIONS

The following summarizes the most important conclusions of this PhD thesis.

As mentioned in Chapter 1, our aim was to give a microscopic interpretation of the intermolecular interactions of water with other relatively simple molecules, and to quantify these interactions in terms of the pressure variable. For consistency, to draw conclusions we shall follow the same scheme used in the Specific Objectives of the PhD Thesis.

1) We performed a systematic study of the Raman spectra of aqueous solutions of methanol, ethanol and ethylene over the whole composition range.

For the methanol-water, the different behavior of the bands analyzed are interpreted as follows: 1) For ($X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.22$) addition of water causes a compression in the methyl group and an hydrophobic effect, due to the reorganization of the carboxyl group, 2) For $0.22 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.80$ methyl group shows a continuous decrease in the CH bondlength, whereas both the CO and the OH bondlength increase, due to the large hydrophilic effect caused by strengthening of hydrogen bonding between water and methanol, 3) In the $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.8$ regime, the distances CH and CO bonds seem not to be affected. Note that this interpretation is in line, not only with the Raman data, but also with neutron diffraction experiments and molecular dynamics simulations.

For the ethanol-water mixture: 1) There is a compression in the bond length of both -CH₂ and -CH₃ groups between $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4-0.5$, caused by the addition of water, 2) For $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0$. a continuous increase in CO bondlength is driven by hydrogen bonding effects, because the pressure strengthens the hydrogen bonds, resulting in a large hydrophilic effect, 3) Methylene and CO bond distances seem to be affected in the to $0.15 > X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.85$ range.

For the mixture ethylenediamine-water mixture, both CH bonds as NH exhibit similar hydrophobic effects. All bondlength decrease with water addition, although the effect is more pronounced in the case of CH bonds than for NH. However, the composition range where such effects take place are different, the first starting at mole fractions about 0.3, while the second is significant only at much higher water content ($X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.7$). These results are consistent with a *trans-cis* conformation change in the ethylenediamine molecule in aqueous solution, and it has been proved through the values of P_{SOLV} as a function of the composition.

2) In this thesis it has been shown that, as long as you have high-pressure results for a given pure liquid, it is possible to quantify and compare the pressure at a local molecular level through a Raman spectroscopy analysis. Comparing the frequency shifts assigned to methyl and methylene groups to those obtained in experiments of the pure liquids under pressure, we were able to quantify both hydrophobic and hydrophilic effects in terms of P_{SOLV} as a function of the composition.

3) Our results show that, for the three systems studied, P_{SOLV} varies very slightly at low water content ($X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.3$) and then increase monotonically to reach different maximum values, which correspond to those which would be submitted one single molecule in water, something like a solvation pressure at infinite dilution. In all cases is that the addition of small amounts of water to the pure liquids seems to have a large effect on the corresponding molecules of the liquid, and therefore no changes in the structure of these liquids associated is expected. We have also confirmed the shift to lower frequencies of the CO tension band in alcohols with increasing water content. This behavior contrasts with that observed for the methyl and methylene groups, and is associated with the weakening of the O bond as the proportion of water increases. The P_{SOLV} negative values obtained reveals the attractive interaction at which the CO bond is subjected in both methanol and ethanol molecules by hydrogen bonding interactions. In all cases the hydrophilic effect is much more pronounced than the hydrophobic one.

4) For the methanol-water mixture and for the methyl group in particular, a perfect correlation between P_{CED} and P_{SOLV} does exist, which means that for methanol the P_{CED} induced by water acts as the internal pressure on the methyl group. The ethanol-water mixtures show a very different behavior as compared to the methanol-water ones, since in this case there is only correlation between both solvation pressures in the ethanol-rich mixtures. In the ethylenediamine-water system, the correlation is nearly perfect for NH, whereas it is virtually nonexistent for CH bonds, which means to say that the P_{CED} of water is exerted primarily on the amino group ($-\text{NH}_2$), that somehow seems to protect the central methylene groups. However, when we detract from P_{SOLV} the maximum estimated P_{CED} for amino group, the correlation between both solvation pressures is recovered, exactly from the concentration at which *trans-cis* conformational change takes place in ethylenediamine. This seems to corroborate that total repulsion over the methyl groups in the *cis* conformation of ethylenediamine comes from the joint repulsion of water and the amino groups.

5) A detailed analysis of the slopes of the vibration frequencies with pressure confirms that there is good agreement between the values for different groups of atoms which involve the same type of bonding. For instance, it is observed that such slopes have values close to 3 in both methylene and methyl groups, which means that mode Grüneisen parameters should be similar in molecules also similar. We found that the compressibility of a given bond largely depends on the its specific nature, so that its response to compression, irrespective of whether it is external (hydrostatic) or internal (solvation) can be transferred between molecules.

6) The behavior of the methanol-water mixture at high pressure under hydrostatic conditions (P_{H}) is identical to that observed in our experiments as a function of P_{SOLV} and quite different from that observed in the pure liquid, so we conclude that the equivalence between P_{H} and P_{SOLV} only occurs when methanol molecules are in similar molecular environments.

E. REFERENCES

- ¹ Gubbins K. E., *Equations of State-New Theories*, Fluid Phase Equilibria **13**, 35 (1983).
- ² Allen M.P., Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York (1987).
- ³ Economou I. G., Donohue M. D., Chemical, Quasi-Chemical and Perturbation Theories for Associating Fluid, *AIChE Journal* **37**, 1875 (1991).
- ⁴ Economou I. G., Tsonopoulos C., Associating Models and Mixing rules in Equation of State for Water/Hydrocarbon Mixtures, *Chem. Eng. Sci.* **52**, 511 (1997).
- ⁵ Chalikian T. V. Volumetric properties of proteins, *Ann. Rev. Biophys. Biomolec. Struct.* **32**, 207 (2003).
- ⁶ Van Uden N. W. A., Hubel H., Faux D. A., Dunstan D. J., Royer C. A., Negative effective pressures in liquid mixtures, *High Press. Res.* **23**, 205 (2003).
- ⁷ Lazaridis T., Solvent Size vs Cohesive Energy as the Origin of Hydrophobicity, *Acc. Chem. Res.* **34**, 931 (2001).
- ⁸ Wood J. R., Zhao Q., Frogley M. D., Meurs E. R., Prins A. D., Peijs T., Dunstan D. J., Wagner H. D., Carbon nanotubes: From molecular to macroscopic sensors, *Phys. Rev. B* **62**, 7571 (2000).
- ⁹ Hildebrand J. H., Scott R. L., *The Solubility of Non-electrolytes*, 3rd ed., Reinhold, Nueva York (1950).
- ¹⁰ Dixit S., Poon W. C. K., Crain J. Hydration of methanol in aqueous solutions: A Raman spectroscopic study. *J. Phys.: Condens. Matter.* **44**, L323 (2000).
- ¹¹ Van Uden N. W. A., Hubel H., Faux D. A., Tanczos A.C., Howlin B., Dunstan D.J. Solvation pressure as real pressure: I. Ethanol and starch under negative pressure. *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, 1577. (2003).

