

DL 07.MAI.2001\*194099

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

**ESTRUTURA DE ISÓMEROS DO BUTANODIOL EM  
SOLVENTES POLARES**

Tese apresentada a provas de Mestrado  
em Química na Universidade de Coimbra



ANTÓNIO JORGE LOPES DE JESUS  
Coimbra 2000

# ÍNDICE

<b>Resumo</b> .....	<b>ix</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xi</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Objectivo do trabalho.....	1
1.2. Solvatação de não-electrólitos .....	3
1.3. Sobre as aplicações dos butanodióis .....	12
1.4. Relevância deste trabalho na área de especialidade do Mestrado .....	13
<b>CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO DE BUTANODIÓIS</b> .....	<b>15</b>
2.1. Papel da termodinâmica no estudo da estrutura de soluções .....	15
2.2. Interpretação da solvatação com base na teoria das partículas em escala.....	17
2.3. Parte experimental .....	24
2.3.1. Constituição e características do calorímetro usado .....	24
2.3.2. Funcionamento do calorímetro.....	25
2.3.3. Compostos usados .....	28
2.3.4. Medida da Entalpia de solução.....	29
2.4. Resultados .....	32
2.4.1. Entalpia de solução.....	32
2.4.2. Entalpia de solução a diluição infinita e coeficiente de interacção de pares .....	37
2.4.3. Entalpia de vaporização .....	37
2.4.4. Entalpia de solvatação .....	38
2.4.5. Entalpia de cavidade e de interacção soluto-solvente .....	39
<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>41</b>
3.1. Dados da literatura sobre as propriedades dos butanodióis em diferentes meios.....	41
3.2. Propriedades dos solventes.....	49
3.3. Variação da entalpia de solução com a concentração.....	54
3.4. Interpretação dos dados a diluição infinita .....	56
<b>DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DO BUTANO-2,3-DIOL</b> .....	<b>65</b>
4.1. Fundamento teórico .....	65
4.2. Método experimental .....	72
4.3. Apresentação e discussão dos resultados obtidos.....	75
<b>SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA HIDRATAÇÃO DE BUTANODIÓIS</b> .....	<b>79</b>
5.1. Introdução .....	79
5.2. Principais estudos computacionais realizados em dióis .....	81
5.3. Cálculos computacionais.....	84

5.4.	Apresentação e discussão dos resultados obtidos.....	86
5.4.1.	Comportamento conformacional das moléculas no estado gasoso .....	86
5.4.2.	Estudos em solução aquosa.....	93
	CONCLUSÕES .....	101
	APÊNDICE A.....	105
	APÊNDICE B.....	107
	APÊNDICE C.....	109
	APÊNDICE D.....	113
	BIBLIOGRAFIA .....	133

## Resumo

Esta tese tem por objectivo o estudo de isómeros do butanodiol em soluções de solventes polares, incidindo particularmente sobre a interacção entre o soluto e o solvente.

O estudo é feito com base na entalpia de solvatação e na modelação molecular em estado gasoso e da interacção das moléculas de soluto com as da água.

Numa primeira parte, determinou-se o valor da entalpia de solvatação do ( $\pm$ )-butano-1,2-diol, ( $\pm$ )-butano-1,3-diol, butano-1,4-diol e butano-2,3-diol nos solventes, água, formamida e dimetilsulfóxido.

Calcularam-se as contribuições de entalpia devidas à abertura de uma cavidade no solvente para receber a molécula de soluto e à variação de entalpia conformacional na transferência do soluto da fase gasosa para a solução. Com os resultados obtidos para estas grandezas e os obtidos para a entalpia de solvatação, determinou-se o valor da entalpia de interacção entre a molécula do soluto em solução e as do solvente. A entalpia de abertura de cavidade foi calculada pela teoria das partículas em escala. As parcelas correspondentes à variação conformacional do soluto e à interacção dos grupos polares do soluto com moléculas de água foram determinadas por métodos computacionais de campo de forças.

**BIBLIOGRAFIA**

- 1 - H. S. Frank, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 478.
- 2 - H. S. Frank, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 493.
- 3 - H. S. Frank e M. W. Evans, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 507.
- 4 - H. S. Frank e A.S. Quist, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 604.
- 5 - A. Ben-Naim, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1922.
- 6 - H. S. Frank e W. Y. Wen, *Discuss. Faraday. Soc.* 24 (1957) 133.
- 7 - F. Franks, *Water, a comprehensive Treatise*, Vol II, Cap.1, F. Frank (ed.), Plenum Press, New York, 1973
- 8 - A. Ben-Naim, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 4002.
- 9 - J. L. Neal e D. A. I. Goring, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 658.
- 10 - T. Nakajima, T. Komatsu e T. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 48 (1975) 783.
- 11 - D. W. Davidson, *Water, A Comprehensive Treatise*, Vol II, Cap. 3, F. Frank (ed.), Plenum Press, New York, 1973.
- 12 - M. van Stackelberg, *Naturwiss.* 36 (1949) 327.
- 13 - D. N. Glen e E. A. Moelwyn-Hughes, *Discuss. Faraday Soc.* 15 (1953) 150.
- 14 - W. Kauzmann, *Adv. Prot. Chem.* 14 (1959) 1.
- 15 - P. D. Ross, S. Subramanian. *Biochemistry* 20 (1981) 3096.
- 16 - G. Némethy e H. A. Scheraga. *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 3382.
- 17 - G. Némethy e H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 3401.
- 18 - G. Némethy e H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1773.
- 19 - J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, London, 1992.
- 20 - N. Müller, *J. Solution Chem.* 17 (1988) 661.
- 21 - L. R. Pratt e D. Chandler, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3683.
- 22 - L. R. Pratt e D. Chandler, *J. Solution Chem.* 9 (1980) 1.
- 23 - K. Nakamishi, S. Okazaki, K. Ikani e H. Touhara, *Chem. Phys. Lett.* 84 (1981) 482.
- 24 - S. Okazaki, H. Touhara, K. Nakamishi e N. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* 55 (1982) 2827.
- 25 - J. C. Owicki e H. Scheraga, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7413.
- 26 - N. A. M. Besseling e I. Lykluna, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 7604.
- 27 - J. R. Grigera, S. G. Kalko e J. Fischbarg, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 8941.

- 28 - M. M. Marcisq-Rousselot e M. Lucas, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1056.
- 29 - Y. C. Hsieh, P. T. Inglefield e W. Y. Wen, *J. Solution Chem.* 3 (1974) 351.
- 30 - R. Bhanumathi e S. K. Vijayalakshamma, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4666.
- 31 - R. K. Miller e J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3001.
- 32 - J. L. Finney e A. K. Soper, *Chem. Soc. Rev* 23(1) (1994) 1.
- 33 - A. Holtzer e M. F. Emerson, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 26.
- 34 - K. A. Dill, *Science* 250 (1990) 297.
- 35 - C. H. Cho, S. Singh e G. W. Robinson, *Faraday Discuss.* 103 (1996) 19.
- 36 - R. H. Aranow e L. Witten, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1643.
- 37 - E. Wilhelm, R. Battino e R. J. Wilcock, *Chem. Rev.* 77 (1977) 219.
- 38 - M. H. Abraham, *J. Chem. Soc. Faraday trans.* 80 (1984) 153.
- 39 - P. L. Privalov, S. J. Gill, *Adv. Protein. Chem.* 39 (1988) 191.
- 40 - R. D. Cramer III, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5408.
- 41 - D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5316.
- 42 - M. A. Kabayama, D. Patterson e L. Pichie, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 557.
- 43 - M. A. Kabayama e D. Patterson, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 563.
- 44 - J. Aussedat, P. Boutron, P. Coquilhat, J. L. Descotes, G. Faure, M. Ferrari, L. Kay, J. Mazuer, P. Monod, J. Odin e A. Ray, *J. Phys. I France* 3 (1993) 515.
- 45 - P. Boutron, *Cryobiology* 27 (1990) 55.
- 46 - R. L. Sutton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1) (1991) 101.
- 47 - P. Mehl e P. Boutron, *Cryobiology* 25 (1988) 44.
- 48 - P. Boutron e P. Mehl, *Cryobiology* 27 (1990) 359.
- 49 - P. Boutron, *Cryobiology* 30 (1993) 86.
- 50 - P. Melh, *Thermochimica Acta* 226 (1993) 27.
- 51 - D. D. Eley, *Trans Faraday Soc.* 35 (1939) 1281.
- 52 - R. A. Pierott, *Chemical Reviews* 76 (1976) 717.
- 53 - R. A. Pierott, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 717.
- 54 - H. Reiss e H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.* 31 (1965) 281.
- 55 - H. Reiss, H. L. Frisch e E. Helfand, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 119.
- 56 - H. Reiss e R. V. Casberg, *J. Chem. Phys.* 61 (1960) 119.

- 57 - R. A. Pierott, *J. Phys. Chem.* 69 (1974) 1107.
- 58 - N. Desrosiers e J. E. Desnoyers, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3800.
- 59 - N. Desrosiers e J. Morel, *J. Solution Chem.* 8 (1979) 579.
- 60 - J. Morel e N. Desrosiers, *J. Solution Chem.* 7 (1981) 451.
- 61 - F. Costa, M. E. Eusébio, J. S. Redinha e M. L. P. Leitão, *J. Chem. Thermodynamics* 32 (2000) 311.
- 62 - A. J. L. Jesus, M. E. Eusébio, J. S. Redinha e M. L. P. Leitão, *Thermochimica Acta* 344 (2000) 3.
- 63 - R. L. Montgomery, R. A. Melaugh, C. Lau, G. H. Meier, H. H. Chan e F. D. Rossini, *J. Chem. Thermodynamics* 9 (1977) 915.
- 64 - A. Sanahuja e E. Cesari, *J. Chem. Thermodynamics* 16 (1984) 1195.
- 65 - M. V. Kiladay, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 85 (1980) 449.
- 66 - M. V. Kiladay, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 85 (1980) 467.
- 67 - W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer e A. Nguyen, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 1255.
- 68 - P. Knauth e R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5 (1988) 834.
- 69 - M. L. Connolly, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1118.
- 70 - W. M. Coleman e B. M. Gordon, *applied spectrometry* 42 (1988) 671.
- 71 - L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2492.
- 72 - A. B. Foster, A. H. Haines e M. Stacey, *Tetrahedron* 16 (1961) 177.
- 73 - K. Yamamoto, Y. Nakao, Y. Kyogoku e H. Sugeta, *J. Mol. Struct.* 242 (1991) 75.
- 74 - R. R. Shagidullin e A. V. Chernova, *Russian Chem. Bull.* 42 (1993) 1505.
- 75 - E. Fishman e T. L. Chen, *Spectrochimica Acta* 25 A (1969) 1231.
- 76 - F. B. Gallwey, J. E. Hawkes, P. Haycock e D. Lewis, *J. Chem. Soc. Perkin trans. 2* (1990) 1979.
- 77 - Y. Nakao, H. Sugeta e Y. Kyogoku, *Spectrochimica Acta* 42 A (1986) 251.
- 78 - W. K. Busfield, M. P. Ennis e I. J. McEwen, *Spectrochimica Acta* 29 A (1973) 1259.
- 79 - H. Kleeberg, D. Klein e W. A. P. Luck, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3202.
- 80 - M. Traetteberg e K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1984) 1382.
- 81 - J. M. Corkill, J. F. Goodman e J. R. Tate, *J. R. Trans. Faraday. Soc.* 65 (1969) 1742.
- 82 - N. Nichols, R. Sköld, C. Spink e I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics* 8 (1976) 993.
- 83 - C. Jolicoeur e G. Lacroix, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 624.
- 84 - A. Inglese e R. H. Wood, *J. Chem. Thermodynamics* 28 (1996) 1059.
- 85 - G. Borghesani, R. Pedriali, F. Pulidori e I. Scaroni, *J. Solution Chem.* 15 (1986) 397.

- 86 - G. Borghesani, R. Pedriati e F. Pulidori, *J. Solution Chem.* 18 (1989) 289.
- 87 - S. Andini, P. Cacace, G. Castronuovo, V. Elia e F. Racioppoli, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 89 (1993) 503.
- 88 - A. Inglese, F. Mavelli, R. Delisi e S. Miloto, *J. Solution Chem.* 26 (1997) 319.
- 89 - S. Wuzburger, R. Sartorio, V. Elia e C. Cascella, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 86 (1990) 3891.
- 90 - T. Sun, R. M. DiGullio e A. S. Teja, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 246.
- 91 - V. Grineva e V. I. Zhuravlev, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 604.
- 92 - M. Forsyth e D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6889.
- 93 - H. Piekarsky, M. Józwiak e J. Woznicka, *Phys. Chem. Liq.* 30 (1995) 195.
- 94 - B. Hawrylak, K. Gracie e R. Palepu, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 464.
- 95 - H. Mourej e M. Dode, *Bul. Soc. Chim. Fr.* 4 (1937) 637.
- 96 - P. J. Gardner e H. S. Hussain, *J. Chem. Thermodynamics* 4 (1972) 819.
- 97 - P. Knauth e R. Sabbah, *J. Chem. Thermodynamics* 21 (1989) 203.
- 98 - E. E. Boroody e G. A. Carpenter. Heats of formation of propellant compounds (U). Retirado em 2000/02/15 da NIST Standard Reference Database do world wide web:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C513859&Units=SI&Mask=2>.
- 99 - F. Kawaizuni, T. Otake, H. Nomura e Y. Miyahara. Heat capacities of aqueous solutions of ethylene glycol, propylene glycol and 1,3-butanediol. *Nippon Kagaku. Kaishi*, (1972) 1733. Retirado em 1998/02/17 da NIST Standard Reference Database do world wide web:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=1%2C3-butanediol&Units=SI&cTC=on>.
- 100 - V. P. Nistratov e G. A. Carpenter. Heat capacity and thermodynamic functions of tetramethyleneglycol. *Thermodyn. Org. Soedin.* 8 (1979) 33. Retirado em 1998/02/17 da NIST Standard Reference Database do world wide web:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=1%2C4-butanediol&Units=SI&cTC=on>.
- 101 - M. A. Khokhlovkin e A. V. Kalacheva. The specific heat of 2,3butanediol. *Sintet. Kauchuc* 5(1) (1936) 25. Retirado em 2000/02/15 da NIST Standard Reference Database do world wide web:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=2%2C3-butanediol&Units=SI&cTC=on>
- 102 - M. D. Iosten e L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker, New York, 1974.
- 103 - E. R. Lippincot e R. Schroeder, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 921.
- 104 - E. A. Robinson, H. D. Schreiber e J-N. Spencer, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1415.
- 105 - Y. Marcus, *Introduction to Liquid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1977.
- 106 - R. A. Pierott, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 281.
- 107 - C. L. de Lingny e N.G. van der Veen, *Recueil Trav. Chim. Pays Bas.* 90 (1971) 984.
- 108 - C. L. de Lingny e N. G. van der Veen, *J. Solution Chem.* 4 (1975) 841.
- 109 - H. M. Neumann, *J. Solution Chem.* 6 (1977) 33.



- 110 - C. L. de Lingny e N. G. van der Veen, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 391.
- 111 - E. Wilhem e R. Battino, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 4012.
- 112 - Y. Marcus, *Ion Solvation*, Jhon Wiley & Sons, Ida, Chichester, 1985.
- 113 - Y. Marcus, *J. Solution Chem.* 21 (1992) 39.
- 114 - H. Ohtaki, *J. Solution Chem.* 21 (1992) 1217.
- 115 - Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 409.
- 116 - S. Takahashi e N. Nishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 539.
- 117 - R. Friedemann e A. Jabs, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 283 (1993) 191.
- 118 - R. Friedemann, A. Fengler, S. Naumann e U. Gromann, Theoretical studies on the structure of chiral 1,2-diol systems. Monomers, dimers and monohydrates. Retirado em 1998 / 02 / 27 do world wide web: <http://www.chemie.uni-halle.de/org/abs/fengfri2.html>.
- 119 - C. V. Krishnan e H. L. friedman, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 1572.
- 120 - C. V. Krishnan e H. L. friedman, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3598.
- 121 - I. Wadsø, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 544.
- 122 - K. Ohno, H. Yoshida, H. Watanabe, T. Fujita e H. Matsuura, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6924.
- 123 - P. Knauth, R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 127 (1990) 329.
- 124 - P. Knauth, R. Sabbah, *Thermochimica Acta* 164 (1990) 145.
- 125 - P. Knauth, R. Sabbah, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 731.
- 126 - V. Mayer, V. Svoboda, J. Pick, *Heats of vaporization of fluids*, Elsevier, Amsterdão, 1989.
- 127 - L. A. Torres, I. H-Contreras e J. A. Guardado, *J. Chem. Educ.* 72(1) (1995) 67.
- 128 - P. Clausing, *Ann. Phys.* 12 (1932) 961.
- 129 - M. Knudsen, *Ann. Phys.* 29 (1909) 179.
- 130 - M. Knudsen, *Ann. Phys.* 29 (1911) 593.
- 131 - E. Morawetz e S. Sunner, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 473.
- 132 - E. Morawetz e S. Sunner, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1509.
- 133 - R. Sabbah, R. Chastel e M. Laffitte, *Thermochimica Acta* 5 (1972) 117.
- 134 - R. Sabbah, An. Xu-wu, J. Chickos, M. L. P. Leitão, M.V. Roux e L. A. Torres, *Thermochimica Acta* 331 (1999) 204.
- 135 - N. L. Allinger e J. H. Lii, *J. Phys. Org. Chem.* 7 (1994) 591.
- 136 - W. Caminati, e G. Gorbelli, *J. Mol. Spectrosc.* 90 (1981) 572.
- 137 - H. Takeuchi, M. Tasumi, *Chem. Phys.* 77 (1983) 21.

- 138 - S. Reiling, J. Brickmann, M. Schlenkrich e P. A. Bopp, *J. Comp. Chem.* 17 (1996) 133.
- 139 - T. -S. , Yeh, Y. -P. Chang e T. -M. Su, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8921.
- 140 - G. I. Csonka, N. Anh, J. Ángyán e I. G. Csizmadia, *Chem. Phys. Lett.* 245 (1995) 129.
- 141 - B. J. Costa, L. M. P. C. Albuquerque e F. M. S. S Marques, *Theor. Chim. Acta* 78 (1991) 271.
- 142 - S. Vásquez, R. A. Mosqueira, M. A. Rios e C. V. Alsenoy, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 184 (1989) 323.
- 143 -M. van Duin, J. M. A. Baas e B. van de Graaf, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1298.
- 144 - A. Szarecka, H. Hoffmann, J. Rychlewski e U. Rychlewska, *J. Mol. Struct.* 374 (1996) 363.
- 145 - S. Vásquez, R. A. Mosqueira, M. A. Rios e C. V. Alsenoy, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 181 (1988) 149.
- 146 - W. Caminati e G. Gorbelli, *J. Mol. Struct.* 78 (1982) 197.
- 147 - P. I. Nagy, W. J. Dunn, G. Alagona e C. Ghio, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4752.
- 148 - M. Masella e J. P. Flament, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 134 (1997) 439.
- 149 - S. Maleknia, B. Friedman, N. Abedi e M. Schwartz, *Spectrosc. Lett.* 13 (1980) 777.
- 150 - G. C. Levy, T. Pehk e E. Lippmaa, *Org. Mag. Reson.* 14 (1980) 214.
- 151 - J. R. Maple, U. Dinur e A. T. Hagler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988) 5350.
- 152 - M. J. Hwang, T. P. Stockfish e A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2515.
- 153 - H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple e A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2978.

