

## ESTUDIO DEL AZEOTROPO ETANOL-AGUA. CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE DÍMEROS DE ETANOL, HETERODÍMEROS Y HETEROTRÍMEROS DE ETANOL-AGUA

Sol M. Mejía, Juan F. Espinal & Fanor Mondragón

*Instituto de Química, Universidad de Antioquia*

*fmondra@quimbaya.udea.edu.co*

*Recibido para evaluación: 31 de Octubre de 2006*

*Aceptación: 6 de Noviembre de 2006*

*Entrega de versión final: 30 de Noviembre de 2006*

### Resumen

En esta investigación, como una primera etapa, se estudió la estructura y estabilidad de los dímeros, heterodímeros y heterotrimeros como agregados de etanol y etanol-agua respectivamente. El estudio fue llevado a cabo por medio de modelación molecular usando el híbrido B3LYP de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Se analizaron longitudes de enlace O–H, distancias del puente de hidrógeno, ángulos diedrales CCOH, energías, entalpías y energías libres de Gibbs de dimerización y trimerización y frecuencias vibracionales de estiramiento O–H para los dímeros y heterodímeros en función de los “redshift” sufridos por las moléculas dadoras de protón. Los resultados muestran que los monómeros que hacen parte de un agregado sufren cambios geométricos inducidos por los puentes de hidrógeno. Se observa un fortalecimiento apreciable de los puentes de hidrógeno en los heterodímeros y heterotrimeros donde el agua es la molécula dadora de protón. En general son más estables los dímeros que los heterodímeros y se propone la formación de puentes de hidrógeno del tipo C–H—O en algunos heterotrimeros.

*Palabras Claves:* Azeótropo etanol-agua, puentes de hidrógeno, modelación molecular.

### Abstract

In this investigation, as a first stage, we studied the structure and stability of the dimers, heterodimers and heterotrimers like aggregates of ethanol and ethanol-water respectively. Molecular modelling using hybrid B3LYP of the density functional theory (DFT) was used in this research. O–H bond lengths, hydrogen bond distances, CCOH dihedral angles, enthalpies and Gibbs free energies of dimerization and trimerization and vibrational frequencies of stretching O–H for the dimers and heterodimers in function of the “redshift” undergone by proton donor molecules were analyzed. The results shows that the monomers arrange into aggregates which undergo geometric changes induced by the hydrogen bonds. For heterodimers and heterotrimers the enhancement of the hydrogen bonds where the proton donor molecule corresponds to water was observed. In general, the dimers are more stable than the heterodimers. We propose the formation of C–H—O hydrogen bonds in some heterotrimers

*Keywords:* Ethanol-water azeotrope, hydrogen bonds, molecular modeling.

## 1. INTRODUCCIÓN

La principal fuente energética que dispone la humanidad son los combustibles fósiles, en especial el petróleo y carbón, cuyas reservas se están agotando rápidamente (Cassedy, 1990). La utilización de estos combustibles contamina el ambiente con gases como el dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y material particulado (hollín), entre otros (Bobadilla, 1997). Esta situación plantea la tarea de encontrar alternativas ambientalmente más limpias como el hidrógeno, el gas natural, la energía solar, entre otros (Coelho and Goldemberg, 2004). Algunas alternativas son fuentes renovables tales como los biocombustibles, que son fuentes energéticas obtenidas a partir de biomasa (Chum and Overend, 2001; Yaman, 2004; Montoya, Quintero, Sánchez et al., 2005). Entre estos tenemos el biodiesel y el bioetanol. El interés en estos combustibles no solo se debe a la abundancia de la materia prima de la cual se obtienen sino a las buenas propiedades de combustión que presentan, en el caso del alcohol tenemos: número de octano mayor, menor presión de vapor y mucha menor inflamabilidad que la gasolina (Montoya, Quintero et al., 2005; Farrell Alexander, Plevin Richard, Turner Brian et al.). Actualmente en Colombia, y en otros países como Brasil y Estados Unidos, el uso del bioetanol es obligatorio en mezclas gasolina-etanol (gasohol). Otros países como Japón, Tailandia y Australia tienen programas para introducir el uso de dicha mezcla (Coelho and Goldemberg, 2004). Sin embargo, se requiere etanol anhidro (99.6%) si se desea utilizar como un aditivo de alto octano al mezclarse con la gasolina pero debido a la formación del azeótropo del etanol con el agua (96% etanol - 4% agua), se hace difícil la purificación del alcohol por los métodos convencionales de separación como son la pervaporación (Sridhar, Ravindra and Khan, 2000), el uso de tamices moleculares (Greenbank and Rosene, 1984; Coker, Oldroyd and Warren, 2003) y todas las clases de destilación (Kano, Horizoe, Tanimoto et al., 1994; Al-Amer, 2000). Por esta razón, además de la destilación, usualmente se requiere el uso de tamices moleculares a nivel industrial. Debido a esta importante aplicación del etanol, es necesario disponer de información a nivel molecular de las interacciones etanol-agua que permitan mejorar nuestro conocimiento de este sistema azeotrópico y consecuentemente poder explorar opciones para optimizar los métodos de separación.

En cuanto a la caracterización de agregados de etanol se han publicado estudios teóricos hasta de 6 unidades monoméricas por agregado (Masella and Flament, 1998), y entalpías de asociación obtenidas experimentalmente de hasta 4 monómeros por agregado (Curtiss and Blander, 1988). Además, desde el punto de vista teórico se han evaluado agregados de etanol con diferentes niveles de teoría tales como la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) (Gonzalez, Mo and Yanez, 1999), y la Teoría de Perturbación de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) (Dyczmons, 2004), evidenciándose la importancia comparable del etanol a la de los agregados débilmente enlazados de los cuales se han reportado más estudios experimentales y teóricos como son los correspondientes al agua (Hamann, 1997; Pacios, 2004; Parthasarathi, Subramanian and Sathyamurthy, 2005), fluoruros de hidrógeno (Frisch, Del Bene, Binkley et al., 1986), ácidos carboxílicos como el ácido fórmico (Roy and Thakkar, 2004; Roy and Thakkar, 2004; Roy and Thakkar, 2005) y alcoholes como el metanol (Masella and Flament, 1998; Jursi, 1999). Sin embargo, la información a nivel molecular obtenida tanto con técnicas experimentales como con programas computacionales para el sistema etanol-agua es limitada, ya que sólo hay reportadas investigaciones a partir de 1998. Masella y Flament (Masella and Flament, 1998) evaluaron heterodímeros de etanol-agua utilizando MP2, posteriormente van Erp y Meijer (van Erp and Meijer, 2003) utilizaron dinámica molecular con DFT para estudiar la solvatación acuosa del etanol y el etileno encontrando que en solución acuosa el etanol acepta en promedio 1.7 puentes de hidrógeno y dona 0.9. A nivel experimental Katrib, et al. (Katrib, Mirabel, Le Calve et al., 2002) reportan la energía de dimerización experimental del heterodímero etanol-agua:  $-5.6 \pm 1.5$  kcal/mol.

En esta investigación caracterizamos a nivel molecular dímeros etanol-etanol, heterodímeros etanol-agua y heterotrímeros de dos moléculas de etanol y una molécula de agua considerando el conformero trans y los conformeros gauche del etanol utilizando la aproximación DFT. Se analizaron las energías de asociación y el orden de enlace de los puentes de hidrógeno de los agregados mencionados buscando que el estudio de dichas estructuras proporcione un conocimiento y una mejor comprensión de las interacciones etanol-agua, como una primera etapa en la búsqueda de un agregado que pueda contribuir a la explicación a nivel molecular de la formación del azeótropo etanol-agua.

## 2. METODOLOGÍA

Para estudiar los dímeros de etanol y los heterodímeros etanol-agua se realizaron optimizaciones de las geometrías usando la teoría DFT con el híbrido B3LYP el cual, a pesar de la subestimación de la fortaleza del enlace de hidrógeno, ha mostrado muy buenos resultados para el estudio de estos sistemas enlazados por puentes de hidrógeno (Gonzalez, Mó, Yáñez et al., 1996; Tsuzuki and Luthi, 2001; Johnson and Dilabio, 2006; Senthilkumar and Kolandaivel, 2006). Adicionalmente todos los dímeros y heterodímeros se obtuvieron con la teoría MP2 que incluye el efecto de la correlación electrónica, el cual es importante en esta clase de interacciones (Pacios, 2004; Parthasarathi, Subramanian et al., 2005; Senthilkumar and Kolandaivel, 2006). Se usó el grupo básico 6-31+G(d,p), por lo tanto se hace necesario tener en cuenta el error por superposición de grupos básicos (BSSE) obteniéndose una estimación de éste a partir de la corrección de counterpoise (van Duijneveldt, van Duijneveldt-van de Rijdt and van Lenthe, 1994; Kobko and Dannenberg, 2001). Para verificar que las geometrías optimizadas corresponden a mínimos sobre la superficie de energía potencial se realizaron cálculos de frecuencia (Foreman, 1996; Jensen, 1999). Las frecuencias de vibración de todas las estructuras que se optimizaron en este estudio corresponden a frecuencias reales (no presentan frecuencias imaginarias) por lo que corresponden a estructuras estables. Además, se calcularon los órdenes de enlace de los agregados con el programa Natural Bond Orbital (NBO) para tener un indicativo de la fuerza de los

puentes de hidrógeno. Es importante mencionar que además de la corrección de counterpoise se tuvo en cuenta la corrección de la energía del punto cero para las energías de asociación, la energía del punto cero es significativa en sistemas enlazados por puentes de hidrógeno, donde su valor puede corresponder a más del 50% de la energía de interacción total (Mó, Yáñez and Elguero, 1992). Las energías de asociación fueron calculadas como la diferencia entre la energía del agregado y la energía de los monómeros aislados. Todos los cálculos se llevaron a cabo usando el programa Gaussian 03.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Monómeros

El etanol por ser una molécula de cadena abierta y poseer un enlace simple que conecta dos átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  tiene un número infinito de conformaciones posibles (March, 1985). Sin embargo, se han caracterizado tres mínimos mayoritarios sobre la superficie de energía potencial, los cuales son: el monómero trans del etanol (t) y dos enantiómeros gauche (g1 y g2), los cuales se muestran en la Figura 1. Estos tres conformeros se diferencian en la orientación del grupo hidroxilo respecto a la parte alquílica de la molécula, la cual corresponde a ángulos diedros de  $180^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $-60^\circ$ , para el trans, gauche 1 y gauche 2 respectivamente, formado entre los átomos C, C, O, y el H que está unido al oxígeno de la molécula de etanol, (ver Tabla 1) (Perchard and Josien, 1968; Takano, Sasada and Satoh, 1968; Fang and Swofford, 1984; Ehbrecht and Huisken, 1997).

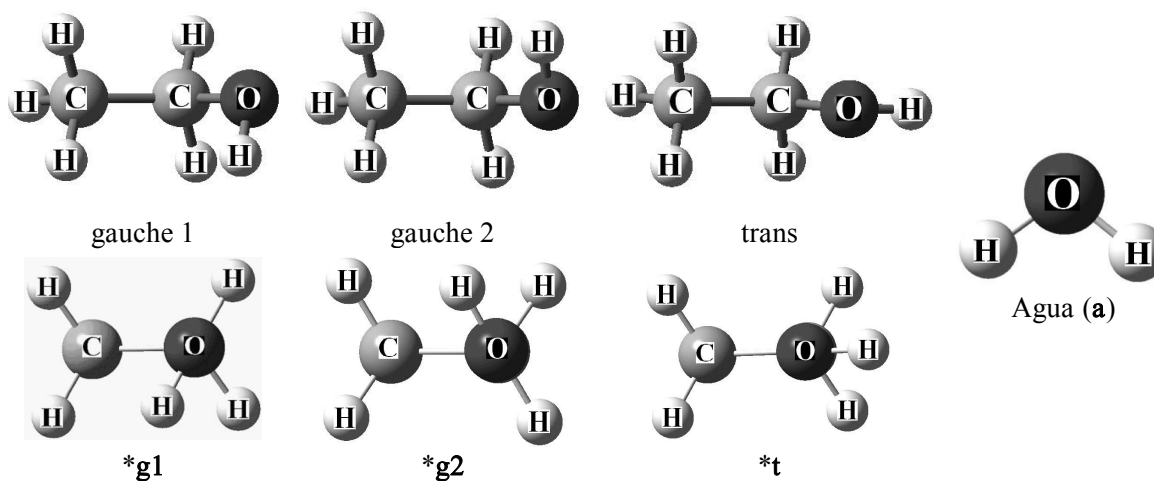


Figura 1. Estructuras de los monómeros (\*Proyección de Fischer) del etanol y el agua.

La espectroscopia infrarroja y la espectroscopia de microondas han sido utilizadas para estudiar el isomerismo rotacional del etanol, se ha encontrado que la especie trans es para todos los casos más estable que la gauche. Por medio de la espectroscopia de microondas se determinó que la diferencia de energía entre los conformeros gauche y trans es de  $41.2 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.119 \pm 0.014 \text{ kcal/mol}$ ) (Kakar and Quade, 1980), un valor similar fue reportado en un estudio reciente del espectro de microondas del etanol gauche en la región de 51 a 505 GHz donde se sugiere que dicha diferencia de energía es de  $39.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.113 \text{ kcal/mol}$ ) (Pearson, Sastry, Herbst et al., 1996). Por otro lado, según un estudio del espectro de sobretonos del etanol en fase gaseosa la diferencia de entalpía de estos dos conformeros es de  $0.7 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$  (Coussan, Bouteiller, Perchard et al., 1998). Shaw, et al. (Shaw, Wieser, Dutler et al., 1990) reportaron que el etanol gauche es favorecido en fase gaseosa por una razón de 6:4, y se concluye que el etanol existe como una mezcla de 42:58 de las formas trans:gauche a causa de la existencia de sus dos enantiómeros equivalentes gauche 1 y gauche 2.

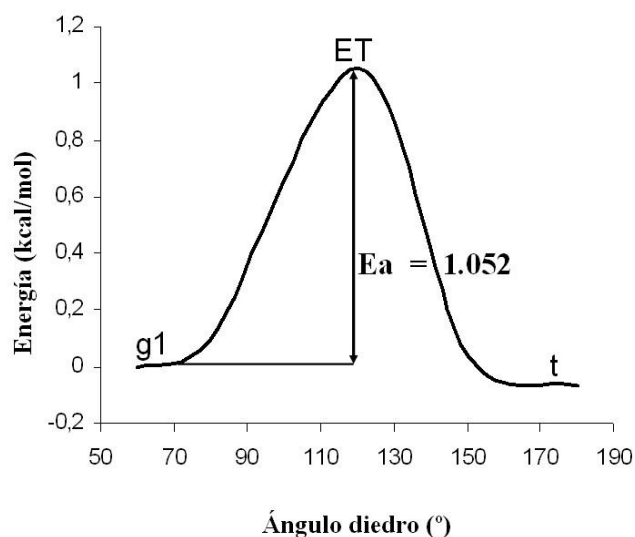
**Tabla 1.** Parámetros geométricos de los conformeros de etanol y la molécula de agua. Frecuencias de estiramiento del enlace O–H.

Conformero	Distancia O–H (Å)	Ángulo O–H–O (°)	Ángulo diedro CCOH (°)	Frecuencia O–H ( $\text{cm}^{-1}$ )
Agua	0.9652	105.813	-	3807 simétrico, 3930 asimétrico
trans	0.9651	-	179.962	3839
gauche 1	0.9661	-	61.247	3823
gauche 2	0.9662	-	-61.479	3822

Los resultados obtenidos en este estudio están en acuerdo con los reportados en la literatura científica, puesto que el etanol trans es el monómero más estable por  $0.063 \text{ kcal/mol}$  y  $0.188 \text{ kcal/mol}$  determinados usando B3LYP y MP2, respectivamente. Adicionalmente, se encontró el valor de  $1.052 \text{ kcal/mol}$  para la barrera energética (ver Figura 2) para el paso del etanol gauche al etanol trans, utilizando el modelo químico B3LYP/6-31+G(d,p). Se confirmó que la estructura de máxima energía para el perfil energético de este proceso corresponde al estado de transición (ET) ya que presentó una frecuencia imaginaria para el movimiento correspondiente a la rotación con respecto al enlace C–O y además fue confirmado con un cálculo de coordenada intrínseca de reacción. Esta baja barrera energética al igual que la pequeña diferencia de energía entre estos conformeros da lugar a la posibilidad de que ocurran

cambios de conformación con facilidad. Esto también fue planteado por Dyczmons (Dyczmons, 2004) en su estudio teórico de dímeros de etanol utilizando el modelo químico:

CCSD-(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ, quien reportó una barrera energética gauche-trans del etanol de  $0.93 \text{ kcal/mol}$ , es decir, una barrera incluso menor que la hallada en el presente estudio. La diferencia puede ser debida a que Dyczmons utiliza un grupo básico mayor que el utilizado en este estudio, lo que se puede concluir al observar en dicho estudio que al ir aumentando el grupo básico el valor de dicha barrera disminuye alrededor de un 12%: MP2/6-31++(2d,p):  $0.98 \text{ kcal/mol}$  y MP2/6-311++(3df,2p):  $0.86 \text{ kcal/mol}$ .



**Figura 2.** Diagrama de energía para el paso del etanol gauche 1 (g1) al etanol trans (t).

## 3.2. Dímeros y Heterodímeros

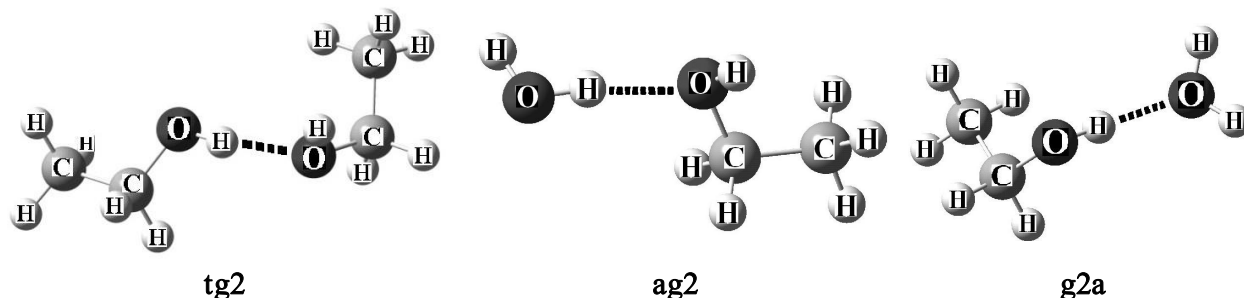
### 3.2.1. Parámetros Geométricos

Los resultados obtenidos con B3LYP muestran las mismas tendencias que se obtuvieron con MP2, tanto en parámetros geométricos como termodinámicos, por lo tanto solo se muestran los correspondientes a B3LYP teniendo en cuenta que los heterotrimeros solo fueron obtenidos con DFT.

Debido a la combinación de los tres conformeros de etanol: trans, gauche 1 y gauche 2 y teniendo en cuenta la anfotericidad de sus enlaces O–H, lo mismo que la anfotericidad de los enlaces O–H de la molécula de agua, se hallaron nueve diferentes dímeros de etanol y seis heterodímeros entre la molécula de agua y los

conformeros de etanol. La nomenclatura utilizada  $XxYy$ , en acuerdo con la simbología utilizada por Dyczmons (Dyczmons, 2004), significa que el primer monómero ( $Xx$ ) es el dador de protón y el segundo ( $Yy$ ) es el aceptor de protón en el agregado, donde  $x$  y  $y$  pueden tomar valores 1 ó 2 que corresponden a las geometrías gauche1, gauche2 o ningún valor para la

geometría trans y el agua,  $X$  y  $Y$  pueden ser t, g o a según sea trans, gauche o agua respectivamente. Para una mejor ilustración los puentes de hidrógeno se muestran con líneas punteadas y solo se muestran tres agregados de los quince hallados para estas dos clases de agregados en la Figura 3, porque todos son muy similares entre sí.



**Figura 3.** Estructuras del dímero  $tg2a$  y los heterodímeros  $g2a$  y  $ag2$ .

Los datos de las Tablas 1 y 2 muestran que la distancia O–H aumenta, tanto en la molécula dadora de protón como en la aceptora cuando los monómeros hacen parte de los dímeros y heterodímeros, siendo más pronunciado el aumento para la molécula dadora, ya que ésta contiene el átomo de hidrógeno que interacciona con un par electrónico libre del oxígeno formando el puente de hidrógeno. Como un ejemplo se muestran en la Tabla 3 los cambios sufridos por los monómeros de etanol trans dentro del dímero trans-trans, los cambios en el ángulo diedro CCOH significan que el enlace O–H se aleja del plano de simetría que pasa por los átomos C, C y O  $-1.2\%$  ó  $-0.1\%$  según pertenezca el O–H a la molécula aceptora o dadora de protón. En cuanto al enlace O–H, éste aumenta un  $0.7\%$  más para la molécula dadora que para la aceptora. Se encuentra una correlación entre la distancia del puente de hidrógeno, las distancia

intermolecular oxígeno-oxígeno y el orden de enlace para cada estructura. En la Tabla 2 se puede ver que los mayores órdenes de enlace corresponden a los dímeros que poseen distancias O–O y puentes de hidrógeno O–H—O que se encuentran dentro de los valores más bajos para ambos tipos de agregados, donde las distancias intermoleculares O–O son reportadas y comparadas porque se consideran un indicativo de la fuerza de los puentes de hidrógeno, lo mismo que las frecuencias de estiramiento del enlace O–H de la molécula dadora de protón en el agregado. Es así como distancias O–O mayores a  $2.7 \text{ \AA}$  correspondientes a frecuencias de estiramiento del enlace O–H mayores de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  clasifican los puentes de hidrógeno en la categoría débil, en la cual encontramos los puentes de hidrógeno de estas quince estructuras (Koch and Holthausen, 1999)

**Tabla 2.** Parámetros geométricos de los dímeros etanol-etanol y heterodímeros agua-etanol y etanol-agua. Frecuencias de estiramiento del enlace O–H dador de protón.

Agregado	Distancia O–H (Å) <sup>a</sup>	Distancia puente de hidrógeno (Å)	Distancia O–O (Å)	Ángulo CCOH y O–H–O (°) <sup>a</sup>	Orden de enlace del puente de hidrógeno	Frecuencia O–H (cm <sup>-1</sup> )
<i>Dímeros</i>						
tt	0.9743 (0.9660)	1.9071	2.8774	180 (178)	0.0427	3665
tg1	0.9744 (0.9667)	1.8985	2.8694	180 (60)	0.0428	3662
tg2	0.9744 (0.9667)	1.8985	2.8658	180 (-60)	0.0427	3663
g1g1	0.9747 (0.9667)	1.9054	2.8718	66 (60)	0.0421	3658
g1g2	0.9748 (0.9667)	1.9028	2.8681	67 (-60)	0.0425	3657
g1t	0.9746 (0.9660)	1.9202	2.8879	67 (178)	0.0415	3662
g2g2	0.9745 (0.9668)	1.9085	2.8789	-67 (-61)	0.0411	3662
g2g1	0.9748 (0.9667)	1.9033	2.8674	-68 (60)	0.0425	3657
g2t	0.9746 (0.9661)	1.9128	2.8826	-68 (178)	0.0422	3660
<i>Heterodímeros</i>						
at	0.9756 (0.9662)	1.8890	2.8587	106 (177)	0.0426	3646 (3893) <sup>b</sup>
ag1	0.9759 (0.9668)	1.8785	2.3440	106 (60)	0.0431	3641 (3894) <sup>b</sup>
ag2	0.9755 (0.9668)	1.8839	2.8558	106 (-62)	0.0413	3650 (3894) <sup>b</sup>
ta	0.9722 (0.9658)	1.9342	2.9038	(180) 106	0.0349	3710
g1a	0.9726 (0.9658)	1.9415	2.9112	(66) 106	0.0343	3704
g2a	0.9726 (0.9658)	1.9418	2.9108	(-67) 106	0.0343	3704

<sup>a</sup>El primer número corresponde a la molécula dadora y el número entre paréntesis corresponde a la molécula aceptora de protón.

<sup>b</sup>El primer número corresponde al modo vibracional simétrico y el número entre paréntesis corresponde al

Comparando los dímeros y heterotrimeros vemos que el promedio del orden de enlace para los puentes de hidrógeno de los heterodímeros es de  $0.0384 \pm 0.0043$  y por lo tanto menor que el promedio del orden de enlace obtenido para los dímeros  $0.0422 \pm 0.0005$ , por lo tanto los heterodímeros tienen menor efecto de transferencia de carga en la reacción de dimerización. Adicionalmente, los heterodímeros donde el agua es

la molécula dadora de protón poseen un valor mayor en el orden de enlace del puente de hidrógeno como evidencia del efecto inductor de electrones del grupo alquilo (metil) del etanol que hace que la nube electrónica de los pares libres de electrones en el oxígeno esté más disponible y por lo tanto la interacción con el hidrógeno aceptor del agua es más fuerte.

**Tabla 3.** Cambios en la geometría del conformero trans dentro del dímero trans-trans.

Parámetro	Monómero trans	Monómero aceptor	Monómero dador
Ángulo diedro CCOH(°)	179.962	177.756 (-1.2%)	179.843 (-0.1%)
Distancia O–H (Å)	0.9651	0.9660 (0.1%)	0.9743 (0.8%)

Otra evidencia de la formación de los puentes de hidrógeno y que corrobora que son más fuertes los correspondientes a los dímeros en comparación con los heterodímeros es el corrimiento al rojo o “redshift” que tiene lugar por la disminución en el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) que sufre la frecuencia de estiramiento de los enlaces O–H de la molécula dadora de protón a causa del debilitamiento de dicho enlace al formarse el puente de hidrógeno. El “redshift” se encuentra en un rango de  $160\text{-}176\text{ cm}^{-1}$  y  $36\text{-}166\text{ cm}^{-1}$  para los dímeros y heterodímeros respectivamente. Para estos últimos se tuvo en cuenta tanto el estiramiento simétrico como el asimétrico de los enlaces O–H de la molécula de agua. Los valores reportados en cuanto al “redshift” sufridos por los dímeros son similares a los reportado por González et al. (Gonzalez, Mo et al., 1999) en su estudio de dímeros y trímeros cíclicos de etanol, quienes ubicaron esta frecuencia de estiramiento a un “redshift” de  $161\text{ cm}^{-1}$  (ver Tablas 1 y 2).

### 3.2.2. Información Termodinámica

Comparando las energías con las entalpías de dimerización tenemos una corrección por temperatura menor a  $1.5\text{ kcal/mol}$ , teniendo en cuenta tanto la corrección de counterpoise como la corrección por la energía del punto cero para el cálculo de la energía de dimerización.

Las entalpías de dimerización calculadas teóricamente a  $298\text{ K}$  están dentro del rango experimental de las entalpías de dimerización obtenido para los dímeros

con los métodos de capacidad calorífica, espectroscopía infrarroja y densidad de vapor:  $-3.4$  a  $-6.2\text{ kcal/mol}$  (Barrow, 1952; Kretschmer and Wiebe, 1954). De igual forma para los heterodímeros, con excepción de aquellos donde el agua actúa como aceptor de protón, las entalpías de dimerización se encuentran dentro del rango experimental de  $-5.6 \pm 1.5\text{ kcal/mol}$  hallado por Katrib, et al. (Katrib, Mirabel et al., 2002).

La mayor fuerza de interacción mostrada por los heterodímeros donde el agua es la molécula dadora de protón concuerda con las energía y entalpías de dimerización, es decir, dichos heterodímeros presentan las entalpías de formación más exotérmicas, al igual que las entalpías calculadas por Katrib, et al.  $DH_{\text{dim}} = -5.4\text{ kcal/mol}$  (at) y  $DH_{\text{dim}} = -4.5\text{ kcal/mol}$  (ta).

Los resultados para la energía libre de Gibbs muestran valores positivos indicando que esta reacción no es espontánea, estando en buen acuerdo con lo esperado, puesto que son agregados inestables los cuales son difíciles de aislar, es así como se encuentra reportado en la literatura científica estudios de complejos de etanol a temperaturas de  $-250^\circ\text{C}$  ( $23\text{ K}$ ) atrapados en matrices de argón o nitrógeno para evitar el isomerismo rotacional (Ehbrecht and Huisken, 1997; Coussan, Bouteiller et al., 1998). Sin embargo, son mayores estos valores para los dímeros en comparación con los heterodímeros mostrando esto la preferencia del etanol por interaccionar con el agua en vez de interaccionar con otra molécula de etanol (ver Tabla 4).

**Tabla 4.** Energías de dimerización ( $\Delta E_{\text{dim}}$ ) a  $0\text{ K}$ , entalpías de dimerización ( $\Delta H_{\text{dim}}$ ) y energías libres de Gibbs de dimerización ( $\Delta G_{\text{dim}}$ ) a  $298\text{ K}$  para los dímeros etanol-etanol y heterodímeros agua-etanol y etanol-agua en  $\text{kcal/mol}$ .

Agregado	$\Delta E_{\text{dim}}^a$	$\Delta H_{\text{dim}}$	$\Delta G_{\text{dim}}$
<i>Dímeros</i>			
tt	-3.69	-4.08	3.54
tg1	-3.92	-4.22	3.20
tg2	-3.93	-4.22	3.05
g1g1	-3.79	-4.11	3.46
g1g2	-3.79	-4.13	3.59
g1t	-3.46	-3.88	3.96
g2g2	-3.72	-4.01	3.61
g2g1	-3.79	-4.13	3.40
g2t	-3.61	-4.00	3.70
<i>Heterodímeros</i>			
at	-3.44	-4.50	2.94
ag1	-3.64	-4.64	2.57
ag2	-3.60	-4.51	2.47
ta	-3.01	-3.91	2.38
g1a	-2.90	-3.81	2.66
g2a	-2.89	-3.80	2.78

<sup>a</sup> $\Delta E_{\text{dim}}$  incluye corrección del error por superposición de grupos básicos y corrección de la energía del punto cero.

### 3.3. Heterotrimeros

#### 3.3.1. Parámetros Geométricos

La notación para estos agregados es:  $XxYyZz$  o  $cXxYyZz$ , diferenciándose de la utilizada para los dímeros y heterodímeros en las letras  $Zz$  para indicar un tercer monómero y en la letra  $c$  la cual hace referencia al hecho de haber obtenido algunos heterotrimeros que presentan un patrón cíclico en sus puentes de hidrógeno del tipo O—H—O. Los puentes de hidrógeno son nombrados con las letras **A**, **B**, **C** y

**D** en la Figura 4, en donde para efectos de ilustración solo se muestran una o dos estructuras pertenecientes a cada grupo de los cinco en los que fueron clasificadas las treinta y cinco estructuras estables que fueron optimizadas: Grupo 1: agregados agua-etanol-etanol (**atg1**, **atg2**), Grupo 2: agregados etanol-etanol-agua (**tg2a**), Grupo 3: agregados etanol-agua-etanol (**g2at**, **g1ag2**), Grupo 4: agregados cíclicos agua-etanol-etanol (**cag2t**, **cag2g2**) y Grupo 5: agregados cíclicos etanol-agua-etanol (**tag1**).

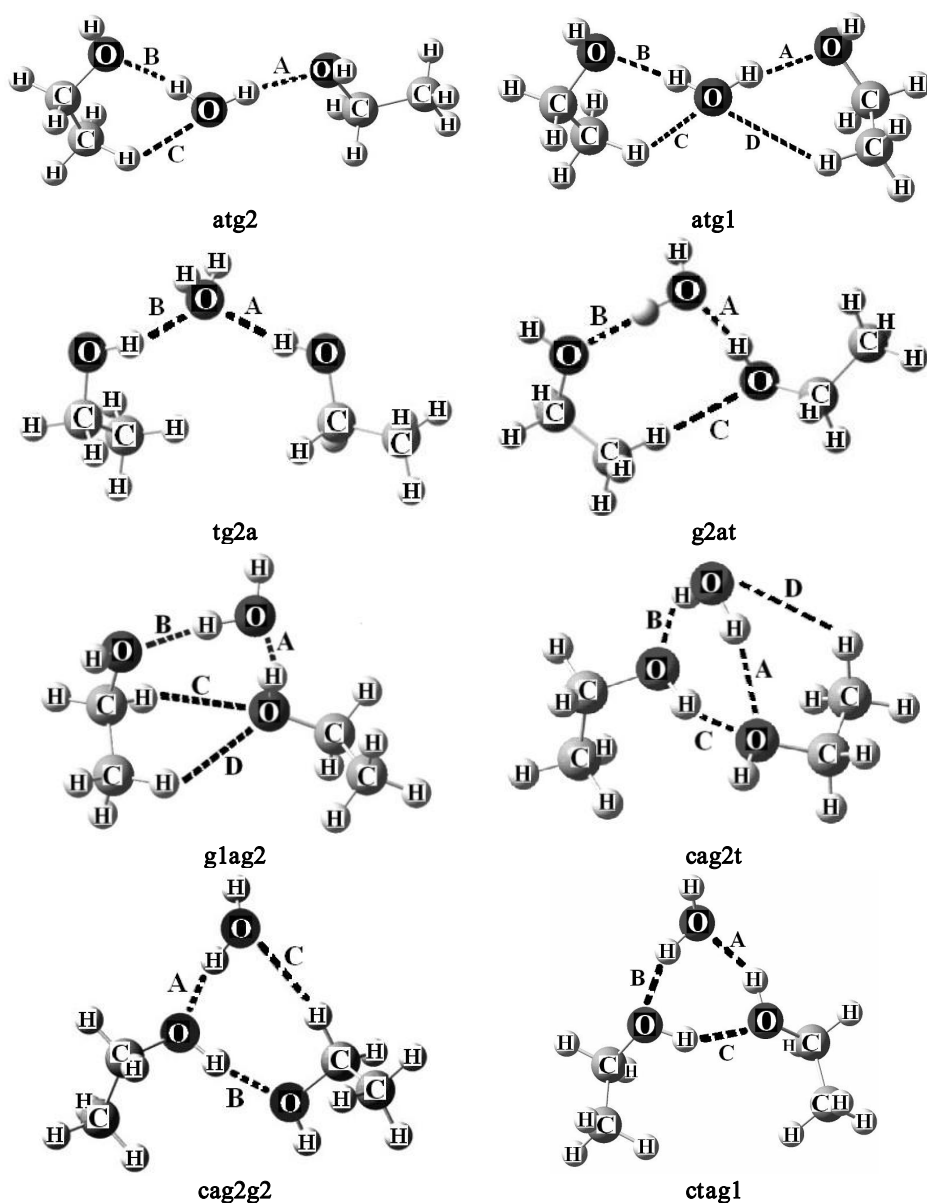


Figura 4. Estructuras de los heterotrimeros **atg2**, **atg1**, **tg2a**, **g2at**, **g1ag2**, **cag2t**, **cag2g2** y **ctag1**.



Las estructuras pertenecientes a los grupos 1 y 2, donde el agua actúa como una molécula doblemente dadora de protón y doblemente aceptora de protón respectivamente, presentan dos puentes de hidrógeno del tipo O—H—O prácticamente equivalentes (ver orden de enlace y distancias de los puentes de hidrógeno en la Tabla 5). Sin embargo, las distancias de estos puentes de hidrógeno para los heterotrimeros del grupo 2 son mayores las correspondientes a los heterotrimeros del grupo 1, esto se correlaciona con órdenes de enlace menores para los puentes de hidrógeno de los heterotrimeros del grupo 2. Por lo tanto, como ya fue observado en los heterodimeros, los puentes de hidrógeno para los agregados en los cuales la molécula de etanol es la molécula aceptora de protón son más fuertes. Adicionalmente, en esta investigación proponemos la existencia de puentes de hidrógeno del tipo C—H—O en algunos heterotrimeros del grupo 1 con base en los cálculos de orden de enlace, con excepción de las estructuras **ag1g1** y **ag1g2**, estas interacciones débiles, del tipo C—H—O, presentan un orden de enlace promedio de  $0.0026 \pm 0.0002$  y una distancia del puente de hidrógeno de 2.8733 a 3.1495 Å, incluso para las estructuras **att** y **atg1** se sugiere la presencia de dos puentes de hidrógeno de este tipo. Los resultados están en acuerdo con lo reportado en la literatura científica de agregados con puentes de hidrógeno diferentes a aquellos que involucran dos átomos de oxígeno, tales como C—H—δ y C—H—O, los cuales son para cada sistema en particular más débiles que los puentes de hidrógeno del tipo O—H—O. En estos estudios estas interacciones son caracterizadas con herramientas como la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace evidenciándose estos puentes de hidrógeno con distancias de hasta 4.3 Å (Parthasarathi, Subramanian et al., 2005).

Los agregados del grupo 3 tienen un patrón cíclico al formar un puente de hidrógeno del tipo C—H—O con una distancia promedio de  $2.6572 \pm 0.2834$  Å y un orden de enlace entre 0.0017-0.0119. Los puentes de hidrógeno del tipo O—H—O de estas estructuras son de los más cortos y más fuertes al compararlos con los demás heterotrimeros. Tienen distancias hasta de 1.8001 Å y órdenes de enlace por encima de 0.0500. Estos valores son similares a los correspondientes a los puentes de hidrógeno de los heterotrimeros del grupo 5 que presentan un patrón cíclico de tres puentes de hidrógeno del tipo O—H—O, este comportamiento puede ser debido a la influencia de puentes de hidrógeno del tipo C—H—O que a pesar de ser interacciones débiles obligan a las estructuras del grupo 3 a tomar una configuración en la que se ven favorecidos los demás puentes de hidrógeno.

Finalmente, dentro del grupo 4, luego de la optimización de la geometría, las estructuras **cag1g1**, **cag2g1**, **cag2g2**, **catg1**, **catg2** forman puentes de hidrógeno del tipo C—H—O en vez de puentes de hidrógeno del tipo O—H—O entre la molécula de etanol de la derecha con la molécula de agua, con una distancia promedio de  $2.4731 \pm 0.0175$  Å y un orden de enlace promedio de  $0.0071 \pm 0.0018$ . Solo en las estructuras **catt**, **cag1t**, **cag2t** el agua se comporta como doblemente dadora de protón con un patrón cíclico en sus puentes de hidrógeno del tipo O—H—O. Adicionalmente, estas cuatro estructuras formaron un puente de hidrógeno del tipo C—H—O con una distancia promedio de  $3.1898 \pm 0.0539$  Å y orden de enlace promedio de  $0.0021 \pm 0.0003$  (ver Tabla 5).

**Tabla 5.** Energías ( $\Delta E_{\text{tri}}$ ) a 0 K, entalpías ( $\Delta H_{\text{tri}}$ ) y energías libres de Gibbs de trimerización ( $\Delta G_{\text{tri}}$ ) a 298 K para los heterotrimeros en kcal/mol. Distancia y orden de enlace de los puentes de hidrógeno O—H—O y C—H—O.

Hetero-trímero	$\Delta E_{\text{tri}}^a$	$\Delta H_{\text{tri}}$	$\Delta G_{\text{tri}}$	Distancia de los puentes de hidrógeno O—H—O(Å) <sup>b</sup>	Orden de enlace de los puentes de hidrógeno O—H—O <sup>b</sup>	Distancia de los puentes de hidrógeno C—H—O(Å) <sup>b</sup>	Orden de enlace de los puentes de hidrógeno C—H—O <sup>b</sup>
<i>Grupo 1: agregados agua-etanol-etanol</i>							
att	-6.31	-8.03	8.55	A 1.9520	A 0.0283	C 3.1382	C 0.0026
				B 1.9520	B 0.0283	D 3.1030	D 0.0026
atg1	-6.28	-7.60	6.41	A 1.9473	A 0.0351	C 2.8733	C 0.0022
				B 1.9454	B 0.0347	D 3.1495	D 0.0025
atg2	-6.14	-7.41	6.65	A 1.9481	A 0.0341	C 3.0165	C 0.0027
				B 1.9516	B 0.0347		
ag1g1	-6.24	-7.94	7.83	A 1.9499	A 0.0338	-	-
				B 1.9496	B 0.0338		
ag1g2	-6.27	-7.96	7.70	A 1.9493	A 0.0337	-	-
				B 1.9486	B 0.0338		
ag2g2	-6.34	-8.15	8.63	A 1.9445	A 0.0342	C 3.4863	C 0.0028
				B 1.9514	B 0.0341		
<i>Grupo 2: agregados etanol-etanol-agua</i>							
tta	-5.33	-6.44	6.38	A 1.9933	A 0.0295	-	-
				B 1.9933	B 0.0295		
tg1a	-5.20	-6.29	7.21	A 1.9905	A 0.0299	-	-
				B 2.0097	B 0.0282		
tg2a	-5.26	-6.30	6.06	A 1.9901	A 0.0300	-	-
				B 2.0109	B 0.0283		
g1g1a	-5.12	-6.75	8.63	A 2.0066	A 0.0289	-	-
				B 2.0041	B 0.0287		
g2g2a	-5.08	-6.73	9.41	A 2.0043	A 0.0284	-	-
				B 2.0074	B 0.0289		
<i>Grupo 3: agregados etanol-agua-etanol</i>							
tat	-7.99	-9.86	6.47	A 1.8523	A 0.0511	C 2.5606	C 0.0113
				B 1.8388	B 0.0499		
g1ag1	-8.95	-10.67	5.22	A 1.8691	A 0.0505	C 2.5281	C 0.0089
				B 1.8076	B 0.0517		
glat	-7.89	-9.92	6.10	A 1.8610	A 0.0503	C 2.5903	C 0.0101
				B 1.8410	B 0.0496		
g1ag2	-8.90	-10.76	5.49	A 1.8685	A 0.0503	C 2.5838	C 0.0062
				B 1.8001	B 0.0539	D 3.3549	D 0.0017
g2at	-7.92	-9.81	6.63	A 1.8598	A 0.0504	C 2.5680	C 0.0119
				B 1.8382	B 0.0497		
g2ag1	-8.94	-10.72	5.71	A 1.8676	A 0.0506	C 2.5023	C 0.0108
				B 1.8085	B 0.0511		
g2ag2	-8.95	-10.82	5.94	A 1.8658	A 0.0507	C 2.5694	C 0.0071
				B 1.8002	B 0.0536		

Continuación **Tabla 5**

<i>Grupo 4: agregados cíclicos agua-etanol-etanol</i>									
catt	-8.24	-8.76	8.81	A	2.2733	A	0.0122	D 3.2692	D 0.0018
				B	2.0818	B	0.0270		
				C	1.9646	C	0.0349		
catg1	-9.21	-11.09	5.92	A	1.8219	A	0.0570	C 2.4731	C 0.0089
				B	1.8342	B	0.0558		
				C	1.8286	C	0.0582		
catg2	-9.21	-10.95	5.97	A	1.8286	A	0.0582	C 2.4600	C 0.0053
				B	1.8301	B	0.0500		
				C	1.8286	C	0.0582		
cag1t	-6.42	-7.92	8.24	A	2.2733	A	0.0150	D 3.1735	D 0.0024
				B	2.0818	B	0.0224		
				C	1.9646	C	0.0308		
cag1g1	-9.11	-10.95	6.21	A	1.8298	A	0.0562	C 2.4875	C 0.0089
				B	1.8298	B	0.0548		
				C	2.2480	C	0.0134		
cag2t	-6.52	-8.04	7.93	A	2.0859	A	0.0261	D 3.1626	D 0.0024
				B	1.9919	B	0.0318		
				C	1.8250	C	0.0573		
cag2g1	-9.42	-11.04	5.43	A	1.8250	A	0.0573	C 2.4930	C 0.0072
				B	1.8304	B	0.0518		
				C	1.8255	C	0.0572		
cag2g2	-9.30	-10.93	5.66	A	1.8255	A	0.0572	C 2.4519	C 0.0052
				B	1.8378	B	0.0492		
				C		C			
<i>Grupo 5: agregados cíclicos etanol-agua-etanol</i>									
ctat	-11.37	-13.54	3.99	A	1.9124	A	0.0440	-	-
				B	1.8524	B	0.0548		
				C	1.9162	C	0.0462		
ctag1	-11.35	-13.50	4.34	A	1.9073	A	0.0446	-	-
				B	1.8470	B	0.0553		
				C	1.9308	C	0.0434		
ctag2	-11.17	-13.29	4.27	A	1.9091	A	0.0449	-	-
				B	1.8562	B	0.0517		
				C	1.9283	C	0.0455		
cg1at	-11.45	-13.62	4.01	A	1.9193	A	0.0434	-	-
				B	1.8517	B	0.0549		
				C	1.9057	C	0.0482		
cg1ag1	-11.55	-13.62	3.89	A	1.9150	A	0.0439	-	-
				B	1.8480	B	0.0547		
				C	1.9138	C	0.0463		
cg1ag2	-11.32	-13.39	3.98	A	1.9149	A	0.0444	-	-
				B	1.8556	B	0.0509		
				C	1.9175	C	0.0463		
cg2at	-11.29	-13.41	4.14	A	1.9221	A	0.0429	-	-
				B	1.8505	B	0.0555		
				C	1.9138	C	0.0444		
cg2ag1	-11.33	-13.41	3.84	A	1.9175	A	0.0435	-	-
				B	1.8482	B	0.0551		
				C	1.9249	C	0.0426		
cg2ag2	-11.05	-13.65	5.95	A	1.9242	A	0.0427	-	-
				B	1.8518	B	0.0524		
				C	1.9378	C	0.0370		

<sup>a</sup> $\Delta E_{\text{int}}$  incluye corrección del error por superposición de grupos básicos y corrección de la energía del punto cero.

<sup>b</sup>A, B, C y D corresponden a la manera como se designaron dichos puentes (ver Figura 4).

### 3.3.2. Información Termodinámica

De manera general, según el  $\Delta G_{\text{trim}}$ , se tiene el siguiente orden de estabilidad para los heterotrimeros, **grupo 5 > grupo 3 > grupo 4 > grupo 1 > grupo 2**. Sin embargo, este parámetro termodinámico sigue siendo positivo, indicando que incluso con tres moléculas los agregados etanol-agua no se forman espontáneamente. Los heterotrimeros del grupo 3 tienen un  $\Delta G_{\text{trim}}$  menor en comparación con la mayoría de los heterotrimeros de los grupos 1 y 2 e incluso menores que algunos heterotrimeros con patrón cíclico en sus puentes de hidrógeno del tipo O—H—O que pertenecen al grupo 4, esto podría deberse a un efecto estabilizante que tiene la presencia del puente de hidrógeno del tipo C—H—O en cada una de las estructuras de este grupo. Algo importante es que las estructuras **catt**, **cag1t**, **cag2t** del grupo 4 aunque poseen tanto puentes de hidrógeno del tipo C—H—O como puentes de hidrógeno del tipo O—H—O, según los parámetros termodinámicos, son los agregados menos estables y con energía de formación menos exotérmica de los de su clase, esto no es sorprendente ya que los puentes de hidrógeno del tipo C—H—O son muy débiles según se ve en el valor del orden de enlace, luego su contribución no fue significativa para la estabilidad de las estructuras.

Para esta clase de agregados la corrección por temperatura es menor a 2 kcal/mol, es decir, un poco mayor que la correspondiente a la reacción de dimerización y las entalpías de trimerización son incluso de -14 kcal/mol como es el caso de los heterotrimeros del grupo 5 (ver Tabla 5).

Los resultados de tetrámeros, heterotetrámeros y agregados de mayor tamaño serán publicados posteriormente.

## 4. CONCLUSIONES

La pequeña barrera rotacional (1.052 kcal/mol) del etanol y los dos enantiómeros posibles del monómero gauche confirman la abundancia del etanol gauche frente al etanol trans en una relación 6:4. Teniendo en cuenta estos tres conformeros del etanol, se encuentra para los heterotrimeros pertenecientes al grupo 5 puentes de hidrógeno más fuertes en comparación con los dímeros y los heterodímeros. Adicionalmente, se propone la formación de puentes de hidrógeno del tipo C—H—O en la mayoría de los heterotrimeros con

excepción de las estructuras pertenecientes a los grupos 2 y 5. Se sugiere que estos puentes de hidrógeno contribuyen grandemente a la estabilización del azeótropo etanol-agua. La energía libre de Gibbs positiva de los diferentes agregados da cuenta de la inestabilidad de dichos agregados los cuales se espera que vengán a ser energéticamente favorables a medida que crecen en tamaño.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agraden a la Universidad de Antioquia la financiación del Programa “Sostenibilidad”. SMM agradece al Programa “Jóvenes Investigadores” de la Universidad de Antioquia por el apoyo económico recibido. JFE agradece a Colciencias y a la Universidad de Antioquia por la beca para realizar estudios de doctorado.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Amer, A. M., 2000. Investigating polymeric entrainers for azeotropic distillation of the ethanol/water and MTBE/methanol Systems. En: Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, No. 10, pp. 3901-3906.
- Barrow, G. M., 1952. Heat capacity, gas imperfection, infrared spectra, and internal rotation barriers of ethyl alcohol. En: Journal of Chemical Physics, Vol. 20, No., pp. 1739-1744.
- Bobadilla, E., 1997. Factores que determinan la emisión de contaminantes gaseosos y particulados por la combustión de combustibles fósiles. En: Revista Facultad de Ingeniería (Medellín), No. 15, pp. 51-61.
- Cassedy, E. S., 1990. Paradigms of new technologies. Introduction to energy. Resources, technology, and society. Cambridge, Cambridge University Press. pp. 289-293.
- Chum, H. L. y Overend, R. P., 2001. Biomass and renewable fuels. En: Fuel Processing Technology, Vol. 71, No. 1-3, pp. 187-195.
- Coelho, S. T. y Goldemberg, J., 2004. Alternative transportation fuels: contemporary case studies. Encyclopedia of energy. 1. pp. 1-16.
- Coker, E. N., Oldroyd, R. y Warren, J. S., 2003. Method of dewatering organic liquids. United States Patent, BP Chemicals Limited, London (GB).

- Coussan, S., Bouteiller, Y., Perchard, J. P. y Zheng, W. Q., 1998. Rotational isomerism of ethanol and matrix isolation infrared spectroscopy. En: *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 102, No. 29, pp. 5789-5793.
- Curtiss, L. A. y Blander, M., 1988. Thermodynamic properties of gas-phase hydrogen-bonded complexes. En: *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States), Vol. 88, No. 6, pp. 827-41.
- Dyczmons, V., 2004. Dimers of ethanol. En: *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 108, No. 11, pp. 2080-2086.
- Ehbrecht, M. y Huisken, F., 1997. Vibrational spectroscopy of ethanol molecules and complexes selectively prepared in the gas phase and adsorbed on large argon clusters. En: *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 101, No. 42, pp. 7768-7777.
- Fang, H. L. y Swofford, R. L., 1984. Molecular conformers in gas-phase ethanol: a temperature study of vibrational overtones. En: *Chemical Physics Letters*, Vol. 105, No. 1, pp. 5-11.
- Farrell Alexander, E., Plevin Richard, J., Turner Brian, T., Jones Andrew, D., O'Hare, M. y Kammen Daniel, M., 2006. Ethanol can contribute to energy and environmental goals. En: *Science*, Vol. 311, No. 5760, pp. 506-508.
- Foreman, J. B., 1996. *Exploring chemistry with electronic structure methods gaussian*. Pittsburgh, Gaussian, Inc.
- Frisch, M. J., Del Bene, J. E., Binkley, J. S. y Schaefer, H. F., III, 1986. Extensive theoretical studies of the hydrogen-bonded complexes water dimer, diaquahydrogen(1<sup>+</sup>)((H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>), hydrogen fluoride dimer, di(hydrofluoro)hydrogen(1<sup>+</sup>)((HF)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>), fluoride (F<sub>2</sub>H<sup>-</sup>), and ammonia dimer. En: *Journal of Chemical Physics*, Vol. 84, No. 4, pp. 2279-2289.
- González, L., M., O. y Yanez, M., 1999. Density functional theory study on ethanol dimers and cyclic ethanol trimers. En: *Journal of Chemical Physics*, Vol. 111, No. 9, pp. 3855-3861.
- Gonzalez, L., M., O., Yánez, M. y Elguero, J., 1996. Cooperative effects in water trimers. The performance of density functional approaches. En: *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Vol. 317, No., pp. 1-10.
- Greenbank, M. y Rosene, M. R., 1984. *Process for dehydrating ethanol*. United States, Calgon Carbon Corporation (Pittsburgh, PA).
- Hamann, D. R., 1997. H<sub>2</sub>O hydrogen bonding in density-functional theory. En: *Physical Review B: Condensed Matter*, Vol. 55, No. 16, pp. R10157-R10160.
- Jensen, F., 1999. *Introduction to computational chemistry*. Chichester.
- Johnson, E. R. y Dilabio, G. A., 2006. Structure and binding energies in van der Waals dimers: Comparison between density functional theory and correlated ab initio methods. En: *Chemical Physics Letters*, Vol. 419, No., pp. 33-339.
- Jursi, B. S., 1999. Study of the water-methanol dimer with gaussian and complete basis set ab initio, and density functional theory methods. En: *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Vol. 466, No., pp. 203-209.
- Kakar, R. K. y Quade, C. R., 1980. Microwave rotational spectrum and internal rotation in gauche ethyl alcohol. En: *Journal of Chemical Physics*, Vol. 72, No. 8, pp. 4300-7.
- Kano, Y., Horizoe, H., Tanimoto, T. y Yamamoto, I., 1994. *Process for the recovery of absolute ethanol by vapor compression extractive distillation*. United States, Ministry of International Trade and Industry (Tokyo, JP).
- Katib, Y., Mirabel, P., Le Calve, S., Weck, G. y Kochanski, E., 2002. Experimental uptake study of ethanol by water droplets and its theoretical modeling of cluster formation at the interface. En: *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, No. 29, pp. 7237-7245.
- Kobko, N. y Dannenberg, J. J., 2001. Effect of basis set superposition error (BSSE) upon ab Initio calculations of organic transition states. En: *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 105, No. 10, pp. 1944-1950.
- Koch, W. y Holthausen, M. C., 1999. *Hydrogen bonds and weakly bound systems. A chemist's guide to density functional theory*. New York. pp. 217-236.
- Kretschmer, C. B. y Wiebe, R., 1954. Pressure-volume-temperature relationships of alcohol vapors. En: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 76, No., pp. 2579-2583.
- March, J., 1985. *Advanced organic chemistry reactions, mechanisms, and structure*. New York, Wiley-Interscience.
- Masella, M. y Flament, J. P., 1998. Relation between cooperative effects in cyclic water, methanol/water, and methanol trimers and hydrogen bonds in

- methanol/water, ethanol/water, and dimethylether/water heterodimers. En: *Journal of Chemical Physics*, Vol. 108, No. 17, pp. 7141-7151.
- Masella, M. y Flament, J.-P., 1998. A many-body model for alcohols: applications to the cyclic methanol/water hetero trimers, and to the (methanol)<sub>n</sub>, (ethanol)<sub>n</sub> and (t-butanol)<sub>n</sub> cyclic clusters (n = 2-6). En: *Molecular Physics*, Vol. 95, No. 1, pp. 97-106.
- Mó, O., Yáñez, M. y Elguero, J., 1992. Cooperative (nonpairwise) effects in water trimers: An ab initio molecular orbital study. En: *Journal of Chemical Physics*, Vol. 97, No., pp. 6628-6638.
- Montoya, M. I., Quintero, J. A., Sánchez, O. J. y Cardona, C. A., 2005. Evaluación económica del proceso de obtención de alcohol carburante a partir de caña de azúcar y maíz. En: *Revista Universidad EAFIT*, Vol. 41, No. 139, pp. 76-87.
- Pacios, L. F., 2004. Topological descriptors of the electron density and the electron localization function in hydrogen bond dimers at short intermonomer distances. En: *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 108, No. 7, pp. 1177-1188.
- Parthasarathi, R., Subramanian, V. y Sathyamurthy, N., 2005. Hydrogen bonding in phenol, water, and phenol-water clusters. En: *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 109, No. 5, pp. 843-850.
- Pearson, J. C., Sastry, K. V. L. N., Herbst, E. y De Lucia, F. C., 1996. The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of gauche-ethyl alcohol. En: *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 175, No. 2, pp. 246-61.
- Perchard, J. P. y Josien, M. L., 1968. Vibrational spectra of twelve isotopic associated ethanol species. II. En: *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, Vol. 65, No. 10, pp. 1856-75.
- Roy, A. K. y Thakkar, A. J., 2004. Formic acid tetramers: a structural study. En: *Chemical Physics Letters*, Vol. 393, No. 4-6, pp. 347-354.
- Roy, A. K. y Thakkar, A. J., 2004. Structures of the formic acid trimer. En: *Chemical Physics Letters*, Vol. 386, No. 1-3, pp. 162-168.
- Roy, A. K. y Thakkar, A. J., 2005. Pentamers of formic acid. En: *Chemical Physics*, Vol. 312, No. 1-3, pp. 119-126.
- Senthilkumar, L. y Kolandaivel, P., 2006. Molecular interaction study of formohydroxamic acid (FHA) with water. En: *Journal of Molecular Structure Article in Press, Corrected Proof*, No.
- Shaw, R. A., Wieser, H., Dutler, R. y Rauk, A. 1990. Vibrational optical activity of (S)-1-d-ethanol. En: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 112, No. 14, pp. 5401-5410.
- Sridhar, S., Ravindra, R. and Khan, A. A., 2000. Recovery of monomethylhydrazine liquid propellant by pervaporation technique. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, No. 7, pp. 2485-2490.
- Takano, M., Sasada, Y. y Satoh, T., 1968. Microwave spectrum of ethyl alcohol. The trans rotamer. En: *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 26, No. 2, pp. 157-62.
- Tsuzuki, S. y Luthi, H. P., 2001. Interaction energies of van der Waals and hydrogen bonded systems calculated using density functional theory: Assessing the PW91 model. En: *Journal of Chemical Physics*, Vol. 114, No. 9, pp. 3949-3957.
- van Duijneveldt, F. B., van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M. y van Lenthe, J. H., 1994. State of the art in counterpoise theory. En: *Chemical Reviews*, Vol. 94, No. 7, pp. 1873-85.
- van Erp, T. S. y Meijer, E. J., 2003. Ab initio molecular dynamics study of aqueous solvation of ethanol and ethylene. En: *Journal of Chemical Physics*, Vol. 118, No. 19, pp. 8831-8840.
- Yaman, S., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. En: *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, No. 5, pp. 651-671.