

Por que o 1,1 etanodiol é mais estável que o 1,2 etanodiol?

Carina F. Pupim¹ (IC), Alejandro Lopez-Castillo¹ (PQ) e Nelson H. Morgon^{2*} (PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

²Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – morgon@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: 1,1-etanodiol, etileno glicol, cálculos teóricos

Introdução

O estudo da estabilidade de dióis tem despertado o interesse científico[1]. Nesse sentido também analisaremos a estabilidade de dois isômeros derivados do etanodiol, o 1,1-etanodiol e o 1,2-etanodiol (ou etileno glicol). Suas aplicações e importâncias são variadas. O 1,1-etanodiol é a forma de hidrato do acetaldeído, produzido pela adição de água ao etanal. Tal reação ocorre em meios ácido ou básico e é reversível, o que torna difícil isolá-lo. Sua existência contudo é verificada através de experimentos com água contendo ¹⁸O e espectrometria de massas. Já o etileno glicol é um importante insumo químico, sendo largamente usado como líquido de arrefecimento do motor ou anticongelante (devido ao seu baixo ponto de fusão). É importante também como matéria-prima para polímeros de poliéster. O trabalho se completará na análise de outros análogos substituídos dos dióis citados. Para isto serão empregados cálculos teóricos de alto nível. Finalmente abordaremos a questão do porquê da maior estabilidade do isômero 1,1 diol.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão os valores das diferenças de energias eletrônicas para os dois dióis utilizando-se vários métodos de cálculos.

Tabela 1. ΔE (eV) entre o 1,1 etanodiol e 1,2 etano diol.

Métodos	ΔE (eV)
DFT/B3-LYP/QZVPP	-0.41
MP2/QZVPP	-0.47
CC2/QZVPP	-0.45
CCSD/QZVPP (geom. CC2)	-0.43
CCSD(T)/QZVPP (geom. CC2)	-0.44

$$\Delta E = E(1,1 \text{ etano diol}) - E(1,2 \text{ etano diol}).$$

Embora intuitivamente o isômero 1,2 devesse ser a forma mais estável, observa-se através de cálculos teóricos, em diferentes níveis, que a molécula 1,1 etanodiol é aproximadamente 0,45 eV mais estável. Na Tabela 2 são mostrados resultados para outros sistemas análogos com diferentes substituintes. Nesse caso empregou-se DFT/B3-LYP/QZVPP como nível de teoria. Para os sistemas com BH₂ e F o isômero 1,1 é o mais estável, mostrando que a

questão de impedimento estérico não se aplica. Já para os sistemas CH₃ e Cl o isômero 1,2 é o mais estável e aqui parece bastante válida a questão do impedimento estérico como aquele observado para o SH. Todos os cálculos foram feitos com o programa Gaussian09[2].

Tabela 2. ΔE (eV) entre derivados da forma 1,1 etanodiol e 1,2 etano diol.

Substituinte	ΔE (eV)
-OH	-0.41
-SH (terceiro período)	0.064
-NH ₂	-0.23
-BH ₂	-2.37
-F	-0.55
-Cl (terceiro período)	0.050
-CH ₃ (grupo volumoso)	3.11

$$\Delta E = E(1,1 \text{ etano(X) diol}) - E(1,2 \text{ etano(X) diol}),$$

X = OH, .SH, NH₂, BH₂, F, Cl e CH₃.

Conclusões

Porque o 1,1 diol é mais estável que o isômero 1,2 diol? Comumente, devido ao impedimento estérico do grupo hidroxila, supõe-se que a forma 1,2 devesse ser a de menor energia. Experimentalmente, contudo observa-se somente o 1,2. A resposta parece estar no fato que, embora o 1,1 seja mais estável que o 1,2, ele (o 1,1) decai a produtos ainda mais estáveis, enquanto o 1,2 não decai. Outros efeitos observados em sistemas análogos com substituintes diversos, demonstram também serem relevantes, como por exemplo, impedimentos estéricos. Estudos envolvendo mecanismos de formação dos dióis estão em andamento.

Agradecimentos

Agradecemos as facilidades computacionais do Instituto de Química da UNICAMP e do Grid/UNESP, ao apoio financeiro da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo) e do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

[1] Kumar, M.; Francisco, J. A. *J Phys Chem A*. **2015**, *119*(38), 9821-33. The Role of Catalysis in Alkanediol Decomposition: Implications for General Detection of Alkanediols and Their Formation in the Atmosphere.

[2] <http://www.gaussian.com>