



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Determinación experimental de la constante de dimerización del ácido cetopínico en un medio moderadamente polar mediante espectroscopía FTIR.

Alumno: Guillermo Cruz Quesada

Julio de 2016



Universidad de Jaén
Facultad de ciencias experimentales

Grado en Química
Trabajo Fin de Grado

Determinación experimental de la constante de dimerización del ácido cetopínico en un medio moderadamente polar mediante espectroscopía FTIR.

Fdo. Guillermo Cruz Quesada, Jaén 2016.

INDICE

ABSTRACT	5
1. INTRODUCCIÓN	6
2. OBJETIVOS	7
3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	8
3.1. Introducción a la espectroscopía.	8
3.1.1. Radiación electromagnética.	8
3.1.2. Transición de energía.	10
3.1.3. Clasificación de la espectroscopía.	12
3.2. Espectroscopía vibracional. Modelo del oscilador armónico y anarmónico.	12
3.3. Espectroscopía infrarroja.	14
3.3.1. Introducción espectroscopía infrarroja.	14
3.3.2. Modos normales de vibración.	15
3.3.3. Regiones del IR.	17
3.3.4. Aplicación a sistemas enlazados.	17
4. ENLACES DE HIDRÓGENO	19
4.1. Justificación	19
5. ÁCIDO CETOPÍNICO	20
5.1. Descripción de molécula.	20
5.2. Motivo de selección	22
5.3. Determinación de constante de dimerización	23
5.3.1. Explicación constante de dimerización.	23
5.3.2. Determinación de la constante.	24
6. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	25
6.1. Procedimiento experimental	25
6.1.1. Preparación de disoluciones.	25
6.1.2. Obtención de espectros.	26
6.1.3. Tratamiento de espectros con Opus.	27
6.2. Dispositivos experimentales del FT-IR	28
6.2.1. Fuente de luz.	28
6.2.2. Láser He-Ne de referencia.	28

6.2.3. Interferómetro de Michelson.	28
6.2.4. Transformada de Fourier.	29
6.2.5. Detector.	29
6.2.6. Materiales.	30
6.2.7. Ventajas y desventajas del FTIR.	31
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
7.1. Procedimiento experimental	31
7.2. Registro de espectros	32
7.3. Cálculo de la constante	35
8. CONCLUSIONES	38
9. BIBLIOGRAFÍA	40

ABSTRACT

This project deals with self-association process of a carboxylic acid, specifically chiral semi-rigid molecule called (+)-S-Ketopinic acid, prone to dimerization by hydrogen-bonding.

Thus, this study is focused in determining experimentally the dimerization constant of the dimerization process in a moderately polar solvent such as acetonitrile. For this task, a previously reported methodology based on: (i) the differential IR absorbance of the C=O stretching vibrational band of the monomeric form of the species and (ii) the red-shifting that this bands suffers as a consequence of hydrogen-bonding, has been implemented.

Finally it has been possible to determine the dimerization constant experimentally $K = 0,167$ value which is fairly close to the one reported in the bibliography (0.194).

This value has been used to determine the fraction of concomitant monomeric and dimeric species, which allowed justification of the trends observed in the IR spectra of the sample: in a mildly polar solvent the monomeric form dominates although the fraction of dimers steadily increases with the analytic concentration of the solutions to reach ca. 0.12 in a 1M solution.

1. INTRODUCCIÓN

Los enlaces de hidrogeno son interacciones relevantes ya que están presentes en muchos procesos químicos y biológicos importantes, La definición de la IUPAC dice:

“El enlace de hidrogeno es una forma de asociación entre un átomo electronegativo y uno de hidrógeno unido a otro átomo relativamente electronegativo, se considera una interacción electrostática potenciada por el pequeño tamaño del hidrógeno que permite la proximidad de los dipolos o cargas que interactúan” [1].

Los enlaces de hidrogeno también tienen un importante papel en la formación de estructuras cristalinas que pueden verse modificadas por distintos factores siendo el más influyente de estos el disolvente el cual influye tanto térmica como cinéticamente en el proceso de cristalización.

Los ácidos carboxílicos pueden presentar este tipo de enlaces formando dímeros o estructuras de mayor orden (trímeros, tetrameros y etc...) los cuales aparecen en estado líquido, gaseoso y especialmente en sólidos [2].

Como es bien sabido, las técnicas de espectroscopía vibracional (entre las más conocidas el IR y el Raman) son ampliamente utilizadas en la actualidad en estudios enfocados en análisis conformacional de multitud de sistemas químicos de diversa índole. Destacan los sistemas de interés biológico, en cuya estructura, los enlaces de hidrogeno juegan, en ocasiones, un papel determinante.

Sin embargo la capacidad de formar agregados oligoméricos por enlace de hidrógeno de una determinada sustancia afectara a sus propiedades espectroscópicas y, específicamente al perfil observado en su espectro vibracional, que no podrá atribuirse exclusivamente a la presencia de unidades monoméricas de la especie [3]. En disolución pueden llegar a coexistir las especies monoméricas y oligoméricas en distintas proporciones, que dependerán de la concentración de la disolución, la temperatura y la naturaleza química del disolvente en sí.

En este trabajo se ha observado la dependencia con la concentración de la intensidad de una serie de bandas vibracionales características de una especie seleccionada como modelo (un ácido carboxílico) que forma dímeros por enlace de hidrogeno en disolución. Concretamente, las bandas seleccionadas han sido las tensiones del grupo carbonilo de las especies monoméricas y diméricas. Se ha hecho uso de una metodología anteriormente descrita en la literatura [4], pero parcialmente modificada, para determinar la constante de dimerización de la especie, la cual permitirá, en última instancia, conocer para

una concentración determinada ,que fracción de la especie se encuentra en forma de monómeros y de los mencionados dímeros por enlace de hidrógeno.

Este tipo de metodología puede resultar de capital importancia en estudios que impliquen el registro e interpretación del espectro vibracional de compuestos químicos que presenten grupos funcionales susceptibles de establecer enlaces de hidrogeno en disolución.

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar la constante de dimerización del ácido (+)-S-cetopínico en disolución de acetonitrilo mediante espectroscopía Infrarroja (IR).

Determinar las fracciones relativas de especies monoméricas y especies enlazadas mediante enlaces de hidrógeno (dímeros) presentes y la dependencia de estos valores con la concentración de partida de la especie.

Objetivos parciales

Documentar los antecedentes bibliográficos y las fuentes comerciales de la muestra.

Manipular adecuadamente y preparar disoluciones de ácido (+)-S-cetopínico en acetonitrilo deuterado a las siguientes concentraciones: 125mM, 250mM, 500mM, 750mM, 1M y 1,5M.

Optimizar las condiciones experimentales para el registro de los espectros IR de dichas disoluciones y registrar, manipular e interpretar correctamente los espectros obtenidos.

3. ESPECTROSCOPÍA VIBRACIONAL

3.1. Introducción a la espectroscopía

La espectroscopía es la rama de la ciencia que se encarga del estudio de la absorción, emisión y dispersión de la radiación electromagnética por los átomos o moléculas y por tanto, se puede decir que es la parte de la ciencia encargada de estudiar las interacciones de la radiación electromagnética con la materia [5].

Cuando se producen los procesos de absorción o emisión de energía se genera el espectro, el cual es una interpretación gráfica que informa de la intensidad de la absorción (o emisión) producida en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética absorbida (o emitida en caso de emisión). Estos espectros pueden dar información sobre la estructura de la muestra así como otras propiedades ya que estas absorciones o emisiones están relacionadas con las transiciones cuánticas del átomo o molécula.

Por tanto la espectroscopía tiene principalmente los siguientes fines:

- ✓ Determinación de la presencia de sustancias en una determinada muestra y cuantificación de las cantidades de la misma en ella, a partir de las intensidades espectrales registradas.
- ✓ Determinación estructural de especies moleculares de acuerdo con las frecuencias (o números de onda) de los grupos funcionales presentes en ellas y sus intensidades.
- ✓ Otras aplicaciones como, por ejemplo, estudios de la cinética de ciertas reacciones químicas.

3.1.1. Radiación electromagnética

Los espectros de las sustancias químicas son fruto de la interacción de la radiación electromagnética, cuya naturaleza tuvo una primera interpretación clásica básicamente correcta por parte del físico escocés James Clerk Maxwell en 1865, con la materia; sin embargo, la interpretación de la naturaleza de las citadas interacciones sólo encontraron una base correcta a partir de las teorías cuánticas, cuyo germen inicial fue dado por el físico alemán Max Karl Ernest Ludwig Planck en 1900, para tratar de explicar los hechos conocidos acerca de la radiación del cuerpo negro.

Según la teoría clásica de Maxwell la radiación electromagnética está formada por la combinación de dos campos, uno eléctrico y otro magnético, que se propagan juntos de forma perpendicular uno al otro, a través del espacio oscilando sobre un plano y en ángulos rectos a este. Estos campos siempre

están en fase y se propagan como una onda sinusoidal, además independientemente de la región del espectro electromagnético de la que se trate, todas las radiaciones van a la misma velocidad en el vacío siendo ese valor la velocidad de la luz $C=2,997925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

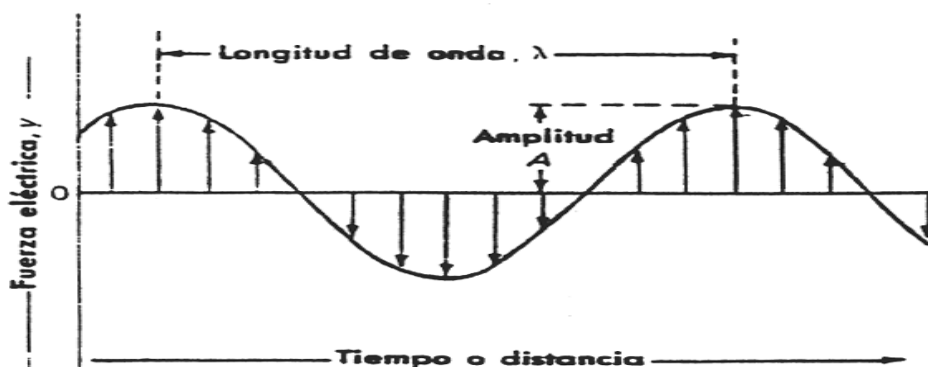


Figura .3.1.1. Radiación electromagnética [6].

Como se observa en la imagen la onda viene caracterizada por dos parámetros o propiedades: una es su longitud de onda λ (m), que por definición es la distancia recorrida por la onda hasta reproducir una oscilación completa, y la otra propiedad asociada a las ondas es su frecuencia ν (s^{-1}) que se define como el número de ciclos u oscilaciones completas por segundo.

La velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas es el producto de la longitud de onda y la frecuencia.

$$C = \lambda \nu \quad (1)$$

Durante el siglo XIX se observó que una serie de experimentos no cumplían las predicciones clásicas ya que estas postulaban que la radiación interactuaba con la materia de forma continua y los resultados lo desmentían. Albert Einstein, siguiendo las ideas de los “cuantos” de Planck (en su interpretación de la naturaleza de la radiación del cuerpo negro, como más arriba se ha indicado) y en orden a tratar de explicar el fenómeno del denominado “efecto fotoeléctrico”, planteó en 1905 que la radiación electromagnética en si misma podía ser considerada como compuesta por paquetes o “cuantos” de energía, a los que denominó como “fotones. La energía “E” de dichos “fotones”, de acuerdo con Einstein, vendría así dada por la ecuación de Planck:

$$E = h \nu \quad (2)$$

donde h es la denominada constante de Planck ($h= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$) y ν se corresponde con la frecuencia clásica.

3.1.2. Transición de energía

Las transiciones entre niveles energéticos que dan lugar a los espectros, incluidos los de vibración asociados con la espectroscopía infrarroja, son representados en términos valores de la energía discretos, es decir cuantizados (E_0, E_1, E_2 , etc...), de manera que las moléculas (o átomos, en el caso de los espectros atómicos electrónicos) se distribuyen entre estos niveles de energía. Cuando una molécula interacciona con la radiación, se absorbe o emite un cuanto de energía [7]. Los cuantos equivalen a la diferencia de la energía de los niveles entre los que ocurren estos procesos de cambio o transiciones, siendo, por tanto:

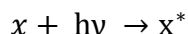
$$E_1 - E_0 = \Delta E = E_0 - E_1 \quad (3) \quad \text{donde } \Delta E = h\nu.$$

Es decir la frecuencia de emisión o absorción para la transición $E_1 - E_0$ Será:

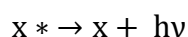
$$\nu = (E_1 - E_0)/h \quad (4)$$

donde los 3 procesos relacionados con la ecuación (4) son [8]:

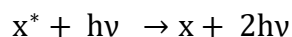
1. Absorción inducida: en esta interacción una molécula o átomo que denominaremos x absorbe un cuanto de radiación pasando al estado excitado x^* .



2. Emisión espontanea: es la inversa de la anterior, es decir la molécula en el estado x^* se desexcita emitiendo un cuanto de energía.



3. Emisión inducida o estimulada: se requiere un cuanto de energía para producir la transición desde el estado excitado x^* al fundamental x emitiendo un segundo fotón de igual energía que el primero.



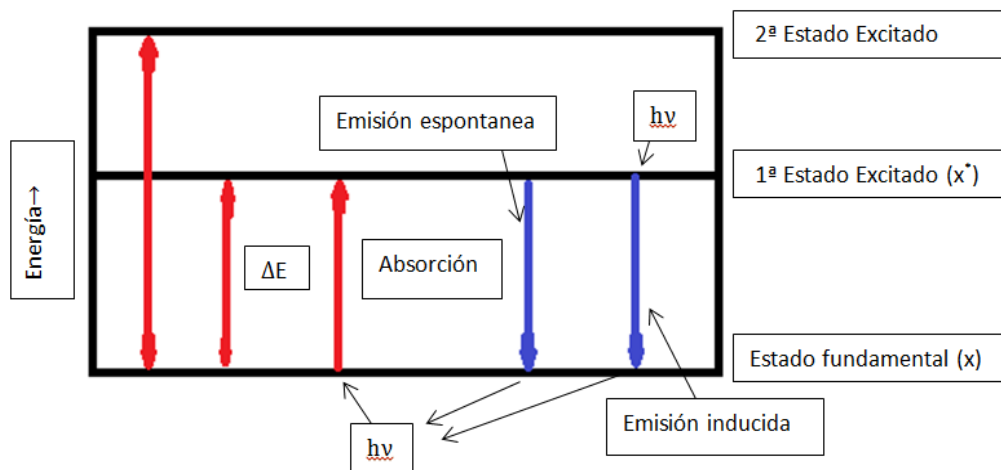


Figura 3.1.2. Transiciones energéticas.

Dependiendo de la longitud de onda a la que los átomos o moléculas absorben o emiten se podrá decir que dicha radiación electromagnética pertenece a una determinada región del espectro electromagnético.

La longitud de onda asociada a una determinada radiación absorbida o emitida se expresa por la relación de las ecuaciones (1), (2) y (3):

$$\Delta E = E_0 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (4)$$

Las distintas regiones del espectro electromagnético son las siguientes:

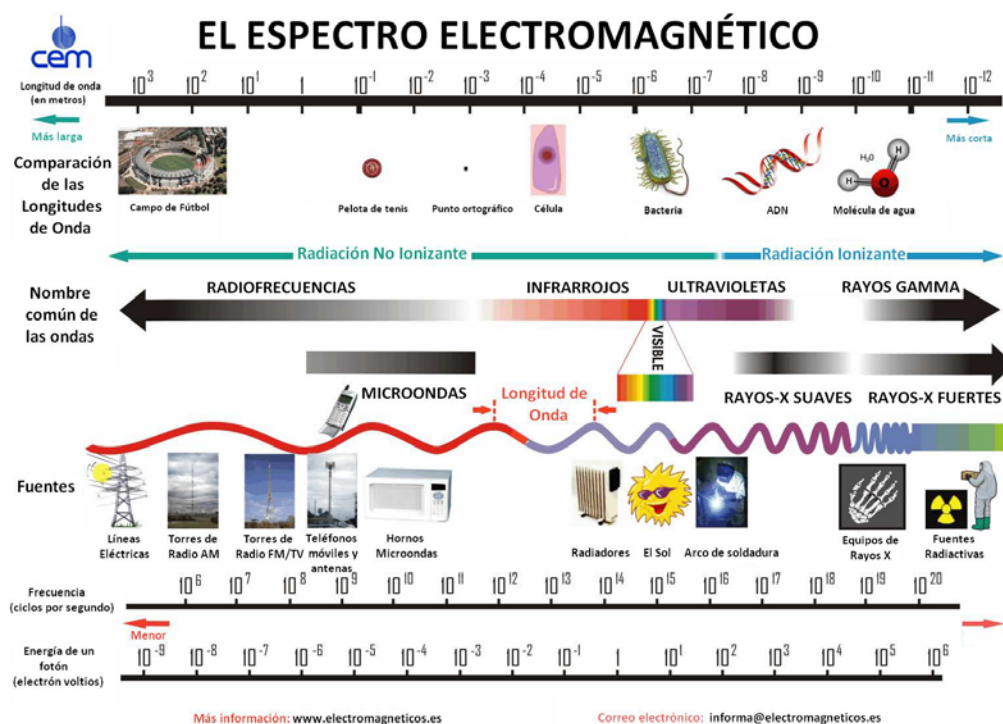


Figura 3.1.3. Espectro electromagnético [9].

3.1.3. Clasificación de la espectroscopia

Los métodos espectroscópicos se resumen en la siguiente tabla [10]:

Tipo de Radiación	Rango de λ	Tipo de transición	Tipo de espectroscopía
Rayos γ	$10^{-12} - 10^{-16}$ m	Nuclear	Espectroscopía de emisión gamma
Rayos X	1nm – 1pm	Electrones internos	Fluorescencia de rayos x
Luz UV y visible	UV :400 – 1nm Visible: 700 -400nm	Electrones externos	Espectroscopía UV-visible Fluorescencia y fosforescencia Dicroísmo circular electrónico (ECD)
Luz infrarroja	2,5 μ m – 700nm	Vibraciones	Espectroscopía vibracional
Microondas	1mm – 2,5 μ m	Rotación	Espectroscopía rotacional Dicroismo circular vibracional (VCD) Espectroscopía Raman
Radiofrecuencias	$10^8 - 1$ m	Cambios de spin nucleares	Resonancia magnética nuclear

Tabla 3.1.1 Clasificación de los tipos de espectroscopia según rango de longitud de onda.

3.2. Espectroscopía vibracional. Modelo del oscilador armónico y anarmónico

El movimiento vibracional de una molécula puede estudiarse usando el modelo más simple que es el del oscilador armónico.

Considérese un sistema armónico, esto es: el movimiento de una masa “m” unida a un resorte sin masa que se mueve de forma unidimensional alrededor de un punto de equilibrio “x”

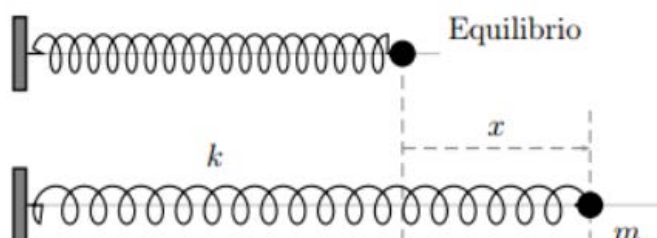


Figura 3.2.1. Masa unida a resorte de constante k [11].

A este sistema se le aplica la ley de Hooke

$$F = -k.x \quad , k > 0.$$

La cual expresa que hay una fuerza que se opone al movimiento y cuya intensidad es proporcional al mismo, siendo k la constante elástica.

Si adaptamos este modelo a un sistema de dos átomos unidos por un enlace que se asimila al muelle acortándose y estirándose desde su posición de equilibrio.

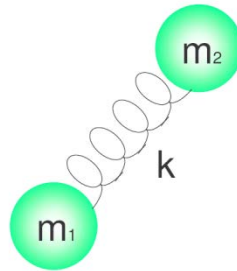


Figura 3.2.2. Masas unidas mediante resorte sin masa [12].

En dicho sistema se cumple la ley de Hooke y además se cumple:

$$X(t) = A \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)$$

A es la amplitud de vibración la fase y Siendo la frecuencia angular, $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ y

$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ siendo esta la masa reducida.

Donde resolviendo el sistema para $x(0)$ se tendrá que $X=A$ y por lo tanto la energía del oscilador será $E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 = \frac{1}{2} \cdot k \cdot A^2 = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu$ y la frecuencia de vibración es $\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. [13].

No obstante el punto de vista clásico no se adapta correctamente a las vibraciones moleculares ya que no considera la cuantización de la energía dando lugar al uso del modelo anarmónico para explicar las vibraciones, tras resolver la ecuación de Schrödinger vibracional obtenemos que la energía es:

$$E = h \cdot \nu \cdot (n + \frac{1}{2}) [14]$$

En la cual n es el número cuántico vibracional, n puede tomar valores enteros y se debe destacar que para $n = 0$ la energía no es nula sino que es el nivel de energía mínimo. Las reglas de selección de este modelo dicen que las transiciones deben cumplir $\Delta n = 0, \pm 1$ (aumentando en un número en caso de absorción y disminuyendo en emisión). De esta forma se postula que la estructura vibracional de cada molécula se describe en niveles de energía discretos propios y únicos de cada molécula.

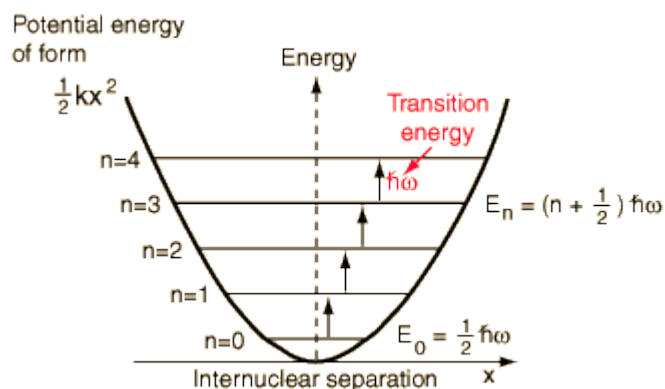


Figura 3.2.3. Niveles de energía vibracional según oscilador armónico cuántico [15].

Al tener cada molécula unos determinados niveles vibracionales propios se deduce que la interacción de la radiación electromagnética (perteneciente al rango de las vibraciones) será distinta a cualquier otra molécula y como resultado dará un espectro que solo se podrá relacionar con esta molécula.

3.3. Espectroscopía infrarroja

3.3.1. Introducción a la espectroscopía infrarroja.

Las espectroscopía infrarroja (llamada así por que trabaja la parte IR del espectro electromagnético) es la una de las técnicas analíticas más importantes hoy día ya que presenta la ventaja sobre otras de que casi todas las muestras pueden ser medidas sin importar el estado de la materia en el que se encuentren, esto es, pueden hacerse registros de muestras tanto en fase sólida como gas pasando por la líquida (incluyendo disoluciones) [16].

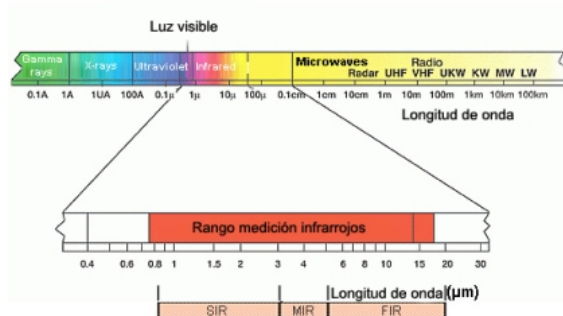


Figura.3.3.1. Radiación infrarroja en el espectro electromagnético [17].

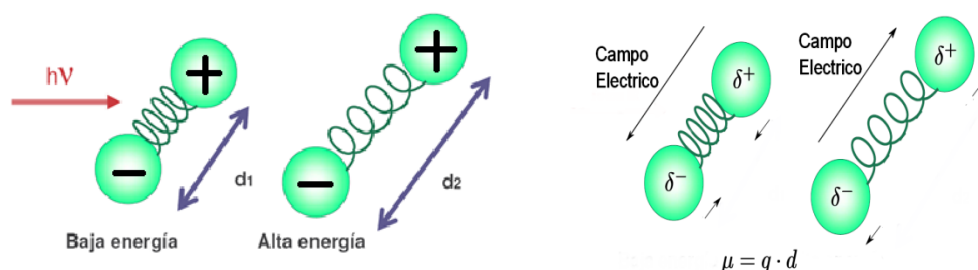
Con esta técnica pueden determinarse propiedades relacionadas con las vibraciones moleculares, las cuales se producen debido al movimiento simultáneo de parte o la totalidad de los átomos que componen una molécula alrededor de sus posiciones de equilibrio. Este movimiento se debe a la deformación de los enlaces de dichos átomos modificando su distancia y los

ángulos relativos, estos movimientos se producen en fase es decir a la misma energía y por tanto descritos por la misma frecuencia.

El espectro infrarrojo de absorción de una determinada molécula es la representación de la variación de intensidad absorbida (o transmitida) después de que un haz de luz que contiene todas las longitudes de onda en el rango de estudio (IR cercano, IR medio o IR lejano) atraviese la muestra que contiene la molécula de interés. En el espectro obtenido aparecerán una serie de bandas (o picos) de absorción a determinadas frecuencias que se corresponderán con aquellas frecuencias de transición vibracional que dan las vibraciones características de la molécula [18]. La intensidad de dichas bandas dependen de la cantidad de moléculas de interés se encuentren en la muestra, esta propiedad nos permitirá realizar análisis cuantitativos de la muestra a partir de la identificación cualitativa de las bandas.

3.3.2. Modos normales de vibración

Para que una determinada molécula muestre absorción en la zona infrarroja del espectro electromagnético debe padecer un cambio en su momento dipolar (no es necesario un dipolo permanente). Esto es conocido como la “regla de selección” de la espectroscopía infrarroja, que determina que una determinada molécula sea activa en el IR. Cuanto mayor sea este cambio del momento dipolar (μ) más intensa será la banda de absorción.



Figuras.3.3.2. y 3.3.3. Cambio de momento dipolar [19 y 20].

El momento dipolar cambia cuando la molécula absorbe la radiación infrarroja produciendo un alargamiento y contracción de los enlaces. Según esta explicación se deduce que aquellas moléculas que presentan actividad en la región infrarroja son aquellas que presentan átomos diferentes (heteroatómicas) ya que la diferencia de electronegatividad crea el momento dipolar, en cambio las moléculas homoatómicas serán inactivas en el infrarrojo al no presentar momento dipolar.

El cambio de momento dipolar está asociado con las vibraciones y rotaciones. Para explicarlo, tomemos como modelo una molécula diatómica considerada como un conjunto de masas unidas por un enlace con propiedades elásticas.

Esta molécula diatómica presenta 3 grados de libertad traslacional y 2 rotacionales. Los átomos en la molécula también pueden moverse produciendo una variación en las longitudes de enlace produciendo los conocidos movimientos de stretching (tensión) y bending (deformación). Para una molécula diatómica solo se da el movimiento de stretching (compresión y estiramiento del enlace) siendo este por lo tanto un grado de libertad vibracional. Por tanto el balance total para una molécula lineal diatómica será de 6 grados de libertad.

En el caso de moléculas lineales poliatómicas (N átomos) tendremos 3N grados de libertad, pero si nos centramos en grados de libertad vibracional seria de 3N -5 para moléculas lineales y 3N-6 para moléculas no lineales. Esta diferencia de un grado menos en las no lineales (angulares) se debe a que estas moléculas presentarían 2 grados de libertad rotacional y no 3 debido a que una rotación alrededor del eje que atraviesa la molécula no daría un cambio en energía [21].

Tipos de grado de libertad	Lineal	No-lineal
Translacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	3N-5	3N-6
Total	3N	3N

Tabla 3.3.1. Grados de libertad para moléculas poliatómicas.

Las vibraciones pueden producir tanto un cambio en la longitud de enlace como en su Angulo, algunos modos normales pueden producir cambios en los enlaces en fase (movimiento simétrico) o en desfase (movimiento asimétrico). El ejemplo para sistema lineal es el CO₂ y para angular el H₂O.

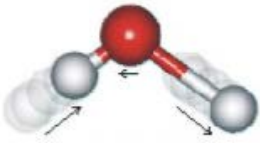
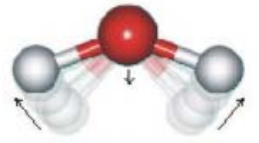
		
Estiramiento simétrico	Estiramiento asimétrico	Flexión
$\nu = 1.097 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1}$	$\nu = 1.127 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1}$	$\nu = 4.785 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$
$\tilde{\nu} = 3657 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu} = 3756 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$

Figura.3.3.4. Modos normales de vibración del agua [22].

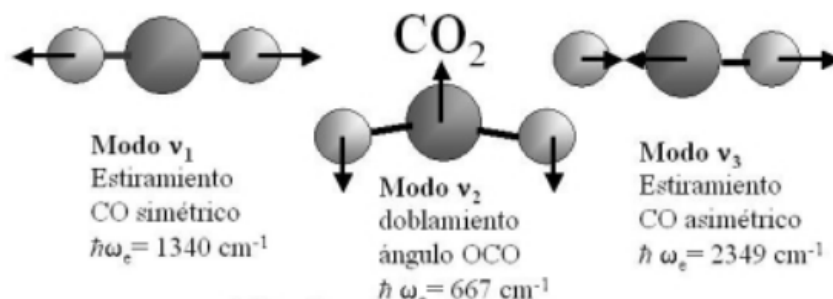


Figura .3.3.5.Modos normales de vibración de CO_2 [23].

3.3.3. Regiones del IR

Regiones	Rango espectral (cm^{-1})	Información
IR lejano	400-33	-Vibración de moléculas con átomos pesados. -Vibración de esqueleto molecular. -Vibración de redes cristalinas.
IR medio	4000-400	-Útil para análisis de moléculas orgánicas
IR cercano	12820-4000	-sobretonos, son útiles para análisis cuantitativos.

Tabla 3.3.2.Regiones del IR [24].

3.3.4. Aplicación a sistemas enlazados

En espectroscopía infrarroja la frecuencia de vibración de cada especie tiende a un determinado valor (frecuencias de grupo), por ejemplo la frecuencia de vibración de stretching de un determinado enlace X-H suele estar comprendido en el rango de $(4000-2500\text{cm}^{-1})$ donde las frecuencias de vibración fundamentales en esta zona son las de O-H, N-H y C-H.

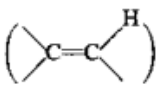
Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencias, cm^{-1}	Intensidad
C—H	Alcanos	2.850-2.970 1.340-1.470	Fuerte Fuerte
C—H	Alquenos 	3.010-3.095 675-995	Media Fuerte
C—H	Alquinos ($\text{—C}\equiv\text{C—H}$)	330	Fuerte
C—H	Anillos aromáticos	3.010-3.100 690-900	Media Fuerte
O—H	Alcoholes y fenoles (monómeros)	3.590-3.650	Variable
	Alcoholes y fenoles (unidos por puentes de hidrógeno)	3.200-3.600	Variable, a veces ancha
	Ácidos carboxílicos (monómeros)	3.500-3.650	Media
	Ácidos carboxílicos (unidos por puentes de hidrógeno)	2.500-2.700	Ancha
N—H	Aminas, amidas	3.300-3.500	Media
C=C	Alquenos	1.610-1.680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1.500-1.600	Variable
C≡C	Alquinos	2.100-2.260	Variable
C—N	Aminas, amidas	1.180-1.360	Fuerte
C≡N	Nitrilos	2.210-2.280	Fuerte
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1.050-1.300	Fuerte
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1.690-1.760	Fuerte
NO ₂	Nitroderivados	1.500-1.570 1.300-1.370	Fuerte Fuerte

Tabla 3.3.3. Frecuencias de grupos [25].

Cuando por ejemplo se detecta que la frecuencia de stretching del enlace O-H presenta un valor diferente a su frecuencia de grupo puede ser debido a que dicho enlace se ha modificado por la presencia de una interacción entre un hidrogeno unido a otro átomo con el oxígeno del O-H.

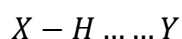
Una de las bandas mejor caracterizadas en espectroscopía infrarroja es la banda de stretching de C=O ($1830\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) siendo esta la más fácil de reconocer de los espectros infrarrojos debido a su gran intensidad, por lo tanto es muy fácil detectar cuando se ha producido un cambio en su frecuencia de vibración al establecer este un enlace de hidrogeno con otra molécula [26].

4. ENLACES DE HIDRÓGENO

4.1. Justificación

El estudio de los enlaces de hidrógenos es un área multidisciplinar donde se ven involucradas ciencias como la física, química y biología. Numerosas publicaciones, artículos y libros se han ido publicando a lo largo de los últimos 60 años. El principal motivo del estudio de los enlaces de hidrogeno es debido a su importante papel en la interpretación estructural y en la función de moléculas biológicas como por ejemplo el estudio de las estructuras laminares y en hélice de las proteínas así como el emparejamiento de bases de ADN [27].

Como se expuso en la citación de la IUPAC en el capítulo de la Introducción, el enlace de Hidrógeno se trata de una interacción atractiva no covalente entre una dador de protones (X-H) y un aceptor de protones Y en la misma u otra molécula diferente [28]:



-H se enlaza con átomos electronegativos como X = N, O, F...

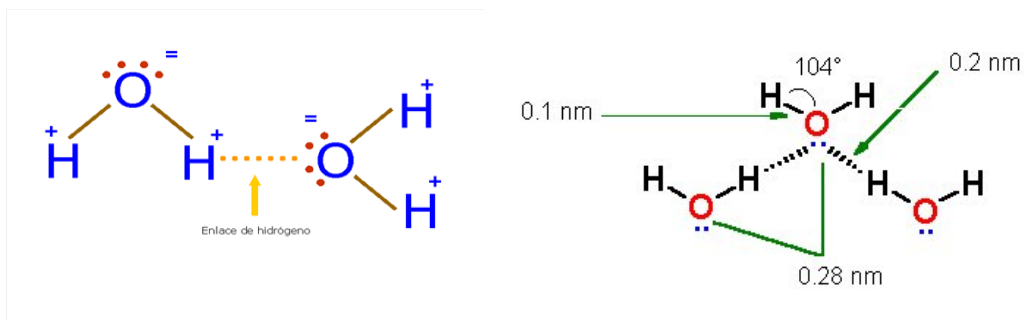
-Y es un aceptor que puede ser la misma molécula "X" u otra.

No obstante la IUPAC estableció una nueva definición para el enlace de hidrogeno ahora renombrado como puente de hidrogeno que lo define como:

"El enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o de un fragmento molecular X-H en el que X es más electronegativo que H, y un átomo o un grupo de átomos en la misma o diferente molécula, en la que hay pruebas de la formación de un enlace" [29].

Este cambio de definición es debido a que algunos estudios que usan datos de resonancia magnética nuclear, demuestran que se comparte algo de densidad electrónica entre los átomos que conforman el puente. En otras palabras esta interacción presenta cierta naturaleza covalente.

En cuanto a la geometría los enlaces de hidrogeno presentan preferencia por ángulos de 180° lo cual lo distingue de otras interacciones moleculares como las fuerzas de van der Waals. En algunos casos el grupo X aceptor presenta preferencia angular debido a la presencia de pares de electrones aislados.

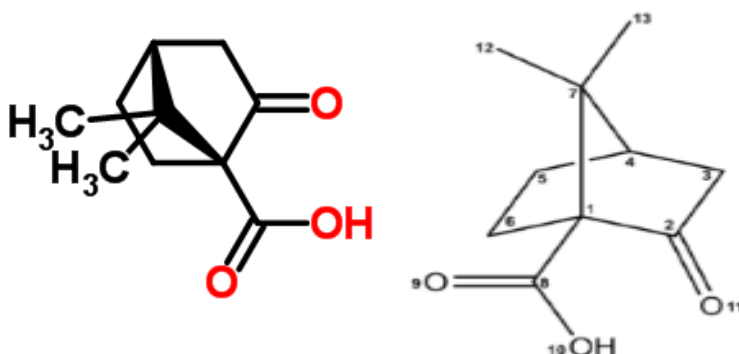


Figuras 4.1.1. Y 4.1.2. Enlaces de hidrogeno en moléculas de agua [30 y 31].

5. ÁCIDO CETOPÍNICO

5.1. Descripción de molécula

El ácido (+)-S- cetopínico o ácido (1S, 4R)-7,7-dimetil-2-oxobiciclo [2.2.1] heptano-1-carboxílico (CAS: 40724-67-2) es un ácido carboxílico semirrígido que presenta quiralidad en los carbonos 1 y 4 (1S, 4R) y es un sólido cristalino blanco a temperatura ambiente.



Figuras 5.1.1.y 5.1.2. Esquema molecular de ácido cetopínico y numeración.

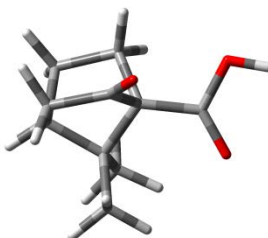


Figura 5.1.3. Estructura molecular de ácido cetopínico.

Otros Datos [32]:

-peso molecular: 182,22g/ml.

-punto de ebullición: $313 \pm 25^\circ\text{C}$ a $P = 760\text{Torr}$.

-punto de fusión: $157,5 \pm 19,7^\circ\text{C}$.

Los estudios de rayos x aplicados a este compuesto revelan que los grupos carboxílicos se encuentran apareados formando puentes de hidrógeno donde no hay participación del grupo ceto de las moléculas.

En la estructura cristalina, salvo por los átomos de oxígeno e hidrógeno del grupo carboxílico. La rigidez de la estructura bicíclica fija la posición de todos los átomos así como las distancias de enlace y ángulos [33].

Incluso en disolución, esta molécula presenta tendencia a formar enlaces intermoleculares dando lugar a la aparición de dímeros, tendencia se ve afectada por variables como la polaridad del medio y la concentración:

-Concentración: cuanto mayor sea la concentración de esta molécula en el medio más probabilidad habrá de que 2 moléculas se encuentren por difusión y formen el dímero. En disoluciones diluidas no obstante predominara la las moléculas aisladas (monómeros).

-Polaridad del medio: el grupo carboxílico y el grupo ceto presentes en esta molécula son polares y se verán atraídos por moléculas del medio polares que interactuaran con estas imposibilitando la interacción necesaria entre monómeros para dar dímeros por ejemplo es el caso del agua cuya esfera de solvatación dificultaría la cinética de la reacción de formación de dímeros.

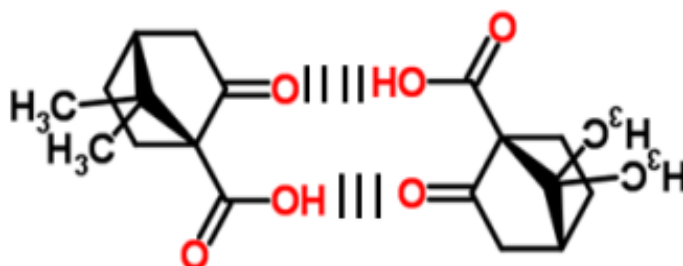


Figura 5.1.4. Dímero de ácido cetopínico.

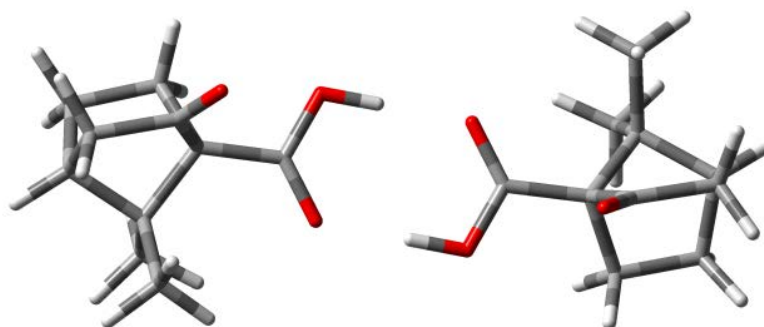


Figura 5.1.5. Estructura molecular de un dímero por enlace de hidrógeno del (+)-S- ácido cetopínico.

5.2. Motivo de selección

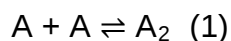
Se escogió esta molécula para estudiar el efecto de la polaridad de los disolventes en la constante de dimerización debido a la presencia de un carbonilo en la molécula en posición 2 que no presenta tendencia a formar enlaces de hidrogeno y por su frecuencia de vibración se puede usar de referencia para ver como la frecuencia de vibración del carbonilo presente en el grupo carboxílico el cual si forma enlaces de hidrogeno varía.

Al obtener el espectro infrarrojo por tanto se observaran 3 bandas de absorción en la región de los grupos carbonilos, una de estas señales no variara al aumentar la concentración y será la de este carbonilo de referencia, las otras 2 señales serán las del monómero y la del dímero. La del monómero presentara diferente frecuencia de absorción que la de referencia debido al diferente entorno químico al que esta enlazado este carbonilo pero en cambio la del dímero hace referencia al mismo carbonilo pero sin embargo presenta una longitud de onda desplazada al rojo (menor número de onda) [34] dejando claro la presencia de un enlace de hidrogeno.

5.3. Determinación de constante de dimerización

5.3.1. Explicación constante de dimerización

En una disolución de ácido cetónico o de cualquier molécula capaz de formar dímeros, se da un proceso de equilibrio que es el siguiente:



Condicionado por

$$[A] + 2[A_2] = [A]_0 \quad (2)$$

Donde:

- $[A]$ es la concentración de monómero.
- $[A_2]$ es la concentración del dímero.
- $[A]_0$ es la concentración inicial de monómero.

Para este equilibrio la constante de dimerización será:

$$K_{di} = \frac{[A_2]}{[A]^2} \quad (3)$$

La constante indica la relación entre monómeros y dímeros en disolución y desde un punto de vista termodinámico también está relacionada con la espontaneidad de la reacción en sentido de la dimerización o en el contrario [35]:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln k_{di} \quad (4).$$

Donde ΔG_r^0 es la energía libre de Gibbs de la reacción de dimerización en condiciones normales (0°C y 1atm) y R es la constante de los gases ideales.

Esta ecuación relaciona las cantidades termodinámicas con la composición del sistema en equilibrio:

- Si ΔG_r^0 es negativa, $\ln k_{di}$ debe ser positiva y por consiguiente $k_{di} > 1$; en el equilibrio se favorece la formación del dímero.
- Si ΔG_r^0 es positiva, $\ln k_{di}$ debe ser negativa y por consiguiente $k_{di} < 1$; en el equilibrio se favorece la formación de los monómeros.

5.3.2. Determinación de la constante

Nuestro objetivo es ver cómo afecta la polaridad del medio en la formación de dímeros a partir de monómeros por enlaces de hidrogeno (equilibrio dinámico de autoasociación). Para cuantificar como de relevante es el medio en la formación de estos dímeros se realizara el cálculo de la constante de dimerización [36] la cual Combinado las ecuaciones (1) y (2) se llega a:

$$[A] = \frac{2[A]_0}{(1+8K[A]_0)^{1/2}+1} \quad (5)$$

Si queremos obtener la K_{di} se hace necesario saber la cantidad relativa de monómeros y dímeros presentes en el medio, para ello se recurre a la ley de Lambert-Beer la cual es una ley espectroscópica que establece que: “Para una radiación monocromática la absorción es directamente proporcional al camino óptico a través del medio y a la concentración de la especie absorbente”. Esta relación viene dada por:

$$A = \epsilon_m b c \quad (6)$$

Dónde:

- A es la absorbancia medida.
- ϵ_m es la absorptividad molar (L/g.cm) siendo esta una constante de proporcionalidad que es propia de cada molécula.
- b es el camino óptico (cm).
- c es la concentración de la molécula en g/L que en nuestro caso será la concentración de monómero.

Como la ecuación de Lambert-Beer es para radiaciones monocromáticas, sin embargo a nosotros nos interesa obtener el valor de absorbancia de una banda espectral ya que usamos radiación policromada por lo que se hace necesario obtener la integral de la absorbancia de toda la banda de monómero (A_m) usando la ecuación:

$$A_m = \int \epsilon_m b [A] \quad (7)$$

Donde A_m seria la absorbancia integrada de todo el rango de longitudes de onda que cubre la banda del monómero.

Esta ley integrada se puede relacionar con la ecuación (5):

$$A_m = \frac{2[A]_0}{(1+8K[A]_0)^{1/2}+1} \epsilon_m b \quad (8)$$

Si invertimos las fracciones del primer y último término multiplicamos el resultado por $2 \epsilon_m b [A]_0$ tendremos:

$$\frac{2\epsilon_m b [A]_0}{Am} = (1 + 8K[A]_0)^{1/2} + 1 \quad (9)$$

Tras una serie de operaciones (sustraer unidad de ambos lados de la ecuación y elevar al cuadrado y por ultimo dividir por $4\epsilon_m^2 b^2$) se llega a:

$$\frac{[A]_0}{(Am)^2} = \frac{1}{\epsilon_m b} \left(\frac{1}{Am} \right) + \frac{2K}{(\epsilon_m b)^2} \quad (10)$$

Esta ecuación nos permite relacionar los datos experimentales obtenidos de absorción en función de la concentración inicial de la disolución de forma lineal.

Si se toman las absorbancias integradas de la banda del monómero para una serie de disoluciones en orden creciente de concentración se podrá construir una gráfica de una ecuación lineal donde la ordenada en el origen será $\frac{2K}{(\epsilon_m b)^2}$ y la pendiente $\left(\frac{1}{\epsilon_m b}\right)$ lo cual nos permitirá determinar el valor de K_{di} .

6. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

6.1. Procedimiento experimental

6.1.1. preparación de disoluciones

El primer paso del proceso consiste en preparar 6 disoluciones de ácido-(+)-S-cetopínico en acetonitrilo deuterado (se usa deuterado ya que este no presenta ninguna banda de absorción que aparezca en el rango de las bandas de la muestra que nos interesan) en orden creciente de concentraciones: 125mM, 250mM, 500mM, 750mM, 1M y 1,5M.

Las disoluciones se preparan a partir de diluciones de una disolución madre previamente preparada. La disolución madre es la de 1,5M y se prepara disolviendo 0,27609 g del ácido (calculado teniendo en cuenta la pureza) en 1ml de acetonitrilo, las demás se preparan de la siguiente manera:

- 1M se prepara diluyendo 0,667ml de 1,5mM en 1ml.
- 750mM se prepara llevando 0,750ml de 1M a 1ml.
- 500mM se prepara llevando 0,500ml de 750mM a 1ml.
- 250mM se prepara llevando 0,500ml de 0,500mM a 1ml.

- 125mM se prepara llevando 0,500ml de 0,250mM a 1ml.

Las muestras fueron preparadas en viales de 3ml de vidrio y para tomar los volúmenes se usó una micropipeta. Tras llenar los 6 viales se etiquetaron indicando la fecha, se envolvieron en parafina y se guardaron refrigeradas con el objetivo de evitar contaminaciones hasta el día de la medida.

6.1.2. Obtención de espectros

Para la obtención de espectros se usó el equipo FT-IR de los servicios técnicos de la Universidad de Jaén, concretamente el equipo usado fue un Bruker Vertex 70 con las siguientes prestaciones: detector de DLaTGS (Rango de trabajo de $2500\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la región de IR medio), Beam splitter de KBr ($8000\text{--}350\text{ cm}^{-1}$), ventanas de KBr, espaciador de paso óptico de $50\mu\text{l}$, fuente de carburo de silicio incandescente, laser de referencia de He-Ne de 633nm (rojo) y celdas y espaciadores de Pb.

Las muestras fueron inyectadas en las celdas ($50\mu\text{l}$ de cada una) usando jeringas hipodérmicas debido a que los orificios de la ventana tenía un diámetro menor al de los micropipeteadores a disposición, por tanto se usó una jeringa distinta para cada concentración.

Primero se inyecta acetonitrilo puro deuterado para poder sustraer su espectro al de las demás disoluciones.

Entre inyección e inyección la celda se desmantelo y se lavó tanto la celda en si como las ventanas de KBr como los espaciadores de $50\mu\text{l}$ con metanol, secándolos posteriormente con papel especial para las ventanas que no dejan fibras.

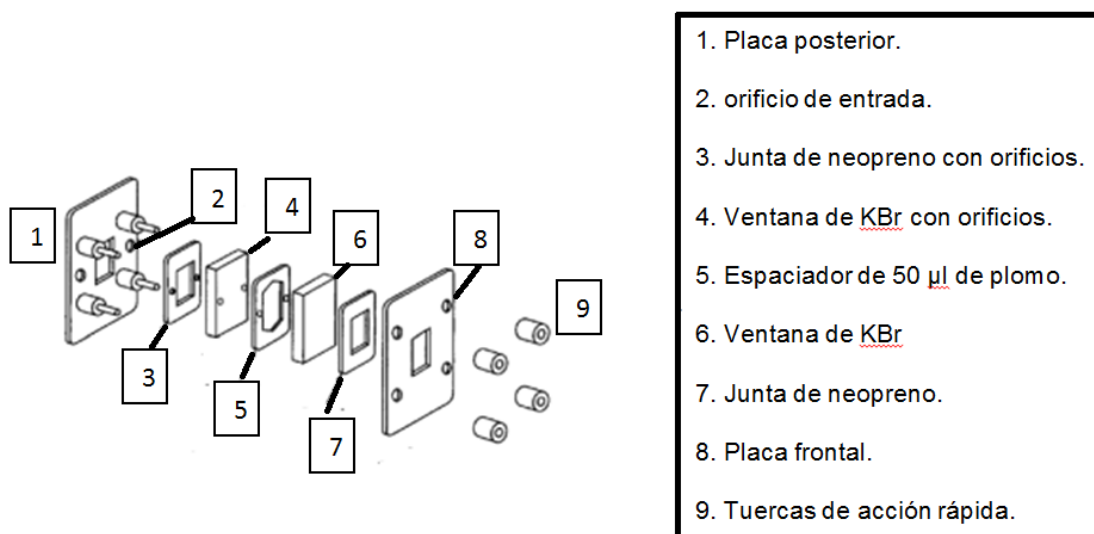


Figura 6.1.1. Estructura de celda espectroscópica [37].

Las condiciones en las que se obtuvieron los 6 espectros Fueron: antes de cada medida realizar el background con 50scans, después se toma el espectro a 200scans, con resolución de 4cm^{-1} y a temperatura ambiente del laboratorio (25°C). Los espectros fueron tomados a fecha de 18/4/16.

6.1.3. Tratamiento de espectros con Opus

Una vez obtenidos los espectros IR de las 6 disoluciones muestra y del acetonitrilo se usara el programa OPUS con el objetivo de promediar unas bandas de absorción teóricas que se ajusten a las experimentales en el rango de trabajo.

Estos espectros teóricos se obtienen de la siguiente forma:

- ✓ Sustraer el espectro del disolvente a los espectros de las 6 disoluciones para evitar aparición de bandas de este o enmascaramiento de bandas de interés. En caso de que la línea base del disolvente este por encima de la de las disoluciones no se podrá sustraer el espectro.
- ✓ Ver si es necesaria una corrección de la línea base en caso de que esta esté por encima del 0 de intensidad.
- ✓ Escoger el rango de trabajo que fue de $1880\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ya que en ese rango solo se encuentran las tres bandas de absorción correspondientes al stretching del enlace $\text{C}=\text{O}$ cuyos picos se sitúan: a 1755 cm^{-1} la del $\text{C}=\text{O}$ aislado o de referencia, 1726 cm^{-1} para la del monómero y 1699 cm^{-1} .
- ✓ Realizar un FiT de la curva para cada espectro en el rango de trabajo, es decir simular un espectro teórico de absorción que se parezca lo máximo posible al espectro experimental para poder generar 3 bandas de absorción teóricas (referencia, monómero, dímero) que sean lo más fieles posibles a la absorción real de dichos grupos atómicos. Al realizar el fit de curva el programa requiere que se señalice sobre el espectro experimental la posición de las bandas que lo componen (en este caso 3: $1755, 1726$ y 1699 cm^{-1}) al marcar las bandas y dar a calcular, el programa llevará a cabo, mediante un ajuste de mínimos cuadrados, la deconvolución de las bandas experimentales, permitiendo la obtención de un espectro promedio de esas tres bandas, permitiéndonos modificar la amplitud e intensidad de esas bandas. Una vez obtenido el espectro teórico, la desviación cuadrática media (rms) calculada por el software,

será indicativa del grado de similitud conseguido entre los espectros experimentales y teóricos.

- ✓ Una vez obtenidas las 3 bandas teóricas para los enlaces C=O, se realizara la integración de las bandas de monómero ya que los valores de integrales de cada grafica se usaran como indica la ecuación (13) del apartado 5.4.2 para determinar la constante de dimerización.

6.2. Dispositivos experimentales del FT-IR

La espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR: Fourier-transform infrared) está basada en el concepto de interferencia de la radiación entre dos haces de luz para dar un interferograma. La señal que se obtiene es una función del cambio en la longitud de la trayectoria entre los dos haces. Los datos son obtenidos en unidades de distancia para ser luego convertidos en frecuencia mediante el método matemático de la transformada de Fourier.

A continuación se describirá más en detalle cada parte del equipo.

6.2.1. Fuente de luz

La fuente usada es de Globar (carburo de silicio incandescente) ya que trabajaremos en la región de IR-medio, se presenta en forma de varilla que se calienta eléctricamente (sobre 1500 K).

6.2.2. Láser He-Ne de referencia

Se trata de un haz de luz monocromática visible de 633nm (rojo) que pasa atravesando el interferómetro junto con la radiación policromática proveniente de la fuente. La función de este laser consiste en controlar el intervalo del muestreo del interferograma, para ello el láser genera una interferencia destructiva cuando el retardo es un múltiplo impar de la semilongitud de onda del láser [38].

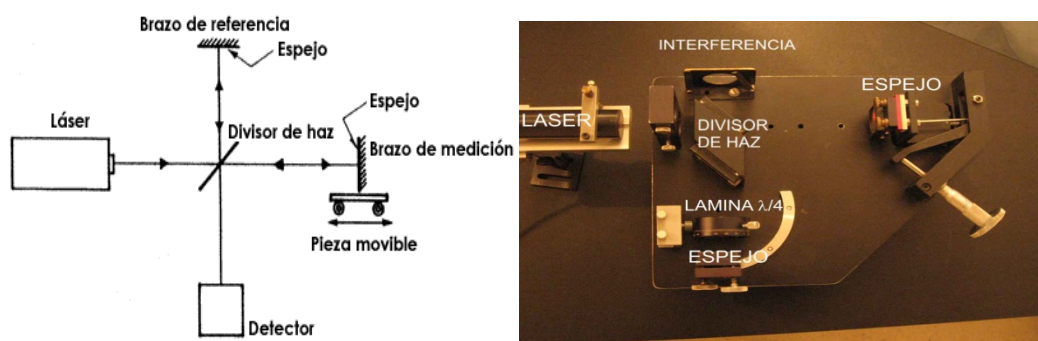
6.2.3. Interferómetro de Michelson

Consiste en 2 espejos planos perpendiculares, donde uno de ellos puede moverse en una dirección perpendicular al plano. Para bifurcar el haz de luz en 2 y poder enfocar cada uno de los nuevos haces a su respectivo espejo se usa una material semi-reflectivo denominado “beamsplitter” cuyo material se escoge en función del rango espectral requerido, en nuestro caso usamos KBr

cuyo rango de trabajo es de $8000\text{-}350\text{cm}^{-1}$ resultando adecuado para trabajar en la región de IR-medio.

Cuando un haz incidente pasa a través del beamsplitter ideal, la mitad de la radiación será reflejada a uno de los espejos mientras que la otra mitad irá al otro. Una vez que esos haces alcanzan sus respectivos espejos se reflejan y redirigen al beamsplitter donde se recombinan e interfieren. El 50% del haz reflejado desde el espejo fijo se transmite a través del beamsplitter y el otro 50% vuelve a la fuente.

Al final el haz que surge del interferómetro sale a 90° respecto al haz inicial, este haz final se denomina haz transmitido y es el que se detecta en la espectroscopía FTIR.



Figuras 6.2.1. y 6.2.2. Esquema interferómetro de Michelson [39 y 40].

El espejo móvil produce una diferencia de camino óptico entre los 2 brazos del interferómetro, dando lugar a interferencias destructivas en el caso del haz transmitido y constructivas para el haz reflejado cuando el camino óptico es de $(n + \frac{1}{2}) \cdot \lambda$ [41].

6.2.4. Transformada de Fourier

La transformada de Fourier consiste en una operación matemática que se encarga de expresar cualquier función periódica de periodo T en forma de una suma trigonométrica de senos y cosenos del mismo periodo T [42]. El interferómetro aplica esta transformada al interferograma descomponiéndolo en las longitudes de onda que lo componen y relacionándolas con sus correspondientes intensidades.

6.2.5. Detector

El detector es de DTGS (sulfato de triglicina deuterado) y es un dispositivo piroeléctrico que funciona a temperatura ambiente. Este tipo de detectores se constituyen de láminas cristalinas de materiales piroeléctricos que son aislantes

con propiedades térmicas y eléctricas especiales. Cuando se aplica un campo eléctrico a través de un material dieléctrico se da lugar una polarización cuya magnitud es función de la constante dieléctrica del material.

Tras la eliminación del campo estas sustancias mantienen una fuerte polarización dependiente de la temperatura. De este modo al incidir la radiación infrarroja sobre este material dieléctrico se produce un cambio de temperatura y de la distribución de la carga la cual se detecta como una corriente eléctrica en un circuito externo conectado al condensador [43].

6.2.6. Materiales

Los materiales de las lentes, ventanas y óptica interna serán las que marquen el rango espectral. El material se selecciona en función del detector, fuente y etc.

Cada material tiene un rango de transmitancia y por tanto debe considerarse a partir de las vibraciones a estudiar. También se pueden llegar a usar filtros de paso de banda con el objetivo de emplear una longitud de onda en específico.

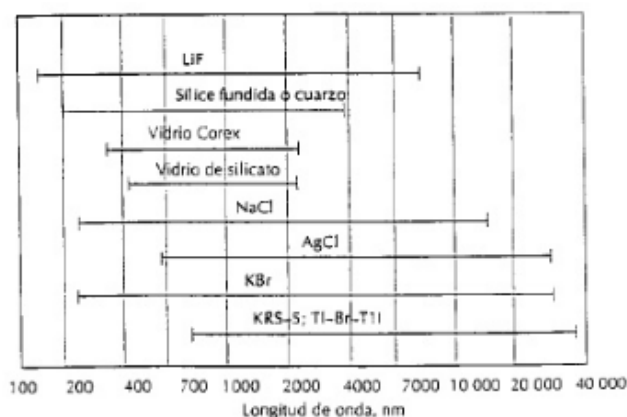


Figura 6.2.3. Rango espectral de materiales ópticos [44].

En nuestro caso se usaron ventanas de KBr que nos permiten abarcar el IR-medio, no obstante este tipo de ventanas presenta una serie de desventajas:

- ✓ Presentan solubilidad en agua y por tanto se debe evitar su uso para disoluciones acuosas.
- ✓ El KBr es un material frágil por tanto las ventanas presentan facilidad para romperse.

Los espejos del interferómetro están constituidos de Al o materiales con una capacidad reflectante parecida.

6.2.7. Ventajas y desventajas del FTIR

Ventajas [45]:

- ✓ y con gran sensibilidad. Sirve tanto para medir muestras sólidas, líquidas, disoluciones, etc.
- ✓ Amplio rango espectral permite obtención de datos e múltiples vibraciones.
- ✓ No requiere grandes cantidades de muestra, lo que permite tener mas cantidad de muestra sobrante tras el análisis por si hace falta repetición.
- ✓ Proporciona información estructural de moléculas.
- ✓ Es conservativa, es decir que no destruye la muestra.
- ✓ Permite en obtener espectros rápidamente y con gran sensibilidad.

Desventajas:

- ✓ Las medidas en disolución acuosa se ven dificultadas por las fuertes absorciones en el IR de las moléculas de agua, que enmascaran la señal de la muestra en determinadas regiones.
- ✓ A pesar de que el IR puede utilizarse para estudiar moléculas grandes, como es el caso del estudio de la estructura terciaria de proteínas, la información estructural que aporta la técnica no es tan rica como cuando se estudian sistemas más sencillos.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Procedimiento experimental.

El procedimiento experimental se realizó acorde a lo expuesto en el apartado 6.1., aunque con la diferencia de que al obtener el espectro IR de la concentración correspondiente a 1,5M se observó que la banda de monómero presentaba un intensidad anormalmente alta así como su valor de integral.

La explicación de este inconveniente se debe a que la disolución presenta una absorbancia tan alta a dicha concentración que no se cumple correctamente la ley de Lambert-Beer.

Tras integrar las bandas de monómero de todas las disoluciones y realizar la regresión lineal se observó como era de esperar que el punto correspondiente a 1,5M se saliera de la linealidad y por tanto se decidió no incluirlo y no tener en cuenta esta disolución a la hora de representar los espectros.

7.2. Registro de espectros

Los espectros experimentales se tomaron con un rango espectral de 3500-400 cm^{-1} pero como se comentó anteriormente el rango espectral de interés es de 1880-1600 cm^{-1} . Una vez seleccionada la área de estudio de los espectros se les ha sustraído el espectro del disolvente a todos menos al correspondiente a la disolución de 125mM que presento su línea base por debajo de la del disolvente por lo que para dicha concentración solo se realizó una corrección de la línea base.

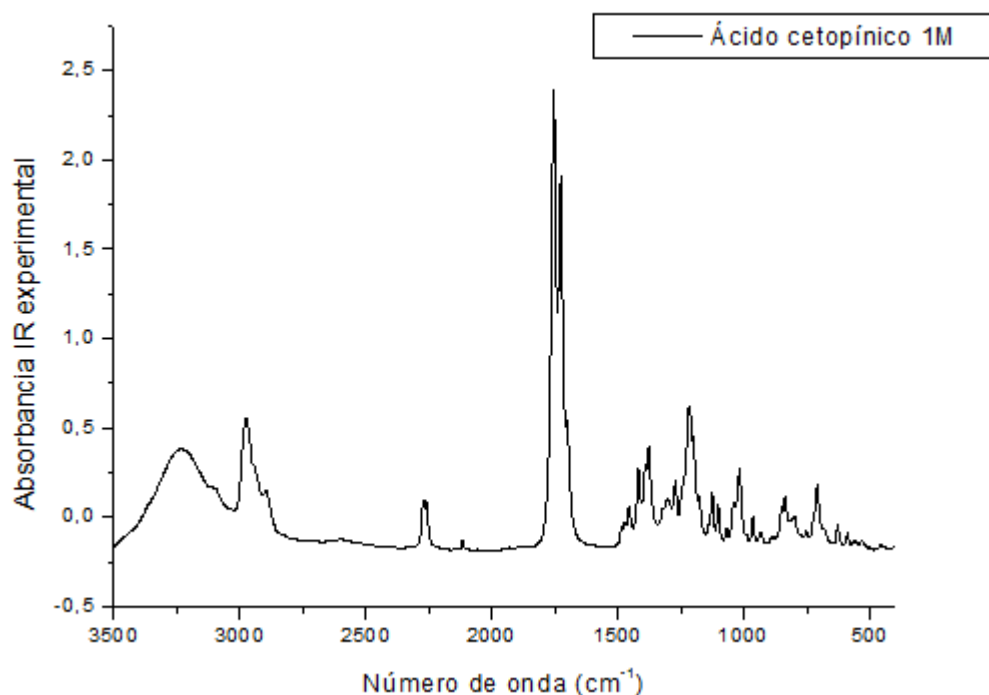


Imagen 7.2.1. Gráfica Obtenida experimentalmente (con sustracción del espectro del disolvente puro) con rango espectral de 3500-400 cm^{-1} para la disolución de concentración 1M.

En esta grafica se pueden observar bandas correspondientes a los distintas frecuencias de grupos que se describieron en la Tabla 3.3.3., en la región de 3.500-3.000 cm^{-1} tenemos una banda ancha correspondiente a la tensión de enlace O-H del grupo carboxílico que se encuentra formando enlaces de hidrógeno. Como ya se comentó se observan bandas correspondientes al movimiento de stretching del enlace C=O en la región de 1690-1760 cm^{-1} , Una de esas bandas es la correspondiente a la del carbonilo de referencia (carbonilo que no participa en la formación de enlaces de hidrogeno), y las

otras dos se deben a la absorción del carbonilo del grupo carboxilo que presentaran diferencia en la longitud de onda a consecuencia del enlace de hidrógeno. Esta diferencia de longitudes de onda entre las bandas de absorción del monómero y el dímero se debe al desplazamiento hacia el rojo, fenómeno explicado en el apartado 5.2.

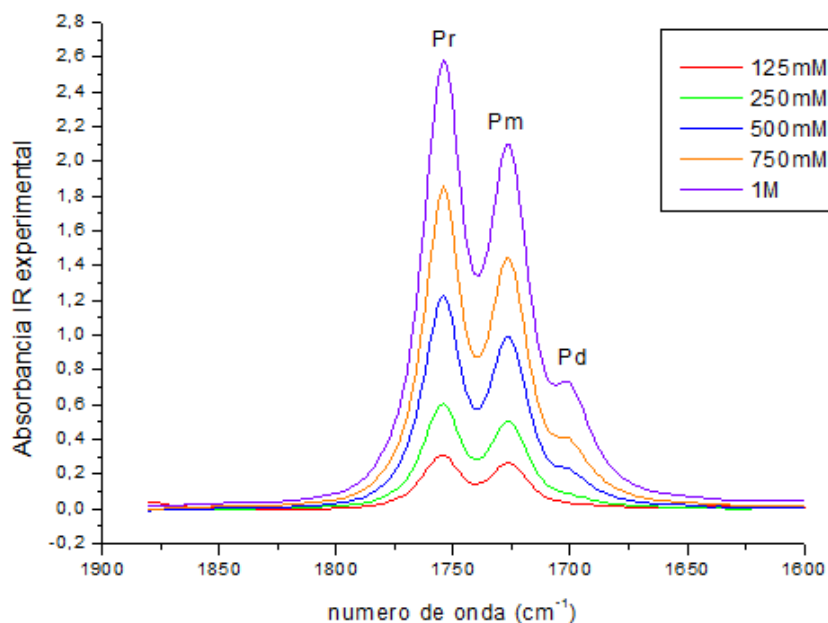


Imagen 7.2.2. Gráfica con los 5 espectros de las disoluciones de ácido cetónico.

Como se observa en la Imagen 7.2.1. se han obtenido las 3 bandas de stretching previstas de $\text{C}=\text{O}$ siendo Pr a 1755 cm^{-1} la del carbonilo de referencia, Pm a 1726 cm^{-1} , la del monómero y Pd a 1699 cm^{-1} la del dímero.

La siguiente etapa realizada fue la obtención de los espectros teóricos mediante el uso de la operación de fit de curva del programa OPUS como se explicó en el apartado 6.1.3. Para comparar si los espectros teóricos reproducen los experimentales se realizó una gráfica conteniendo ambos espectros para cada concentración:

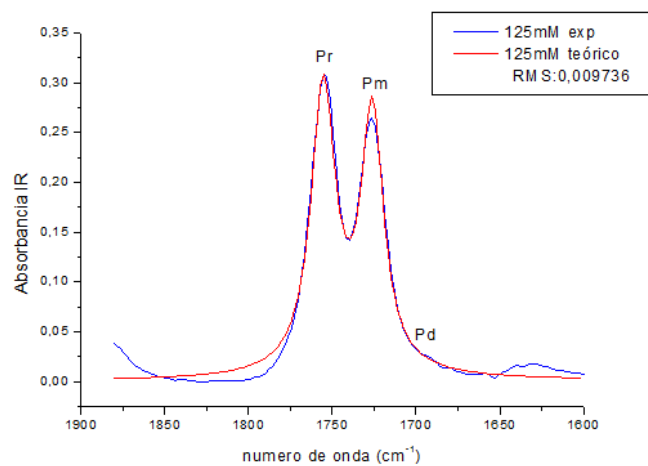


Imagen 7.2.3. Comparación espectro real y teórico de disolución de 125mM.

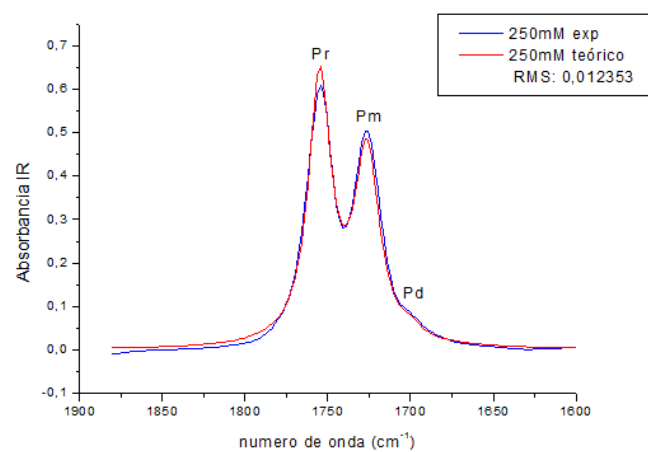


Imagen 7.2.4. Comparación espectro real y teórico de disolución de 250mM.

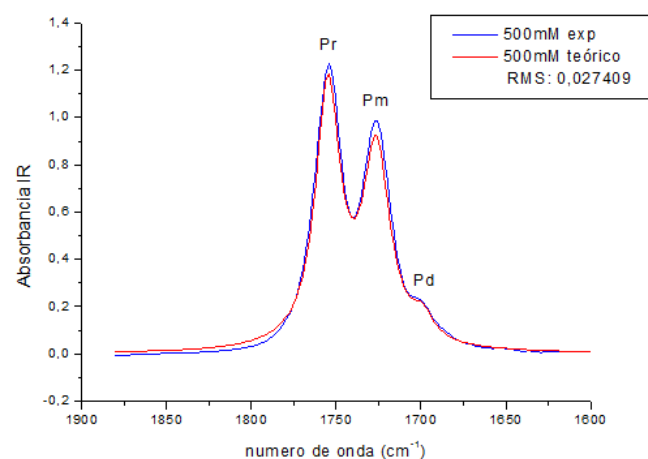


Imagen 7.2.5. Comparación espectro real y teórico de disolución de 500mM.

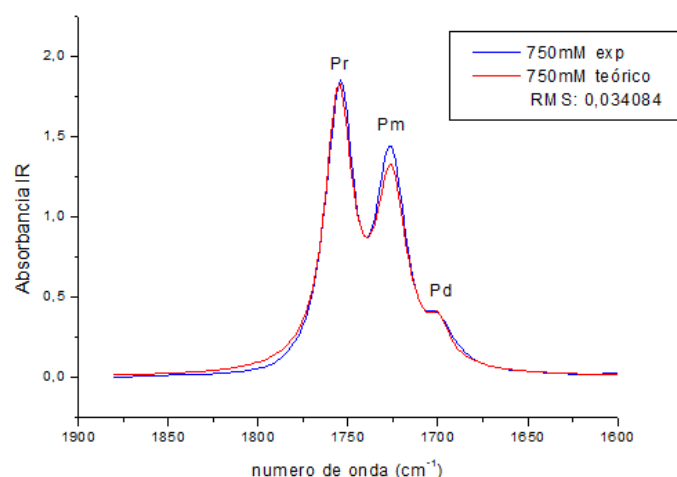


Imagen 7.2.6. Comparación espectro real y teórico de disolución de 750mM.

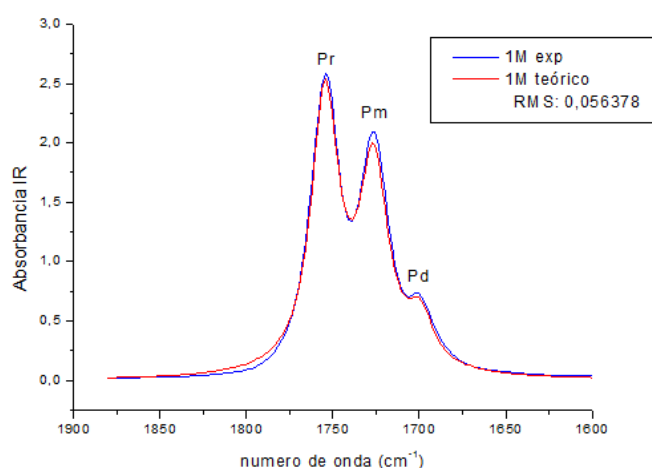


Imagen 7.2.7. Comparación espectro real y teórico de disolución de 1M.

En las gráficas se observa claramente como la intensidad de la banda del dímero va aumentando a medida que pasamos de las gráficas de menor concentración a las de mayor.

Como también se puede observar en las gráficas, los espectros teóricos han reproducido correctamente los experimentales observándose el aumento paulatino del valor de la desviación cuadrática media que es inherente al aumento en la concentración, pero aceptables siendo el más alto de 0,056378.

7.3. Cálculo de la constante

Una vez terminada la etapa de fit de curva se procede a integrar las bandas de monómero que nos harán falta para determinar la constante.

La integración para todas las bandas de monómero se realizó manualmente con el método B de integración de OPUS que permite la definición de un ancho

de banda homogéneo en cada caso, siendo el rango espectral para la integración de 1770-1690 cm^{-1} (80 cm^{-1} de ancho de banda). Las bandas de monómeros y sus integrales se representan en la siguiente gráfica:

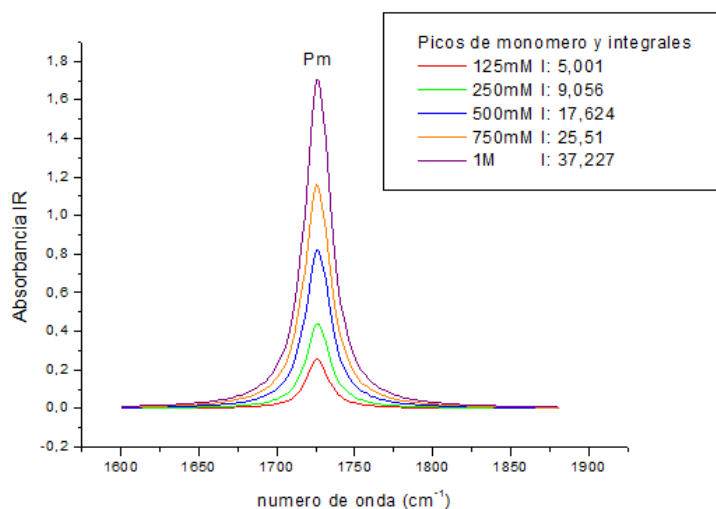


Imagen 7.2.8. Bandas de monómero y sus integrales.

Obtenidas las integrales solo queda comprobar la dependencia lineal entre los valores de $\frac{1}{\epsilon mb}$ v.s $\frac{[A]}{(A_m)^2}$ tal como se explicó en el apartado 5.4.2. Según la ecuación (13) de dicho apartado debe observarse una buena correlación lineal que permita determinar la constante de dimerización a partir de la ordenada en el origen y pendiente de la recta obtenida. Los datos para la representación son:

C Concentración (M)	A _m Absorbancia monómero	$\frac{1}{\epsilon mb}$	$\frac{[A]}{(A_m)^2}$
0,125	5,001	0,19996001	0,04998
0,250	9,056	0,11042403	0,00304837
0,500	17,624	0,05674081	0,00160976
0,750	25,51	0,03920031	0,0011525
1	37,227	0,02686222	0,00072158

Tabla 7.2.1.Datos para la regresión lineal.

Realizamos la regresión con estos datos y se obtiene:

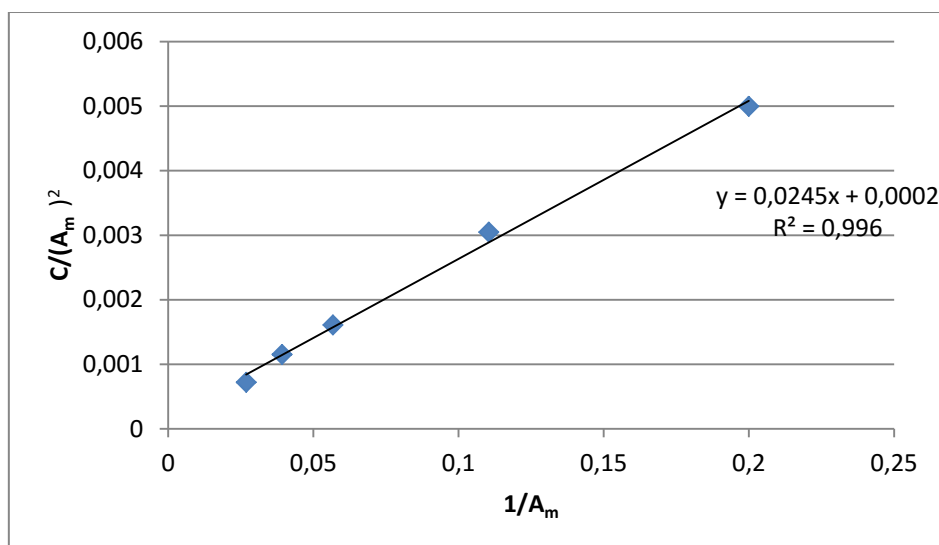


Imagen 7.2.9. Representación de $\frac{1}{\epsilon_{mb}}$ v. s $\frac{[A]}{(A_m)^2}$.

La ordenada en el origen es de $2 \cdot 10^{-4}$ y la pendiente de 0,0245. Si según la ecuación (13) la ordenada en el origen es $\frac{2K}{(\epsilon_{mb})^2}$ y la pendiente $\frac{1}{\epsilon_{mb}}$. Tras una serie de cálculos se llega a que la constante de dimerización del ácido cetópínico en acetonitrilo presenta un valor de 0,167.

El valor obtenido de la constante es del mismo orden de magnitud que el determinado en un artículo publicado en la bibliografía [4] siendo su valor de 0,194.

Las fracciones molares de monómero y dímero se calculan siguiendo las siguientes ecuaciones [46]:

$$f_m + f_d = 1$$

$$f_m^2 = \frac{f_d \cdot (1 + f_d)}{k_{di} \cdot C}$$

Donde f_m y f_d son las fracciones molares respectivas del monómero y dímero, y C la concentración de las disoluciones preparadas. Resolviendo el sistema de ecuaciones tendremos:

C (mol/L)	A_m	f_m	f_d
0,125	5,001	0,98	0,020
0,250	9,056	0,963	0,037
0,500	17,624	0,932	0,068
0,750	25,51	0,906	0,094
1	37,227	0,878	0,122

Tabla 7.2.2. Absorbancia de monómero y fracciones molares de las especies presentes en disolución.

En la tabla se muestra los valores específicos determinados experimentalmente para las fracciones de monómeros y dímeros a cada concentración. En el rango de concentraciones de trabajo se observa la predominancia de la especie monomérica y un incremento sostenido en la proporción de especies asociadas al aumentar la concentración.

Por ultimo puede ser relevante conocer el valor de la energía libre de Gibbs para poder cuantificar como de espontanea es la reacción de dimerización, Para ello se hace uso de la ecuación (4) del apartado 5.3:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{di}$$

Donde ΔG_r^0 es la energía libre de Gibbs en KJ/mol, R es la constante de los gases ideales con valor de 8,315 J/Mol, T es la temperatura de trabajo en K (estimada como temperatura ambiente, 25°C) y por ultimo K_{di} es la constante de dimerización calculada, 0,167.

Operando con estos datos se obtiene que $\Delta G_r^0 = 4,435$ KJ/mol, siendo un valor positivo como era de esperar ya que en el medio moderadamente polar de la disolución el equilibrio esta desplazado a la formación de monómeros.

8. CONCLUSIONES.

Mediante las observación le la variación de las intensidades relativas de las bandas vibracionales de tensión del grupo carbonilo de las especies monoméricas y diméricas del ácido (+)-S-cetopínico, se ha podido comprobar cómo afecta la concentración de la especie de partida a la cantidad relativa de monómeros y dímeros por enlace de hidrógeno presentes en un medio moderadamente polar (acetonitrilo deuterado). Así aunque en el rango de concentraciones de trabajo siempre predominan las especies monoméricas, se observa un significativo incremento en la cantidad relativa de dímeros por enlace de Hidrógeno conforme aumenta la concentración.

La aplicación de la metodología descrita en la sección 6.1 ha permitido, asimismo, la determinación de la constante de equilibrio de dimerización de la especie a la temperatura de trabajo. El valor experimental obtenido 0,167 es muy próximo al valor obtenido en la bibliografía para este parámetro (0,194) obtenido mediante la misma metodología lo que pone de manifiesto la robustez y fiabilidad de la misma.

Asimismo, el valor de la constante de dimerización determinado experimentalmente ha permitido, para cada concentración de partida, determinar las fracciones de especies monoméricas y diméricas. Los resultados obtenidos sirven para cuantificar las observaciones experimentales: la concentración de especies asociadas por enlaces de hidrógeno (dímeros)

aumenta al aumentar la concentración de partida, pero siempre se mantiene muy por debajo de la fracción de la muestra que se encuentra en forma monomérica.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Muller, P. (1994). Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994) *Pure and Applied Chemistry*, 66 (5), 1077-1184.
- [2] Wolfs, I, Desseyn, H.O.J. *Mol. struc, (THEOCHEM)* 1996,360, 81-97.
- [3] Kuppens, T; W, van der Veken, B.J; Bultinck, P. J. Self-association behaviour of carboxylic acids in solution a VCD perspective. *Phys. Chem. A* 2006, 100, 1191-10200.
- [4] Rodrigez Ortega, P.G, Montejo, M, Marquez, F, y López Gonzalez, J.J. Solvent effects on the monomers/H-bonded dimers equilibrium in carboxylic acids: (+)-S-Ketopinic acid as a case of study. Wiley-VCH, 2016.
- [5] Michael Hollas, J. *Modern spectroscopy*. 4ª edición, Wiley-VCH, 2004, University of Reading.
- [6] Radiación electromagnética, Blog el átomo, recuperado en: <http://iatomo.blogspot.com.es/2011/03/radiacion-electromagnetica.html>. Consultado: 27/5/16.
- [7] H.stuart, B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, Wiley-VCH, 2004, University of technology, Sydney, Australia, 1-5.
- [8] J.Michael Hollas, "Modern spectroscopy", 4ª edición, wiley, 2004, University of Reading, 28-29.
- [9] Radiaciones electromagnéticas. Blog Mahuay Fisio, recuperado en: <http://mabuhayfisio.blogspot.com.es/2013/12/radiacioneselectromagneticas.html?view=flipcard>. Consultado: 27/5/16.
- [10] Koistinen, A. *Introduction to infrared and ramam spectroscopy, optical microscopy course*, 2012, University of bastern, Finland.
- [11] Macias Macias Karen, León Rojas Andrés Felipe, Morales Espinosa Moisés sabino, *Modelo del oscilador armónico. Desarrollo clásico, mecanicocuántico y aplicación en la espectroscopía*. Recuperado en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/osciladorMaestria_31683.pdf. Consultado: 29/6/16.
- [12] "Espectroscopía de infrarrojo, oscilador armónico cuántico", blog química orgánica, recuperado en: <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/772-oscilador-armonico-cuantico.html>. Consultado: 29/6/16.

- [13] Nebot, M. Oscilador armónico simple y amortiguado. Recuperado en: http://ific.uv.es/~nebot/Oscilaciones_y_Ondas/Tema_1.pdf. Consultado: 29/06/16.
- [14] Biem, M. Introduction to modern vibrational spectroscopy, 1ª edición, Wiley-VCH, 1993, Departament of chemistry, city university of new York, Hunter college, páginas 24-25.
- [15] Oscilador armónico Cuántico: Ecuación de schrodinger, recuperado en, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/hosc2.html>. Consultado: 27/5/16.
- [16] Skoog, Holler y Nieman. Principios de Análisis instrumental", 5ª edición, McGraw Hill, 2001, 148.
- [17] Figura 3.3.1. Radiación infrarroja en el espectro electromagnético, "Radiación electromagnética en el espectro de ondas", recuperado en 27/5/16, dirección web: <http://www.academiatesto.com.ar/cms/radiacion-infrarroja-en-el-espectro-de-ondas-2>.
- [18] Siebert, F and Hildebrandt, P. Vibrational spectroscopy in life science, 1ª edición, wiley-VCH, 2008, página 25.
- [19] Espectroscopía infrarroja, Fundamentos de la espectroscopía infrarroja, blog química orgánica, recuperado en: <http://www.quimicaorganica.org/component/content/category/160.html>. Consultado: 29/6/16.
- [20] Espectroscopía de infrarrojo, absorción en el infrarrojo", blog química orgánica, recuperado en: <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/770-absorcion-en-infrarrojo.html>. Consultado: 29/6/16.
- [21] Stuart, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, Wiley-VCH, 2004, University of technology, Sydney, Australia, 5-9.
- [22] Laboratorio de química de coordinación, practica 5. Espectroscopía IR y análisis elemental, página 1, recuperado en: http://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/4807/mod_resource/content/1/P5-Espectroscop%C3%ADa%20IR%20y%20an%C3%A1lisis%20elemental.pdf. Consultado: 30/6/16.
- [23] Modos normales de vibración de CO₂, Práctica 6, Identificación de contaminantes mediante espectroscopía infrarroja, página 3, recuperado en: <https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/WEBANTIGUA-OCT2009/espectros0304.pdf>. 30/6/16.

- [24] Información consultada en la página web de LCGC's Chrom academy, apartado: Introduction to IR Spectroscopy-e-learning module, subapartado: "Infrared regions". Recuperado en: <http://www.chromacademy.com/lms/sco533/01-infrared-spectroscopy-introduction.html?fChannel=14&fCourse=77&fSco=533&fPath=sco533/01-infrared-spectroscopy-introduction.html>. Consultado: 25/6/16.
- [25] Aplicaciones y Criterios de uso de la espectroscopía de absorción molecular: Espectroscopía infrarroja. Tema 4, diapositiva 25, recuperado en: <http://www.uhu.es/tamara.garcia/quiml/apuntes/TEMA%204.pdf>. Consultado 16/7/16.
- [26] H.Stuart, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, Wiley-VCH, 2004, University of technology, Sydney, Australia, 46-47.
- [27] Chen, J.S, Cheng-Chang, Wu, Dah-yu kao. New approach to IR study of monomer-dimer self-association: 2,2-dimethyl-3-pentanol in tetrachloroethylene as an example. Spectrochimica acta part A 60 (2004) 2287-2293., department of applied chemistry, national chiao-tung university, hsin-chu 30050, Taiwan, 1 diciembre 2003. 2287.
- [28] Sławomir, J. Grabowski. Hydrogen bonding-new insights. Springer, 2006, Department of Physics and Chemistry University of Łódź, Polonia, 1-3.
- [29] IUPAC Task Group: Categorizing hydrogen bonding and other intermolecular interactions, 2010.
- [30] Enlaces de Hidrogeno en molécula de agua, "Curso de bioquímica 2010", blog mtraBurgos. Recuperado en: <http://mtraburgos-inmunologia.blogspot.com.es/2010/10/enlaces-covalentes-y-fuerzas-de-enlace.html>. Consultado: 15/6/16.
- [31] Enlaces de Hidrogeno en la molécula de agua. Los puentes de Hidrógeno, puentes de Hidrógeno en el agua. Recuperado en: <http://laguna.fmedic.unam.mx/~evazquez/0403/puente%20de%20hidrogeno.html>. Consultado: 15/6/16.
- [32] Información consultada en la página web chemspider, http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.646114.html?rid=9744460e-9b5b-44a5-9dd2-67405477072c&page_num=0.
- [33] Lalancette, R.A. (+)-and (±)-ketopinic acid: hydrogen-bonding patterns in a β-keto acid in its enantiomeric and racemic forms and enantiomeric disordering in the racemate", 1999.
- [34] Sławomir, J. Grabowski, "Hydrogen bonding-new insights", springer, 2006, Department of Physics and Chemistry University of Łódź, Polonia, págs 1-4.

[35] Atkins y Jones. Principios de química los caminos del descubrimiento", 5ª Edición, editorial medica panamericana, 2010, pág 393.

[36] Chen, J.S, Cheng-Chang, Wu, Dah-yu kao. New approach to IR study of monomer-dimer self-association: 2,2-dimethyl-3-pentanol in tetrachloroethylene as an example. *Spectrochimica acta part A* 60 (2004) 2287-2293, departament of applied chemistry, national chiao-tung university , hsin-chu 30050, Taiwan, 1 diciembre 2003, pág. 2288.

[37] Aplicaciones y Criterios de uso de la espectroscopía de absorción molecular: Espectroscopía infrarroja", Documento en línea, Diapositiva 10. Recuperado en: <http://www.uhu.es/tamara.garcia/quiml/apuntes/TEMA%204.pdf>. Consultado: 3/7/16.

[38] Harris, D.C. Análisis químico cuantitativo. Reverte, 2006.

[39] Rodriguez Martin, J.E. Medida óptica de pulsos generados mediante encadenado de modos. Trabajo fin de grado, grado en físicas, departamento de física aplicada, universidad de Zaragoza, 2014-2015, página 11. Recuperado en: <https://zaguan.unizar.es/record/31695/files/TAZ-TFG-2015-2021.pdf>. Consultado: 3/7/16.

[40] Gonzalo Fonrodona, I, Aina Alfredo, L. Interferencia con la luz polarizada y analogía del barrido cuántico. Recuperado en: <http://pendientedemigracion.ucm.es/info/qioq/docencia/MaterialesDocentes/InterLuzPol/index.htm>. Consultado: 3/7/16.

[41] H.stuart, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, Wiley-VCH, 2004, University of technology, Sydney, Australia, 18-19.

[42] Gonzalez, G. Series de Fourier, Transformadas de Fourier y aplicaciones. Divulgaciones Matemáticas v. 5, No. 1/2 (1997), Universidad de Zulia, Venezuela, 43-44.

[43] Skoog, Holler y Nieman. Principios de Análisis instrumental", 5ª edición, McGraw Hill, 2001, 419-422.

[44] Componentes de los instrumentos espectroscópicos, diapositiva 7. Recuperado en: <http://es.slideshare.net/juana49/tema-7-2490863>. Consultado: 3/7/16.

[45] H.stuart, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. Wiley-VCH, 2004, University of technology, Sydney, Australia, 23.

[46] Kuppens, T; W, van der Veken, B.J; Bultinck, P. J. Self-association behaviour of carboxylic acids in solution: a VCD perspective, 179-180.

