

Suse Vanessa dos Santos Bebiano

**ISÓMEROS DE CICLO-HEXANODIOL
CONFORMAÇÃO MOLECULAR E
POLIMORFISMO**

**Dissertação apresentada a provas de Mestrado em Química, área de
especialização em Química Avançada**

Doutora Teresa Margarida Roseiro Maria Estronca

Doutor Mário Túlio dos Santos Rosado

Setembro 2011

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

A tese que apresento teve a colaboração e apoio de orientadores, colegas, amigos e família.

Aos Professores Doutores Teresa Margarida Roseiro Maria Estronca, Mário Túlio dos Santos Rosado e Maria Ermelinda da Silva Eusébio agradeço a orientação científica e apoio prestado durante os dois anos de mestrado.

Aos Professores Doutores João Canotilho Lage e Ricardo Esteves de Castro agradeço o interesse e ajuda prestada durante a execução deste trabalho.

À Professora Doutora Manuela Ramos Silva agradeço a investigação efectuada por difracção de raios-X.

À Mestre Sílvia Alexandre agradeço os estudos por cromatografia de gás acoplada a espectrometria de massa.

Aos meus amigos Nídia Moreira e Bruno Almeida agradeço todos os raciocínios científicos partilhados, mas sobretudo a amizade.

Às minhas amigas Eliana, Ana Elisa e Ana Cristiana agradeço por sempre conseguirem animar-me.

Agradeço a presença, apoio e carinho sempre demonstrados pela minha família. O meu muito obrigado aos meus Pais, ao meu Irmão, ao meu Avô, à minha Tia e Primos, ao Sr. Rodrigues e à Dona Maria de Lurdes.

Índice

Resumo.....	vii
Abstract	ix
1. Introdução	1
1.1. Polimorfismo e mesofases	1
1.2. Derivados hidroxilados do ciclo-hexano	4
2. Materiais e Métodos	9
2.1. Materiais.....	9
2.2. Métodos	10
2.2.1. Calorimetria diferencial de varrimento.....	10
2.2.2. Termomicroscopia com luz polarizada.....	11
2.2.3. Difracção de raios-X.....	12
2.2.4. Métodos computacionais	14
3. Resultados e Discussão	21
3.1. Estrutura cristalina do <i>cis</i> -1,4-ciclo-hexanodiol.....	21
3.2. Comportamento térmico do <i>cis</i> -1,4-ciclo-hexanodiol. Estudos por DSC e PLTM..	23
.....	23
3.2.1. Amostra original.....	24
3.2.2. Amostras preparadas por cristalização do fundido	26
3.3. Estudo do comportamento térmico do <i>cis</i> -1,4-ciclo-hexanodiol por difracção	
de raios-X de pó	36
3.4. Estudo do espaço conformacional de 1,4-ciclo-hexanodióis e	
1,2-ciclo-hexanodióis	39
3.4.1. Ciclo-hexanol.....	40
3.4.2. <i>Cis</i> -1,2- ciclo-hexanodiol	41
3.4.3. <i>Trans</i> -1,2- ciclo-hexanodiol.....	43
3.4.4. <i>Cis</i> -1,4- ciclo-hexanodiol	45
3.4.5. <i>Trans</i> -1,4- ciclo-hexanodiol.....	46
3.5. Considerações sobre eventuais correlações entre o espaço conformacional	
das moléculas isoladas e as fases sólidas.....	47

4. Conclusões	51
5. Bibliografia	53
Apêndice I.....	57
Apêndice II.....	59

Resumo

Os derivados di-hidroxilados do ciclo-hexano constituem uma família de compostos com características estruturais que os tornam excelentes candidatos para procurar correlações entre conformação molecular e estrutura cristalina. O interesse do ponto de vista estrutural resulta da variedade de conformações que apresentam no anel e na configuração dos grupos substituintes, aliados à capacidade de formação de ligações de hidrogénio intermoleculares. A conjugação destes factores potencia a ocorrência de polimorfismo.

Neste trabalho é investigado o polimorfismo do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol recorrendo a métodos de análise térmica, nomeadamente calorimetria diferencial de varrimento complementada com informação obtida por termomicroscopia com luz polarizada. As várias fases encontradas foram caracterizadas por difracção de raios-X.

O *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol, apesar da sua simplicidade molecular, apresenta quatro formas polimórficas, duas delas com características de cristal plástico.

A estrutura de uma fase sólida cristalina ordenada do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol foi resolvida por difracção de raios-X de monocristal e, apesar da molécula ser aquiral, as ligações entre elas originam empacotamento numa forma específica de hélice, conduzindo a um arranjo supramolecular quiral.

Estudou-se o espaço conformacional do ciclo-hexanol e dos isómeros *cis* e *trans* do 1,2 e do 1,4-ciclo-hexanodiol de modo a investigar a natureza das várias interacções

intramoleculares, que determinam e ajudam a racionalizar o comportamento dos compostos em fases cristalinas.

De realçar que para o isômero *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol os confórmeros di-axiais têm estabilidade relativa elevada, contribuindo de modo significativo para o espaço conformacional da molécula isolada. Confórmeros di-axiais e di-equatoriais foram também observados nas fases cristalinas descritas para este composto.

Foi possível estabelecer uma correlação qualitativa entre a assimetria molecular dos derivados di-hidroxilados do ciclo-hexano estudados neste trabalho e a capacidade de formação de cristal plástico.

Abstract

Dihydroxyl cyclohexane derivatives are a family of compounds with structural characteristics that make them excellent candidates to look for correlations between molecular conformation and crystal structure. As cyclohexanediols may have different substituent configurations and are able to give rise to intermolecular hydrogen bonds, the occurrence of polymorphism is expected.

In the present work, the polymorphism of *cis*-1,4-cyclohexanediol is investigated using thermal analysis methods, including differential scanning calorimetry and polarized light thermal microscopy. The various phases obtained were characterized by X-ray diffraction.

Four polymorphic forms were identified, two of them with plastic crystal characteristics. The structure of an ordered crystalline solid phase has been solved by single crystal X-ray diffraction and, although *cis*-1,4-cyclohexanediol molecule is not chiral, the hydrogen bonding pattern gives rise to supramolecular chirality.

The conformational space of cyclohexanol and of *cis*- and *trans*-1,2 and 1,4-cyclohexanediols was studied, in order to investigate the nature of the various intramolecular interactions that determine it and to help rationalizing the solid state behavior.

Trans-1,4-cyclo-hexanediol biaxial conformers have high relative stability, contributing significantly to the conformational space of the isolated molecule. Biaxial and biequatorial conformers were also observed in the two crystalline phases already solved for this compound.

A qualitative correlation could be established between the molecular asymmetry of the dihydroxyl cyclohexane derivatives studied in this work and their ability to form plastic crystals.

1. Introdução

1.1. Polimorfismo e mesofases

Diversas áreas utilizam o termo polimorfismo para evidenciar a existência de várias formas para a mesma entidade ¹⁻⁴. Na área de investigação de cristais não existe uma definição universalmente aceite para polimorfismo e conseqüentemente para polimorfo ⁵.

Uma das primeiras definições para polimorfo foi elaborada por McCrone ⁶, como sendo uma fase sólida cristalina de um dado composto, resultante da possibilidade de as moléculas desse composto poderem originar pelo menos dois arranjos cristalinos. Segundo o autor o polimorfismo é uma propriedade exclusiva de sólidos cristalinos. De modo contrário, Burger ⁷ refere polimorfo como sendo uma forma de um composto químico, que apresenta propriedades distintas de outras formas do mesmo composto. Neste caso, o conceito de polimorfismo inclui as mesofases.

O estado sólido cristalino é caracterizado pela repetição periódica de longo alcance da célula unitária, sendo possíveis 14 redes de Bravais e 7 sistemas cristalinos ⁸. A ocorrência de polimorfismo será devida a alteração da célula unitária ou dos seus parâmetros, ou da conformação molecular presente no cristal ⁹ ou de todos estes factores³.

Algumas substâncias apresentam fases com ordem intermédia entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, as mesofases: cristal *condis*, cristal plástico e cristal líquido ¹⁰⁻¹².

O cristal *condis* é a mesofase mais próxima do sólido cristalino, diferindo apenas na maior flexibilidade conformacional. A possibilidade de formação desta mesofase resulta da grandeza de energia de activação envolvendo a alteração conformacional ⁹.

Os cristais líquidos, a mesofase com maior grau de desordem molecular, mantêm alguma ordem orientacional, e apresentam desordem translacional. Tipicamente as moléculas que originam este tipo de mesofase têm forma molecular anisotrópica ^{13,14}.

As mesofases do tipo cristal plástico apresentam desordem orientacional e muitas vezes também conformacional ^{10-12,15-20}. As moléculas que formam este tipo de mesofase, com algumas exceções ²¹⁻²³, têm forma aproximadamente globular ^{15,16,18,20,24,25}.

Na figura 1.1 encontram-se esquematizadas as mesofases, com as respectivas transições possíveis e características específicas.

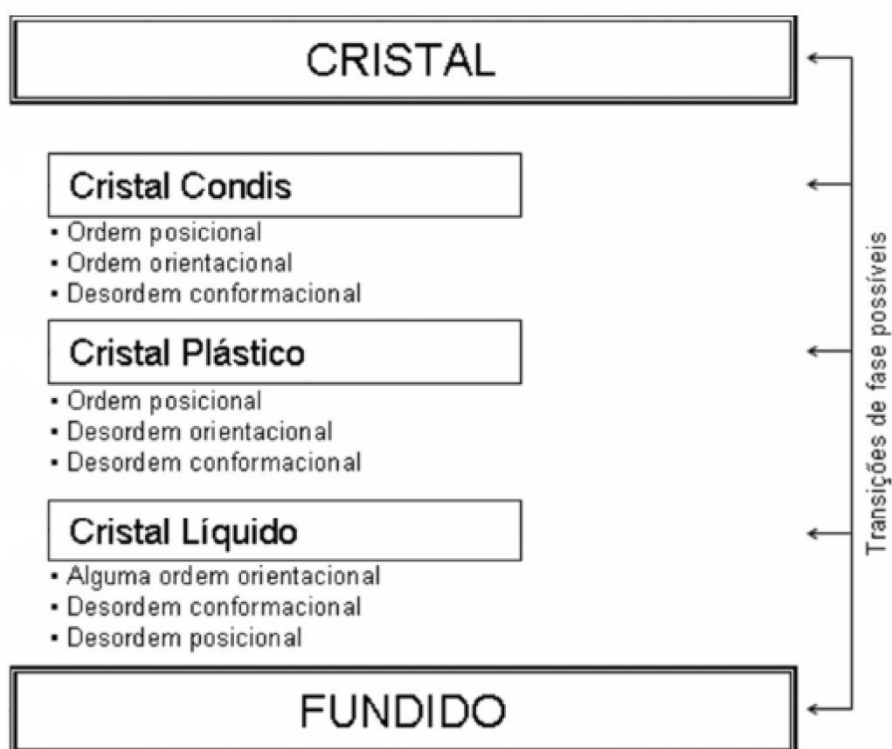


Figura 1.1. Formas estruturais possíveis de existir entre o cristal e o líquido isotrópico; figura adaptada ¹¹.

A transição cristal ordenado para cristal plástico é acompanhada pela alteração de propriedades físicas e termodinâmicas características. Esta transição pode resultar na mudança da simetria e dos parâmetros da célula unitária, na diminuição da densidade em 10-15 por cento, no aumento de plasticidade, na alteração de propriedades dieléctricas ²⁴.

O comportamento óptico, também é normalmente alterado, sendo os cristais plásticos com frequência unirefringentes^{20,26}.

O valor da entropia de transição cristal ordenado para mesofase é muito dependente do tipo de mesofase. No caso da transição cristal ordenado para cristal plástico a relação entre a entropia de transição ($\Delta_{trs}S$) e a entalpia de fusão ($\Delta_{fus}S$) é normalmente superior à unidade, $\sum(\Delta_{trs}S)/\Delta_{fus}S \geq 1$, e os valores de entropia de fusão são muito baixos, $\Delta_{fus}S < 21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^{15,24,27}.

Os métodos físicos directos não possibilitam a determinação do número de orientações independentes presentes no cristal plástico, bem como a sua energia e população. Porém, foram propostos modelos teóricos com base nos valores de $\Delta_{trs}S$.

Segundo, Guthrie e McCullough²⁸ a $\Delta_{trs}S$ é determinada pela contribuição de variação orientacional, dependente do número de orientações distintas na molécula compatíveis com a simetria do cristal. A variação de entropia de transição de cristal ordenado para cristal plástico seria de:

$$\Delta_{trs}S = R \ln \frac{N_p}{N_o} \quad (1.1)$$

onde N_p é o número de orientações distintas na fase de cristal plástico, e N_o o mesmo parâmetro no sólido cristalino ordenado.

Foi desenvolvido um modelo mais sofisticado^{24,25,29,30} onde a variação de entropia na formação do cristal plástico a partir do cristal ordenado resulta de três contribuições,

$$\Delta_{trs}S = \Delta_v S + \Delta_{conf}S + \Delta_{orient}S \quad (1.2)$$

onde $\Delta_v S$ é a contribuição de mudança de volume, $\Delta_{conf}S$ é a contribuição de mudança de conformação e $\Delta_{orient}S$ é contribuição de variação orientacional.

1.2. Derivados hidroxilados do ciclo-hexano

Os derivados di-hidroxilados do ciclo-hexano constituem uma família de compostos com características estruturais que os tornam excelentes candidatos para procurar correlações entre conformação molecular e estrutura cristalina.

Os diferentes isómeros distinguem-se, naturalmente, pela posição e orientação dos grupos hidroxilo relativamente ao anel de ciclo-hexano, e cada um deles tem, ainda, a possibilidade, *a priori* de adoptar várias conformações envolvendo os grupos hidroxilo. Esta flexibilidade conformacional, aliada à possibilidade de formação de ligações de hidrogénio intermoleculares, aponta para um comportamento em fase sólida complexo, com previsão de existência de polimorfismo ^{31,32}.

De facto, alguns compostos di-hidroxilados derivados do ciclo-hexano foram já alvo de investigação científica, confirmando-se um comportamento térmico e arranjos cristalinos complexos.

Para além do interesse dos derivados di-hidroxilados do ciclo-hexano numa perspectiva de investigação fundamental, estes compostos encontram também numerosas aplicações nas indústrias química e farmacêutica. Os isómeros do 1,2-ciclo-hexanodiol, por exemplo, são utilizados na síntese de vários compostos desde ceto-alcoóis a polímeros ³³⁻³⁸, tendo os derivados *trans*-1,2-substituídos, opticamente activos, um papel relevante em síntese quiral ³⁹. Por sua vez, os 1,4-ciclo-hexanodióis são usados como ingredientes activos no tratamento de rosácea, dermatite seborreica e dermatite facial ⁴⁰, e têm sido alvo de estudo para aplicação noutras preparações dermatológicas ^{41,42}. Estes isómeros são ainda utilizados na síntese de poliésteres ciclo-alifáticos biodegradáveis para aplicações médicas ^{43,44}, e também como intermediários na síntese de activos farmacêuticos anti-cancerígenos ⁴⁵.

O ciclo-hexano constitui a estrutura base dos compostos objecto de estudo neste trabalho, pelo que é relevante neste ponto rever alguns aspectos fundamentais no que diz respeito ao seu espaço conformacional.

A superfície de energia potencial do ciclo-hexano apresenta dois confórmeros estáveis não degenerados, cadeira e barco torcido. Estes confórmeros e as suas estruturas degeneradas equivalentes podem interconverter-se passando por um conjunto de vários estados de transição conforme ilustrado nas figuras 1.2 e 1.3.

Na conformação em cadeira os ângulos formados pelos átomos C–C–C têm um valor de 111 °, valor próximo do ângulo livre de tensão (109,4 °). A conformação em barco é destabilizada pela proximidade dos hidrogénios dos carbonos C1 e C4 e devido à posição

eclipsada das ligações de carbono C2–C3 e C5–C6, como se encontra ilustrado na figura 1.2. A posição dos carbonos na conformação em barco torcido tornam esta estrutura mais estável, contudo os hidrogénios de C1 e C4 encontram-se muito próximos o que resulta num valor de energia para esta conformação superior em $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, em relação à conformação em cadeira ⁴⁶.

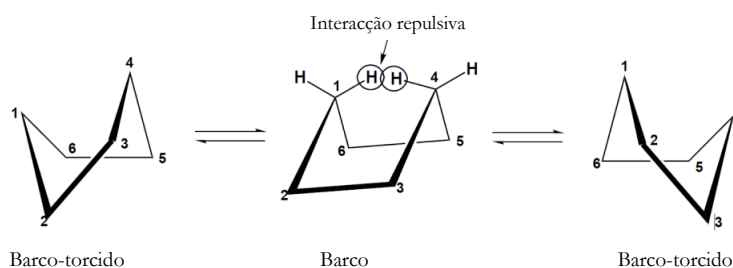


Figura 1.2. Interconversão de duas conformações em barco-torcido via conformação em barco; figura adaptada ³⁰.

A conformação em cadeira pode sofrer inversão de estrutura dando origem a outra conformação em cadeira, em que os hidrogénios equatoriais passam a axiais e os axiais passam a equatoriais, figura 1.3.

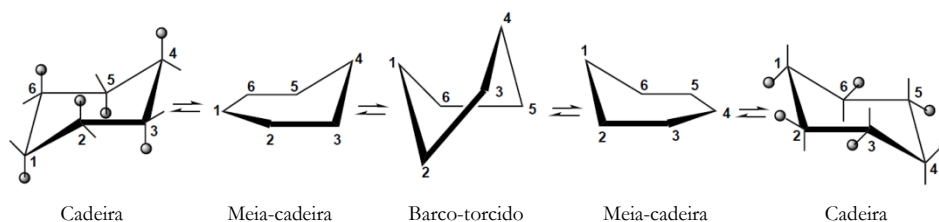


Figura 1.3. Processo de inversão da conformação em cadeira; figura adaptada ³⁰.

O ciclo-hexanol, derivado hidroxilado mono-substituído do ciclo-hexano, representa o passo seguinte no sentido de aumento de complexidade molecular, do ciclo-hexano aos ciclo-hexanodióis.

O ciclo-hexanol possui apenas um grupo hidroxilo, que poderá ser axial ou equatorial, apresentando um espaço conformacional relativamente simples: quatro confórmeros, equatorial gauche, equatorial anti, axial gauche e axial anti.

Muitas das moléculas de derivados mono-substituídos do ciclo-hexano adoptam, preferencialmente, a orientação equatorial dos substituintes. A baixa estabilidade da orientação axial foi atribuída à repulsão estérea entre o grupo substituinte em C1 e os grupos metileno que ocupam a posição C3 e C5 ⁴⁶. Em vários estudos teóricos, refere-se que este efeito não é o

principal factor estabilizador das moléculas equatoriais, mas sim, o efeito de origem electrostática ⁴⁷.

Os estudos teóricos elaborados por Janson e colaboradores ⁴⁸, por métodos ab initio, revelaram que a diferença entre os quatro confórmeros é muito pequena, 0,86 kJ·mol⁻¹, salientando que os dois confórmeros mais estáveis (eqg+) e (axg+) eram aproximadamente isoenergéticos. A estabilização do confórmero axg+ foi explicada pelo possível efeito hiperconjugativo entre os pares de electrões não ligantes do oxigénio com algumas ligações da molécula.

Em fase sólida o comportamento do ciclo-hexanol é complexo, tendo sido identificadas quatro formas polimórficas, duas metaestáveis III e III' e duas fases estáveis II e I ^{29,49}.

A forma II é termodinamicamente estável até 265 K, podendo ser obtida por cristalização a partir da forma I, num processo de arrefecimento. No seu arranjo cristalino existem confórmeros equatoriais gauche, os quais apresentam ângulo de torção H-C-O-H igual a 60,8(8)°. As ligações entre confórmeros são estabelecidas por pontes de hidrogénio, formando um anel tetramérico, num cristal tetragonal com grupo espacial de simetria $P\bar{4}2_1c$ ²⁹.

A forma I é termodinamicamente estável entre 265 K e 298 K (temperatura de fusão). A investigação desta estrutura cristalina via difracção de raios-X de monocristal com radiação de sincrotrão, e difracção de raios-X e de neutrões de pó comprova que a forma I apresenta estrutura cúbica de faces centradas ²⁹, com um número reduzido de picos nos difractogramas que a confirmam como um cristal plástico ^{19,50}. Estes estudos comprovam a elevada desordem no cristal plástico, orientacional, e sustentam o modelo proposto por André e Ceccaldi ^{51,52}, que apontam para a existência de confórmeros axiais e equatoriais. A caracterização deste polimorfo por espectroscopia de Raman identificou, também, confórmeros axiais e equatoriais, evidenciando que no aquecimento do polimorfo I não ocorreria interconversão destes confórmeros ⁵³.

A fase III metaestável relativamente a II e a I, é formada a partir de fase I a 195 K, quando esta é sobre-arrefecida até ~ 100 K, ou por cristalização a partir da forma III'. A estrutura cristalina contém dois confórmeros equatoriais diferentes, torção H-C-O-H = 60,3(8)° e 170,3(8)° formando cadeias ligadas por pontes de hidrogénio, numa estrutura descrita por uma célula unitária monoclinica, com simetria espacial Pc ²⁹.

A estrutura cristalina da forma III', particularmente instável exhibe três moléculas diferentes na célula unitária. Duas delas apresentam conformação equatorial anti, com ângulos de torção H-C-O-H iguais a 149 ° e 153 °, respectivamente. A outra molécula adopta a

conformação equatorial gauche, em que o ângulo de torção H-C-O-H é de 57 °. A ligação entre moléculas provoca a formação de uma cadeia em hélice, disposta numa rede cristalina monoclinica com simetria espacial $P2_1/c$ ²⁹.

Como pontos a reter é de realçar no ciclo-hexanol a existência de um número relativamente elevado de polimorfos para uma molécula simples, para o que contribui inequivocamente a sua flexibilidade conformacional. No cristal plástico I o espaço conformacional da molécula parece ser totalmente povoado.

É de realçar que a investigação do comportamento térmico de alguns derivados do ciclo-hexano revelou, também, a formação de cristal plástico nomeadamente nos casos da ciclo-hexanona, do 1,1-dimetilciclo-hexano e do *cis*-1,2-dimetilciclo-hexano. Por outro lado para os derivados dimetilados, *trans*-1,2-dimetil-ciclo-hexano, *cis*-1,3-dimetil-ciclo-hexano, *trans*-1,3-dimetil-ciclo-hexano, *cis*-1,4-dimetil-ciclo-hexano e *trans*-1,4-dimetil-ciclo-hexano a fusão é a única transição de fase observada ⁵⁴.

Existe algum trabalho na literatura sobre caracterização do estado sólido de ciclo-hexanodíóis vicinais e também do *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol.

Para o composto *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol foram identificadas três fases sólidas ^{26,55}. Uma fase, I, com características de cristal plástico pode ser obtida por aquecimento da estrutura ortorrômbica, II ⁵⁶, que contém confórmeros $axg+$, $eqg-$. Estas duas fases têm uma relação enantiotrópica ²⁶. Uma outra fase III é obtida por arrefecimento da fase I, numa transição de baixa energia ⁵⁵.

Os isómeros de *trans*-(1R,2R)-ciclo-hexanodiol e *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol não dão origem a cristais plásticos, mas têm também vários polimorfos. No caso do primeiro foram identificadas duas formas sólidas ⁵⁷. A forma termodinamicamente estável do *trans*-(1R,2R)-ciclo-hexanodiol tem estrutura hexagonal $P3_12_1$ ⁵⁶. Não foi ainda resolvida a estrutura da forma metaestável.

O *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol foi estudado no âmbito de estágio de licenciatura que realizei no grupo de investigação de Termodinâmica Molecular. Foram identificadas três formas polimórficas. Para uma delas, III, a estrutura cristalina era já conhecida ³²; a estrutura cristalina da forma II foi resolvida no âmbito desse estágio ^{31,58}.

A estrutura cristalina da forma estável, III, do *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol apresenta uma célula unitária monoclinica com simetria $P2_1/a$ e parâmetro de célula, $a = 7,7980(8)$ °; $b = 8,9221(8)$ °; $c = 9,3291(9)$ °, $\beta = 96,633(7)$ ° ³². A forma cristalina, II, exibe, também uma célula unitária monoclinica, mas com simetria $P2_1/n$ e parâmetro de célula, $a = 6,360(1)$ °; $b = 21,260(7)$ °; $c = 7,302(2)$ ° e $\beta = 95,93(2)$ ° ³¹. É de salientar a coexistência de confórmeros

di-axiais e di-equatoriais nos cristais III e II ^{31,32}. Ambas as formas contêm o mesmo tipo de conforméromos di-axiais g+,g-, sendo os conforméromos equatoriais diferentes. No caso da forma III a orientação do grupo hidroxilo é di-equatorial g+,g+, e na forma II di-equatorial g+,g- ³¹.

A existência de conforméromos di-axiais em duas estruturas cristalinas do *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol é pouco comum e levanta a dúvida se a sua presença resulta apenas de estabilização devido às forças intermoleculares que originam a rede cristalina, ou se são já conforméromos com contribuição relevante para o espaço conformacional da molécula isolada.

Porém, este facto tem sido observado para alguns derivados do ciclo-hexano.

Os estudos teóricos do ciclo-hexano di-substituídos por halogéneos, como é caso do *trans*-1,4-dicloro-ciclo-hexano, mostraram que a configuração mais estável apresenta os grupos na posição axial. Para este composto, porém, a única estrutura cristalina resolvida, tem conforméromos biequatoriais ⁵⁹. Em moléculas de ciclo-hexano di-substituídas por grupos OR, também se verificou uma maior estabilidade das configurações axiais. Recentemente, estudos teóricos do efeito hiperconjugativo e efeito estéreo demonstram a grande importância da contribuição do primeiro efeito para a estabilidade relativa, principalmente em conforméromos di-substituído por grupos OR ⁶⁰.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

O composto *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol utilizado neste trabalho foi adquirido à empresa TCI Europe com uma pureza > 98,5 %. A pureza foi confirmada por cromatografia de gás acoplada a espectrometria de massa (Apêndice I).

O *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol foi submetido a cristalização em diferentes solventes a $T = 20$ °C, com o objectivo de obter cristais com qualidade para resolução de estruturas por difracção de raios-X de monocristal. Na tabela 2.1 encontram-se os respectivos fornecedores e purezas dos solventes utilizados nas cristalizações.

Tabela 2.1. Registo do fornecedor e da pureza dos solventes usados na cristalização.

Solvente	Fornecedor	Pureza (%)
Dioxano	Merck	99,5
Acetato de etilo	Merck	> 99,0
Metanol	Riedel-de Haën	99,9
Tetra-hidrofurano	Panreac	99,5
Etanol	Merck	99,9
1,2- Dicloroetano	BDH chemicals Ltd	99,9
Diclorometano	Merck	99,5

2.2 Métodos

2.2.1. Calorimetria diferencial de varrimento

A técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) de compensação de potência, mede a energia necessária para que a amostra e a referência se mantenham à mesma temperatura ($\Delta T = T_{\text{Amostra}} - T_{\text{Referência}} = 0$), quando ambas são sujeitas a um programa controlado de temperaturas. Quando ocorre uma transformação na amostra, $\Delta T \neq 0$, o calorímetro vai repor o equilíbrio térmico, fornecendo mais ou menos energia à amostra relativamente à referência, dependendo do programa de temperatura. Nesta técnica, os sistemas de aquecimento da amostra e da referência são independentes, estando esquematizados na figura 2.1 ⁶¹.

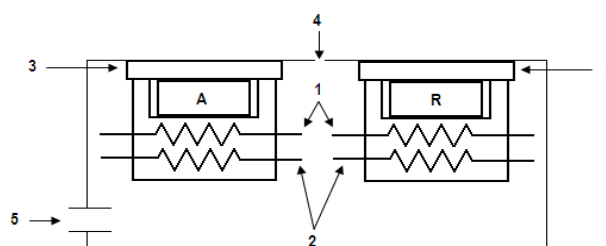


Figura 2.1. Sistema de medição do sinal no DSC de compensação de potência. A- Amostra, R- Material de referência, 1- Sensores de platina, 2- Fontes de calor, 3- Tampas, 4- Entrada do gás de purga; 5- Entrada do líquido de arrefecimento.⁵⁸

Os valores de propriedades termodinâmicas, tais como entalpia de transição de fase ($\Delta_{\text{trs}}H$), temperatura de transição de fase (T_{onset}), capacidade calorífica e variação de capacidade calorífica (ΔC_p) e temperatura de transição vítrea (T_g) podem ser determinados através de DSC. A calibração de entalpia, após a calibração do calorímetro usando substâncias para as quais o valor de entalpia de transição esteja bem definido, permite a obtenção da variação de entalpia de uma transformação que ocorra na amostra, a qual é proporcional à área do pico observada no termograma. A calibração de temperatura também é necessária, visto que, os sensores de temperatura não se encontram em contacto com a amostra. Para a calibração de temperatura é necessária a utilização de substâncias que produzam um efeito calorífico a uma temperatura bem definida.

Condições experimentais

As experiências realizadas com DSC foram executadas com o calorímetro *Perkin-Elmer* modelo *Pyris 1*. O sistema de arrefecimento designado por intracooler mantém-se a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, tendo como fluido de refrigeração uma mistura etilenoglicol-água 1:1. A atmosfera presente na secção dos fornos foi assegurada por um fluxo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de azoto.

A calibração de temperatura e de entalpia foi realizada com padrões certificados de elevada pureza. O índio (*Perkin-Elmer*, $x = 99,99\%$, $T_{\text{fus}} = 156,60\text{ }^{\circ}\text{C}$)⁶² e bifenilo (*LGC 2610*, $T_{\text{fus}} = (68,93 \pm 0,03)\text{ }^{\circ}\text{C}$)⁶² foram utilizados para calibrar a temperatura. Para a calibração de entalpia foi usado o índio ($\Delta_{\text{fus}}H = (3286 \pm 13)\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁶².

As amostras com massas de aproximadamente 2 mg foram colocadas em cápsulas de $10\text{ }\mu\text{L}$ e seladas hermeticamente. O estudo do composto original (primeiro ciclo aquecimento/arrefecimento) foi efectuado na região de temperaturas entre os 0 e os $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os posteriores ciclos de arrefecimentos/aquecimentos foram iniciados a 0, 40, 60, 65, 80, 90 e $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ até à temperatura de fusão.

A maioria dos aquecimentos/arrefecimentos foram realizados com velocidades de varrimento de $|5|\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo os outros realizados com velocidades de $|2|$ e $|10|\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Algumas amostras foram sujeitas a estudos calorimétricos em diferentes dias, sujeitas a estabilização isotérmica a diferentes temperaturas e durante intervalos de tempo diferentes.

Os valores da temperatura de início de transição, T_{onset} e os valores de entalpia de transição $\Delta_{\text{trs}}H$ foram determinados no programa *Pyris Thermal Analysis System*⁶³.

2.2.2. Termomicroscopia com luz polarizada

A termomicroscopia com luz polarizada (PLTM) permite a observação directa das transformações na amostra através de um feixe de luz polarizada proveniente do microscópio, quando a amostra se encontra sujeita a um programa controlado de temperaturas.

O microscópio contém um polarizador que permite a obtenção de um feixe que vibra somente numa direcção, e outro polarizador colocado paralelamente ao anterior unidirecciona outra vez o feixe. Quando os polarizadores são colocados perpendicularmente extinguem o feixe, os polarizadores encontram-se cruzados. O feixe resultante dos dois polarizadores que têm um sólido de permeio pode originar dois fenómenos ópticos diferentes, dependentes das características cristalográficas do sólido. Os sólidos isotrópicos não alteram a direcção da

propagação do feixe incidente. A este grupo pertencem os sólidos cristalinos de rede cúbica e as formas amorfas. Pelo contrário, os sólidos anisotrópicos dividem o feixe incidente em dois feixes, o feixe ordinário que atravessa o sólido sem ser desviado e propaga-se por ondas esféricas; e o feixe extraordinário que é desviado da trajetória do feixe incidente, propagando-se por ondas cilíndricas. Ambos os feixes são unidireccionais pelo segundo polarizador, o qual provoca a interferência entre os feixes proporcionando a coloração do cristal. Ao grupo de sólidos anisotrópicos pertencem os sólidos cristalinos com a exceção dos sólidos cristalinos de rede cúbica.

Condições experimentais

As experiências foram realizadas num microscópio de transmissão de luz polarizada, DMRB adquirido à empresa Leica. Este encontra-se associado à placa de aquecimento/arrefecimento Linkan DSC600, onde foi colocada a célula de vidro contendo a amostra. A placa DSC600 está conectada a um computador através da interface CI94, e esta encontra-se ligada ao sistema de arrefecimento por azoto líquido, LNP94/2. O comportamento térmico do composto foi filmado pela câmara de vídeo Sony CCD-IRIS/RGB, acoplada ao microscópio. As imagens foram gravadas no disco rígido externo, DANE-ELEC. Durante as experiências foram anexadas informações experimentais às imagens, através da unidade VTO 232, em intervalos de 4 s. O programa Linksys⁶⁴ permitiu a execução dos programas de temperatura e acesso às imagens obtidas no estudo.

As amostras foram analisadas na gama de temperatura entre 0 e 120 °C, com diferentes velocidades de varrimento: | 5 |, | 10 | e | 20 | °C·min⁻¹.

As imagens obtidas foram registadas com uma ampliação de 200x.

2.2.3. Difracção de raios-X

A difracção de raios-X consiste na incidência de um feixe monocromático, na gama de raios-X, no sólido em estudo. A interacção do feixe com o sólido provoca a formação de vários feixes difractados caracterizados pela Lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, em que n é um múltiplo inteiro do comprimento de onda de raios-X (λ), que repõe os feixes difractados em fase; d à distância interplanar para um conjunto de planos da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios-X.

Difracção de raios-X em pó

A difracção de raios-X em pó é utilizada para amostras policristalinas. Os difractogramas obtidos permitem identificar as distâncias interplanares típicas do sólido em estudo. A utilização de um capilar de vidro rotativo permite eliminar a influência de planos preferenciais.

Esta técnica é preferencialmente de análise qualitativa, contudo permite em alguns casos, determinar os parâmetros cristalográficos da célula unitária.

Condições experimentais

Os estudos por difracção de raios-X de pó foram realizados no Centro de Estudos de Materiais, do Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

A amostra de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol foi colocada num capilar de vidro rotativo. Os dados foram obtidos no difractómetro de pó ENRAF-NONIUS equipado com o detector CPS120 da INEL. Como radiação incidente, na amostra, foi utilizada a radiação monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$). Os dados foram obtidos durante 30 min, aplicando a geometria de Debye-Scherrer.

A calibração externa foi efectuada por sulfato de alumínio e potássio deca-hidratado.

Difracção de raios-X de monocristal

A difracção de raios-X de monocristal permite determinar a estrutura cristalina dos compostos: identificando a célula unitária, a posição dos átomos, os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação entre átomos. Com a alteração da geometria dos raios incidentes, orientação da centralização do cristal e do detector é possível obter todas as direcções dos raios difractados possibilitando assim a determinação da estrutura cristalina do sólido em estudo.

Condições experimentais

Os estudos por difracção de raios-X de monocristal, também, foram efectuados no Centro de Estudos de Materiais.

A análise de um monocristal de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol foi realizada pelo difractómetro Bruker-Nonius Kappa Apex II CCD. Os dados foram obtidos à temperatura ambiente, com a radiação incidente do tipo Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

A estrutura cristalina foi resolvida por métodos directos (SHELXS-97)⁶³ e refinada por métodos de mínimos quadrados (SHELXL-97)⁶³.

2.2.4. Métodos computacionais

O método MP2 foi escolhido para o cálculo das energias dos confórmeros de ciclo-hexanol, 1,2-ciclo-hexanodióis e 1,4-ciclo-hexanodióis. As estruturas em barco-torcido têm uma energia bastante mais alta ($23,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que os confórmeros em cadeira. Deste modo, foi apenas estudado a parte de superfície de energia potencial dos ciclohexanodióis correspondentes às estruturas em cadeira. De acordo com os recursos computacionais actuais, o método MP2, que já inclui correlação electrónica, torna-se a melhor opção para sistemas moleculares pequenos.

Cálculos ab initio e métodos de Hartree-Fock

A química computacional tem como finalidade a obtenção de soluções para equações matemáticas que representam teorias químicas. Esta área serve como principal ferramenta para a Mecânica Quântica, devido à complexidade dos tratamentos matemáticos requeridos.

A Mecânica Quântica tem como principal postulado a existência da função de onda Ψ . Quando a esta função se aplica um determinado operador o resultado é uma observável. É o caso da equação de Schrödinger (2.1), em que \mathbf{H} é o operador Hamiltoniano que quando aplicado à função de onda permite a obtenção da energia do sistema químico.

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

O Hamiltoniano é definido pelas contribuições energéticas do sistema químico: energias cinéticas dos electrões e núcleos, energias atractivas entre núcleos e electrões e energias repulsivas entre electrões e os núcleos, equação (2.2). O valor \hbar corresponde à constante de Plank reduzida, i e j são electrões, m_e é a massa do electrão, ∇^2 é o operador Laplaciano, k e l são os núcleos, m_k é a massa do núcleo, e é a carga do electrão, Z é a massa atómica e r_{ab} é a distância entre as duas espécies a e b ⁶⁵.

$$\mathbf{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_k \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2.2)$$

A função de onda deve ser quadraticamente integrável e contínua. Para sistemas polieletrónicos não é possível encontrar a solução exacta da equação de Schrödinger, mas é possível determinar soluções aproximadas, tendo em conta as aproximações de Born–Oppenheimer e o princípio variacional ⁶⁶.

A escolha da função de onda é determinada pelo princípio variacional, que é definido pelo seguinte integral:

$$\frac{\int \Phi \mathbf{H} \Phi dr}{\int \Phi^2 dr} \geq E_0 \quad (2.3)$$

Φ é o conjunto de funções de onda normalizadas e E_0 é a energia mais baixa. Assim sendo, a escolha do conjunto de funções de onda estará de acordo com o integral da equação. (2.3), quanto mais baixo for o integral mais próximo estará de E_0 .

A aproximação de Born–Oppenheimer permite a simplificação do Hamiltoniano, ao considerar que a massa do núcleo é cerca de 1800 vezes maior que a massa do electrão, e como consequência a velocidade dos núcleos é muito inferior à dos electrões. Deste modo, consideram-se os núcleos fixos e as interacções núcleo-núcleo adquirem um valor constante para uma determinada geometria nuclear. Assim, pode considerar-se apenas o Hamiltoniano electrónico, \mathbf{H}_{el} . A equação de Schrödinger toma a seguinte forma:

$$(\mathbf{H}_{el} + V_N)(q_i; q_k) = E_{el} \Psi_{el}(q_i; q_k) \quad (2.4)$$

em que a repulsão entre núcleos V_N é destacada, visto depender somente das posições dos núcleos, q_k são as coordenadas dos núcleos e q_i são as coordenadas dos electrões.

Para um sistema de N electrões a função de onda pode ser descrita como um produto de Hartree.

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \quad (2.5)$$

Contudo, esta equação não descreve a antissimetria da função de onda relativamente à troca, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Este problema é ultrapassado com o uso de determinantes de Slater ⁶⁶.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \dots & \phi_N(N) \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Neste caso, cada uma das orbitais moleculares, com energia ϵ_i , pode ser determinada como uma função própria de um operador monoeléctrico, o operador de Fock:

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.7)$$

A resolução desta equação, denominada por equação de Hartree Fock, é impossível para sistemas maiores que átomos ou moléculas com pequeno número de electrões. Para sistemas de maiores dimensões é necessário decompor as funções de onda ϕ_j como combinações lineares de um conjunto predefinido de N funções matemáticas χ_μ . Tal é designado por base de funções, em que $c_{\mu i}$ são os coeficientes de expansão da orbital molecular ϕ_j .

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu \quad (2.8)$$

Método perturbacional Møller-Plesset

O método perturbacional Møller-Plesset (MPn), baseia-se na resolução das equações de Hartree-Fock adicionando-lhe a energia de correlação electrónica através da teoria das perturbações. Para isso, utiliza-se o operador Hamiltoniano simplificado ($\mathbf{H}^{(0)}$), não

perturbado, utilizando funções próprias exactas e os valores próprios do operador não perturbado, podendo assim estimar as funções próprias e os valores próprios do operador completo (\mathbf{H}). Neste caso, o operador \mathbf{H} , pode ser definido como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} + \lambda \mathbf{V} \quad (2.9)$$

O operador \mathbf{V} é o operador da perturbação e λ é o parâmetro adimensional que, variando entre 0 a 1, mapeia $\mathbf{H}^{(0)}$ em \mathbf{V} . O operador $\mathbf{H}^{(0)}$ é a soma dos operadores monoelectrónicos de Fock, deste modo $\mathbf{H}^{(0)}$ não descreve as contribuições das interacções inter-electrónicas instantâneas ⁶⁶.

O método MP2 resulta da expansão de Taylor em séries de λ da equação 2.9, a qual é truncada em n igual a 2, correcção de ordem 2 ao termo de ordem 0.

$$\Psi^{(0)} = \Psi_0^{(0)} + \lambda \Psi_1^{(0)} + \lambda^2 \Psi_2^{(0)} \quad (2.10)$$

$$E^{(0)} = E_0^{(0)} + \lambda E_1^{(0)} + \lambda^2 E_2^{(0)} \quad (2.11)$$

O valor de $E^{(0)}$ corresponde ao valor próprio de $\Psi^{(0)}$, sendo $E_1^{(0)}$ igual à energia de Hartree-Fock.

Base de funções

A base de funções aug-cc-pVDZ (*augmented correlation-consistent polarized valence double-zeta*) é uma das bases desenvolvidas por Dunning pertencentes à família de bases coerentes com a correlação electrónica (cc). É uma base de funções do tipo duplo ζ de valência, em que a camada de valência é descrita por dois conjuntos de gaussianas. Inclui funções de polarização de momento angular mais elevado para melhor descrever os efeitos de polarização de carga, tornando as funções das orbitais mais flexíveis. A aug-cc-pVDZ é uma base equilibrada e inclui funções difusas, que descrevem melhor a densidade de carga em posições mais afastadas do núcleo ⁶⁵.

Cálculo de propriedades termodinâmicas

O valor de energia, E_{elec} , obtida pelo cálculo de moléculas na geometria de equilíbrio é resultante da energia cinética dos electrões (T), da atracção electrão-núcleo (V_{eN}), da repulsão electrão-electrão (V_{ee}) e da repulsão núcleo-núcleo (V_{NN}).

$$E_{elec} = T + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2.12)$$

Na geometria de equilíbrio, a matriz Hessiana apresenta apenas valores positivos, correspondentes a frequências vibracionais reais. Estas permitem calcular a energia vibracional do ponto zero, E^{ZPE} , que pode ser somada à energia electrónica de modo a obter a energia da molécula a 0 K.

O valor de energia da molécula a 0 K (E_0) é obtido pela soma de E_{elec} com o valor energia vibracional do ponto zero (E_{ZPE}), equação (2.13).

$$E_0 = E_{elec} + E_{ZPE} \quad (2.13)$$

em que $E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum w_i$, em que w_i corresponde às frequências calculadas pelo método.

A partir das funções de partição translacionais, rotacionais e vibracionais e usando os métodos usuais de mecânica estatística obtêm-se os valores das correcções térmicas, respectivas ($E_{trans} = 3/2 RT$, $E_{rot} = 3/2 RT$, e E_{vib}). Somando as correcções térmicas a E_0 e a RT , obtêm-se a entalpia a 298 K,

$$H_{298} = E_0 + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + RT \quad (2.14)$$

Para o cálculo do valor de energia de Gibbs é necessário o cálculo prévio da entropia (S_{298}), visto que:

$$G_{298} = H_{298} - TS_{298} \quad (2.15)$$

O valor de S_{298} é obtido pela seguinte expressão:

$$S_{298} = S_{298}^0 + R \ln(g) \quad (2.16)$$

neste caso, S_{298}^0 é o valor obtido a partir do cálculo computacional sem a correcção imposta pelo grau de degenerescência (g) de cada conformero.

A fracção molar (x_i) de cada conformero (i) numa população em equilíbrio à temperatura de 298 K é calculada pela distribuição de Boltzmann a partir da sua energia de Gibbs (G_i) e determinada por:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{e^{(-G_i/RT)}}{\sum_i e^{(-G_i/RT)}} \quad (2.17)$$

Condições computacionais

Os cálculos computacionais foram efectuados no programa GAMESS 2009-(R3) ⁶⁷ num cluster de 6 nodos (24 cpu) com sistema operativo Linux.

As geometrias iniciais, caracterizadas pela rotação do ângulo diedro H–C–O–H dos conformeros do ciclo-hexanol, *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol, *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol, *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol e *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol foram construídas utilizando o programa MOLDEN ⁶⁸, estas foram submetidas posteriormente a optimização da geometria. As geometrias optimizadas foram, por sua vez, submetidas ao cálculo da matriz hessiana. Ambos os cálculos foram efectuados através do método MP2, com a base de função aug-cc-pVDZ.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estrutura cristalina de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol

De todas as experiências de cristalização em solução realizadas, apenas a cristalização em acetato de etilo permitiu obter monocristais. Estes cristais foram analisados através de difracção de raios-X de monocristal, no Centro de Estudos de Materiais, do Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

Na figura 3.1 está representada a estrutura cristalina obtida e os respectivos parâmetros cristalográficos são apresentados na tabela 3.1. Foi obtido um cristal ortorrômbico, com grupo de simetria $P2_12_12_1$.

As moléculas presentes no cristal apresentam conformação em cadeira, em que quatro átomos de carbono são coplanares e os outros dois localizam-se fora deste plano (C1 e C4), figura 3.2. O grupo OH substituinte no carbono C1 encontra-se na posição axial, apresentando um ângulo O1-C1 com a normal ao plano do anel de $5,52(15)^\circ$; por outro lado, o grupo OH substituinte no carbono C4 encontra-se na posição equatorial, comprovado pelo ângulo formado entre os átomos O2-C4 com a mesma normal ao plano de $71,90(1)^\circ$. Os grupos OH formam um ângulo diedro H-C-O-H, equatorial anti e axial gauche+.

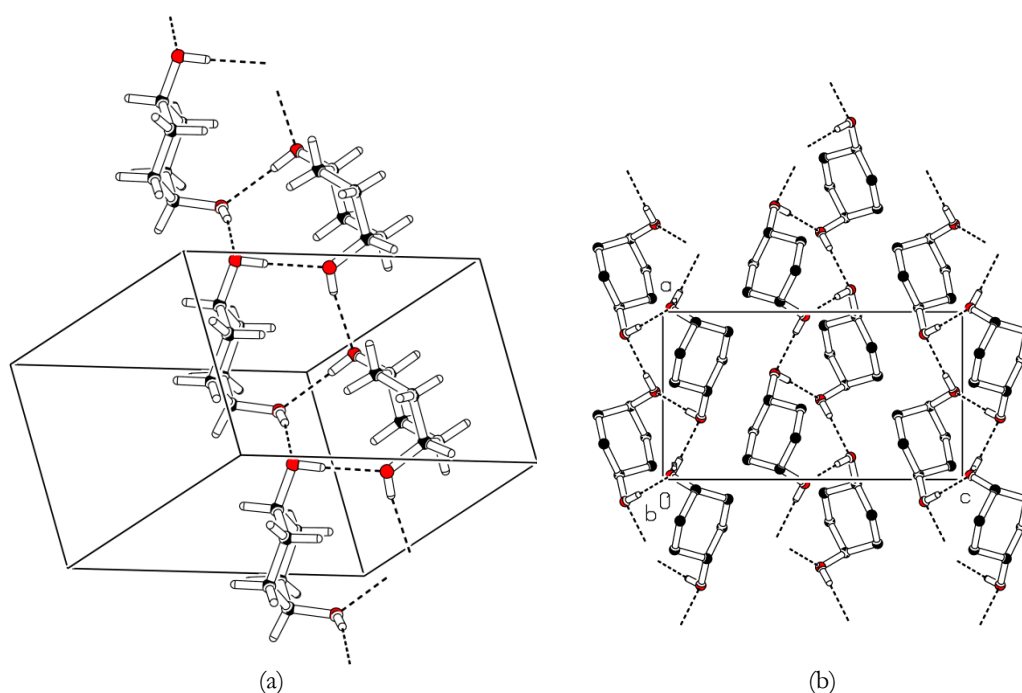


Figura 3.1. Célula unitária do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol. As ligações de hidrogénio estão representadas a tracejado. (a) célula unitária em 3D; (b) diagrama de empacotamento com a perspectiva ao longo do eixo b. Os átomos de hidrogénio que não estão envolvidos em ligações de hidrogénio foram omitidos em (b).

Tabela 3.1. Parâmetros cristalográficos para o monocristal de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol obtido por cristalização em acetato de etilo a $T = 20$ °C.

Propriedades	Valores
Temperatura / K	293(2)
Comprimento de onda / Å	1,5408
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo de simetria	$P2_12_12_1$
a / Å	6,5831(5)
b / Å	8,2699(6)
c / Å	11,7758(9)
Volume / Å ³	641,09(8)
Z	4

A associação das moléculas é estabelecida por ligações de hidrogénio intermoleculares entre grupos axiais-equatoriais. Cada grupo hidroxilo está envolvido em duas ligações de hidrogénio, actuando um deles como dador e o outro como aceitador, como se evidencia na figura 3.1. As ligações de hidrogénio podem ser classificadas pela sua energia ⁶⁹, através dos

parâmetros da geometria das ligações. Na tabela 3.2 encontram-se os parâmetros da geometria das ligações de hidrogénio no monocristal de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol. Os dois tipos de ligações de hidrogénio têm parâmetros geométricos semelhantes, sendo estes atribuídos a ligações de hidrogénio de energia moderada. Verifica-se, também, que apesar da molécula de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol ser aquiral, as ligações entre estas provocam um empacotamento numa forma específica de hélice, e deste modo, forma-se um arranjo supramolecular em cadeias quiral.

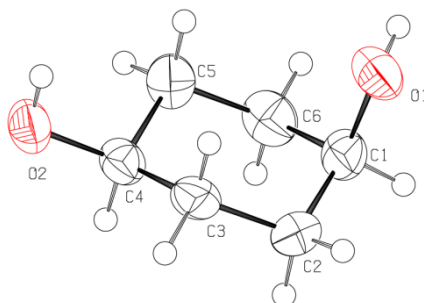


Figura 3.2. Molécula de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol obtida pelo programa ORTEPII ⁷⁰. As elipsóides são desenhadas com 50% de probabilidade.

Tabela 3.2. Parâmetros da geometria das ligações de hidrogénio, distâncias e ângulos, no *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol

Ligações de Hidrogénio	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	Ângulo / °
O(1) – H(1)...O(2)	0.82	1.99	2.804(2)	171
O(2) – H(2)...O(1)	0.82	1.98	2.803(2)	175

D - dador; A – Aceitador

3.2. Comportamento térmico de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol. Estudos por DSC e PLTM

O comportamento térmico do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol foi investigado por análise térmica, complementada por estudos de difracção de raios-X de pó. No que diz respeito à análise térmica a calorimetria diferencial de varrimento foi o método de eleição, tendo-se também recorrido à termomicroscopia com luz polarizada como método complementar de estudo.

3.2.1 Amostra original

Na figura 3.3 (a) encontra-se ilustrada uma curva de DSC típica do primeiro aquecimento e um exemplo de uma curva de arrefecimento (b). As amostras foram analisadas à velocidade de $| 5 | \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

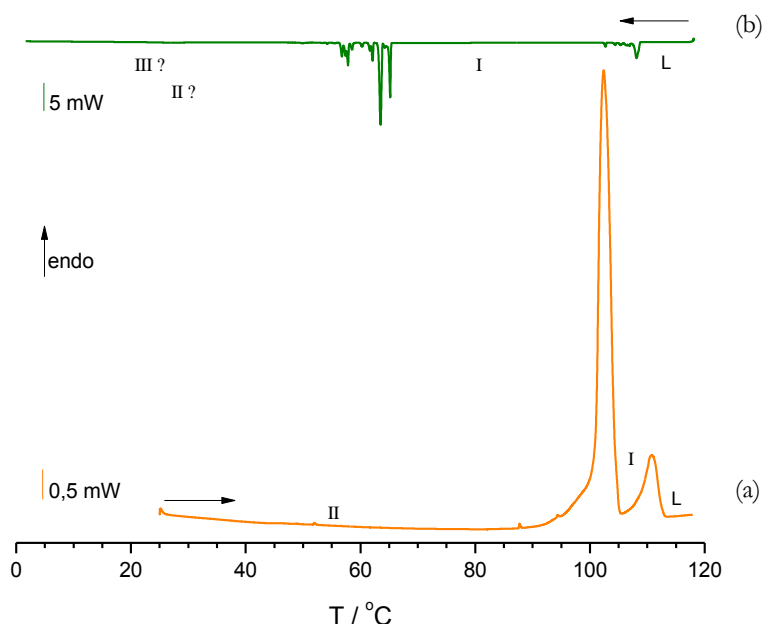


Figura 3.3. (a) Curva de DSC típica do primeiro aquecimento de amostra comercial *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol e (b) exemplo de curva de arrefecimento do fundido; $k = | 5 | \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; $m = 1,82 \text{ mg}$.

A curva de DSC de primeiro aquecimento revela duas transformações de fase. Os valores determinados para a temperatura, entalpia e entropia de transição de fase, para as transformações observadas encontram-se registados na tabela 3.3. Seguindo a convenção frequentemente utilizada em estudos calorimétricos, atribui-se às formas sólidas números romanos, pela ordem do seu aparecimento a partir da fase líquida (L).

Tabela 3.3. Valores de temperatura, entalpia e entropia de transição de fase registadas no primeiro aquecimento do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol.

Amostra	$m /$ mg	$T_{\text{trs}} /$ $^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{trs}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T_{\text{fus}} /$ $^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{fus}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}S /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	1,82	101,0	12,9	34,5	108,9	1,9	5,0
2	1,82	101,2	14,6	38,9	108,1	1,8	4,7
3	1,88	101,2	14,6	39,0	108,3	1,9	5,1
4	1,76	101,3	14,8	39,5	108,9	1,8	4,8
5	1,77	100,9	13,8	37,0	108,5	2,2	5,7
Média	–	$101,1 \pm 0,2$	$14,1 \pm 0,8$	$37,8 \pm 2,1$	$108,5 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,4$

Podemos identificar claramente duas formas polimórficas no primeiro aquecimento, I e II. A forma II é a forma termodinamicamente estável até à $T_{\text{trs}} = (101,1 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$, onde transita para a forma I, com $\Delta_{\text{trs}}H = (14,1 \pm 0,8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{trs}}S = (37,78 \pm 2,1) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Nesta transição é de salientar a forma complexa do pico, largura de pico $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ e forma assimétrica, possivelmente justificada pela presença de outras transformações a temperaturas muito próximas de $T_{\text{trs}} = 101,1 \text{ }^\circ\text{C}$. O processo que ocorre a $T_{\text{fus}} \sim 109 \text{ }^\circ\text{C}$, consiste na fusão da forma I, anteriormente formada. Este processo ocorre com $\Delta_{\text{fus}}H = (1,93 \pm 0,2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus}}S = (5,1 \pm 0,4) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, sendo estes valores muito baixos em comparação com os da transição anterior. Estes valores enquadram-se nos valores que têm sido associados a transições envolvendo cristais plásticos, $\Delta_{\text{fus}}S$ inferiores a $21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $\Delta_{\text{trs}}S/\Delta_{\text{fus}}S \geq 1$ ²⁴.

A técnica de PLTM permite visualizar o aspecto físico dos polimorfos, durante o estudo térmico. O primeiro aquecimento de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol foi analisado, também, por PLTM, entre a $T \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ e a fusão do composto, figura 3.4. Verifica-se que o cristal não sofre nenhuma alteração até $T \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$. A cerca de $T \sim 101 \text{ }^\circ\text{C}$ os cristais, inicialmente anisotrópicos (II) dão lugar a um cristal isotrópico (I). Por último, o processo de fusão inicia-se a $T \sim 109 \text{ }^\circ\text{C}$ estando completo a $T = 112 \text{ }^\circ\text{C}$.

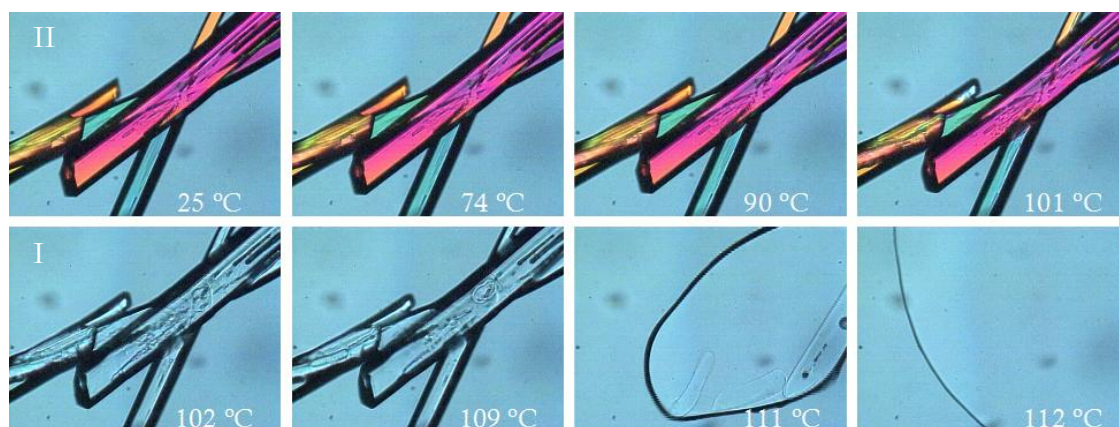


Figura 3.4. Imagens obtidas por PLTM para o primeiro aquecimento do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol; $k = 5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; ampliação de 200x.

Os valores de $\Delta_{\text{fus}}S = (5,1 \pm 0,4) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e de $\Delta_{\text{trs}}S/\Delta_{\text{fus}}S = 7,4$; conjugados com o facto de a forma sólida I ser opticamente isotrópica, confirmam a fase sólida I como um cristal plástico²⁴.

O conhecimento da natureza da fase I permite explicar os valores de entalpia e entropia mais elevados na primeira transição, devido ao ganho de graus de liberdade rotacionais e eventualmente conformacionais na formação de um cristal plástico; e a segunda

transição tem valores termodinâmicos mais baixos devido à transição entre estruturas semelhantes (ocorre ganho de graus de liberdade translacionais entre o cristal plástico e o líquido).

Um arrefecimento típico, figura 3.3 (b) é constituído por dois conjuntos de picos exotérmicos. A $T \sim 108$ °C, baixo valor de sobre-arrefecimento, inicia-se uma transformação, com $\Delta_{\text{trs}}H \sim -2,3$ kJ·mol⁻¹, próximo em módulo, do valor obtido para $\Delta_{\text{fus}}H$. Deste modo, aferimos que a transição observada, deverá corresponder ao processo de formação do cristal plástico a partir do líquido. A $T \sim 65$ °C visualiza-se um outro conjunto de picos exotérmicos, em que a entalpia do conjunto é de ~ -10 kJ·mol⁻¹.

3.2.2. Amostras preparadas por cristalização do fundido

Estudo por calorimetria diferencial de varrimento

Com o objectivo de aprofundar o conhecimento das transformações que ocorrem no composto, efectuaram-se ciclos de aquecimento/arrefecimento sucessivos por DSC, com início a diferentes temperaturas, nomeadamente, a $T = 0, 40$ e 65 °C. Foram ensaiadas inicialmente diferentes velocidades de aquecimento e de arrefecimento, (figura A II-2, no Apêndice II). A generalidade dos ensaios foi realizada à velocidade de $|5|$ °C·min⁻¹, uma vez que não foi identificada alteração no comportamento térmico do fundido, para a gama de velocidades de varrimento estudadas.

A utilização do apóstrofe (') na identificação das curvas de aquecimento, figura 3.5, 3.7 e 3.8 permite associar a respectiva curva de arrefecimento antecedente.

A figura 3.5 apresenta as curvas de arrefecimento do fundido até 0 °C e na figura 3.6 encontram-se apresentadas as curvas de aquecimento obtidas imediatamente após o processo de arrefecimento.

A curva 3.5 (a) apresenta dois conjuntos de picos principais, um menos energético que ocorre entre $T \sim 105$ °C e $T \sim 110$ °C; e outro mais energético que ocorre entre $T \sim 50$ °C e $T \sim 65$ °C. Nesta curva, os picos que constituem os conjuntos, encontram-se mais próximos entre si, do que nas restantes. Verifica-se que as curvas (b) e (c) são semelhantes, apresentando dois conjuntos de picos exotérmicas, o primeiro menos energético que ocorre entre $T \sim 100$ °C e $T \sim 110$ °C; e o segundo mais energético que ocorre entre $T \sim 70$ °C e $T \sim 50$ °C, estando os principais picos registados a $T \sim 106$ °C e $T \sim 68$ °C. Uma observação

mais pormenorizada permite verificar a existência de transições de menor energia abaixo de 40 °C.

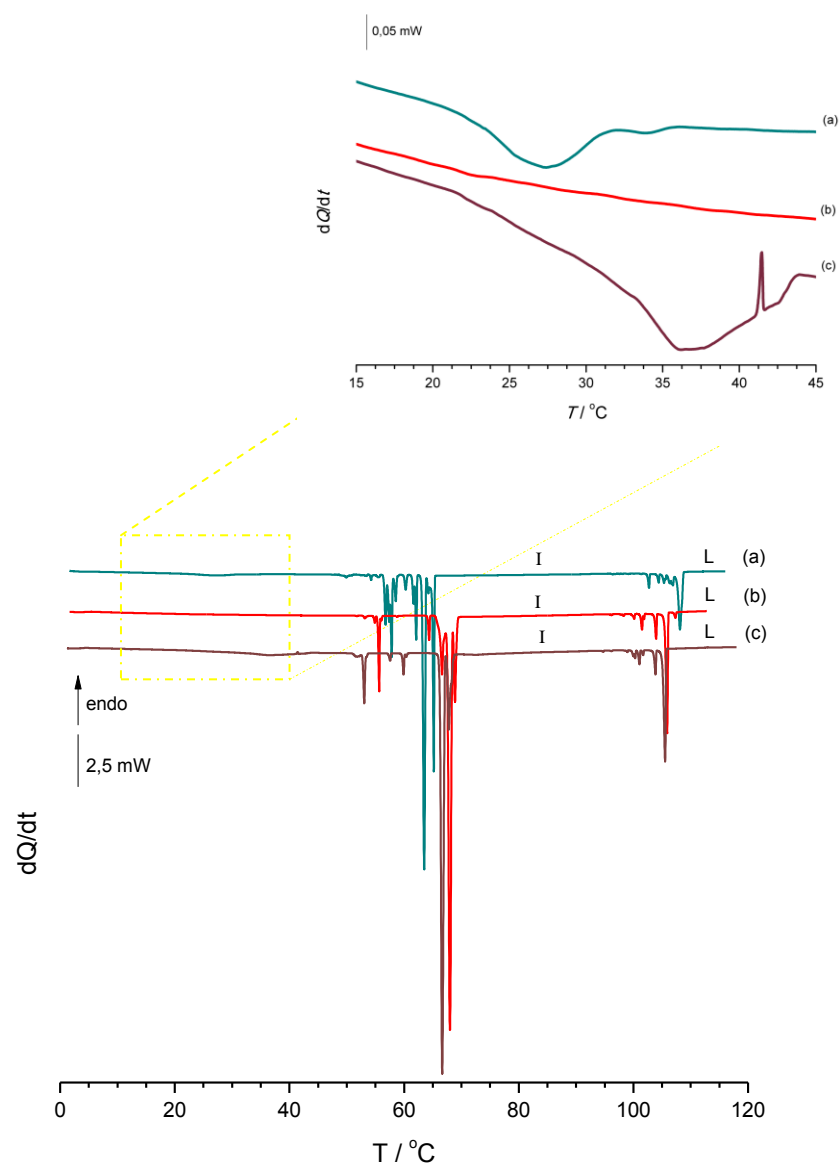


Figura 3.5. Curvas exemplificativas dos arrefecimento de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol fundido até $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$; $k = -5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; $m = 1,82\text{ mg}$.

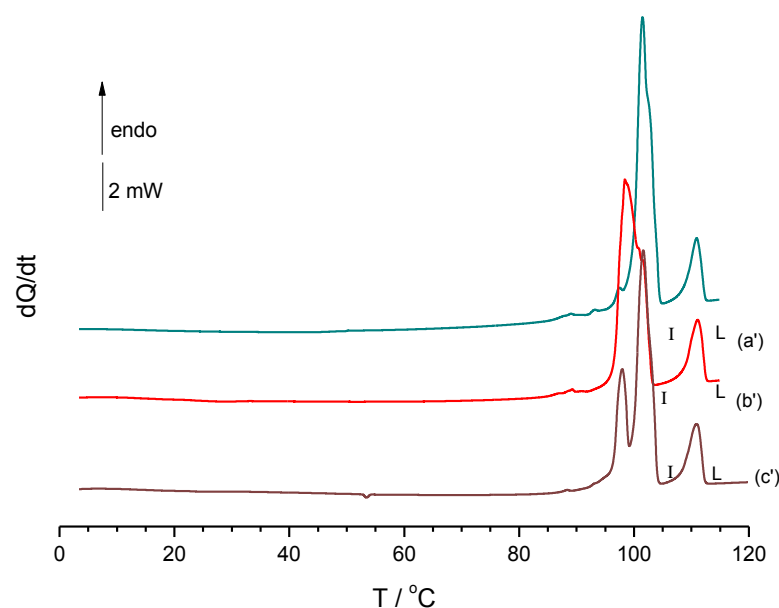


Figura 3.6. Curvas de aquecimento de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol obtidas a partir do sólido formado após os processos de arrefecimento registados na figura 3.5; $k = 5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; $m = 1,82 \text{ mg}$.

Na tabela 3.4 encontram-se registados os valores determinados para a temperatura, entalpia e entropia de transição de fase, para as transformações registadas na figura 3.6. A curva 3.6 (a) apresenta dois picos endotérmicos resultantes das seguintes transformações: a $T = 99,9 \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Delta_{\text{trs}}H = 13,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{trs}}S = 36,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ formação de cristal plástico; e a $T = 109,2 \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Delta_{\text{fus}}H = 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus}}S = 6,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, processo de fusão do cristal plástico. Note-se que este termograma é complexo apresentando pequenos picos a $T \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T \sim 96 \text{ }^\circ\text{C}$, resultantes de possíveis transformações próximas desta temperatura. A curva (b) apresenta um pico composto, com $T_{\text{onset}} = 96,7 \text{ }^\circ\text{C}$, largura de base $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$, com $\Delta_{\text{trs}}H = 13,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{trs}}S = 37,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Nesta curva verifica-se o início da fusão do cristal plástico a $T = 108,7 \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Delta_{\text{fus}}H = 2,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus}}S = 6,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. A curva (c) é composta por três picos endotérmicos, os primeiros com temperaturas de onset a $T = 96,6 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 100,0 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondendo o primeiro à fusão ($T = 107,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{trs}}H = 2,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Tabela 3.4. Valores de temperatura, entalpia e entropia de transição de fase obtidos na análise de dados das curvas de DSC da figura 3.6.

Amostra	$m /$ mg	$T_{\text{trs}} /$ $^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{trs}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T_{\text{fus}} /$ $^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{fus}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}S /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
(a)	1,82	99,9	13,5	36,2	109,2	2,5	6,5
(b)	1,82	96,7	13,7	37,1	108,7	2,4	6,3
(c)	1,82	100,0	12,4	33,1	107,8	2,4	6,3

Embora as curvas de arrefecimento que dão origem ao(s) sólido(s) de partida analisados nas curvas (b') e (c') sejam aparentemente semelhantes, verifica-se que os aquecimentos têm características diferentes. Saliente-se que o valor de entalpia de transição de cristal plástico para líquido, registados na tabela 3.4 têm um desvio padrão de $\pm 0,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nas curvas (a'), (b') e (c'), o que parece apontar para que as transições que ocorrem a $T = 96,7 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 100,0 \text{ }^\circ\text{C}$ dão origem ao mesmo polimorfo, cristal plástico I.

Como resultado destas experiências foi possível identificar, para além da transição sólido-sólido observada no primeiro aquecimento a $T \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$, uma outra transição a $T_{\text{onset}} \sim 97 \text{ }^\circ\text{C}$, que aponta para a existência de um outro polimorfo, III.

As curvas de arrefecimento do fundido até $40 \text{ }^\circ\text{C}$, figura 3.7 têm como se esperava um perfil semelhante ao observado na figura 3.5: um conjunto de picos entre a $T \sim 97 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $T \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$, transição L→I. O outro conjunto é observado entre a $T \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ para a curva (d) e entre a $T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $T \sim 63 \text{ }^\circ\text{C}$ para as curvas (e) e (f).

Na figura 3.8 encontram-se registadas as curvas de aquecimento dos sólidos obtidos nos processos de arrefecimento, apresentados na figura 3.7 e na tabela 3.5 apresentam-se os valores determinados para a temperatura, entalpia e entropia das transições de fase observadas.

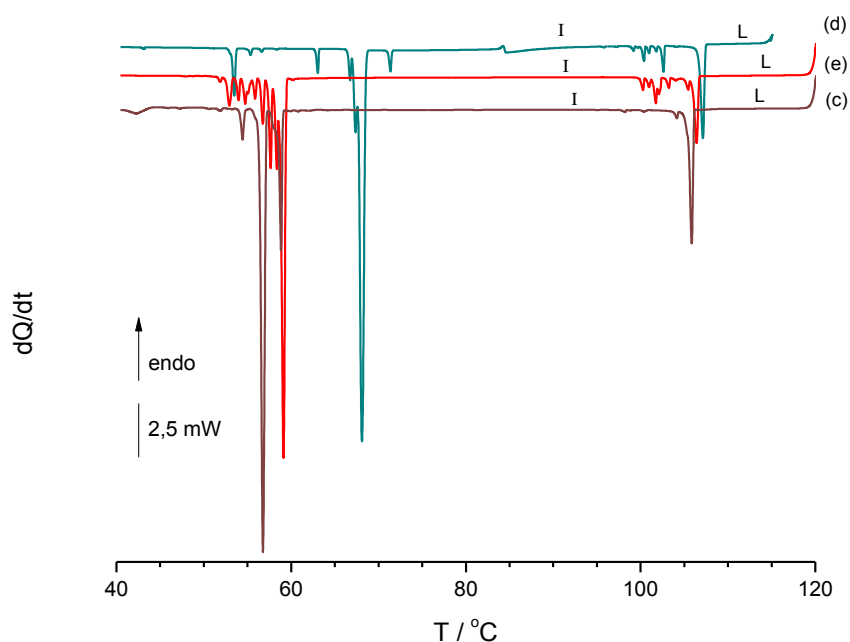


Figura 3.7. Curvas exemplificativas dos arrefecimento de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol fundido até $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $k = -5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (d) e (e) $m = 1,82 \text{ mg}$; (f) $m = 1,88 \text{ mg}$.

A curva (d') indica um comportamento complexo no aquecimento. Um pico exotérmico é visualizado a $T \sim 59,2$ °C, um fenómeno de baixa energia. A continuação do aquecimento provoca três transformações endotérmicas: a $T = 87,1$ °C, ($\Delta_{\text{trs}}H = 3,0$ kJ·mol⁻¹, $\Delta_{\text{trs}}S = 8,2$ J·mol⁻¹·K⁻¹), transformação complexa pouco energética; a $T = 96,8$ °C, ($\Delta_{\text{trs}}H = 10,4$ kJ·mol⁻¹, $\Delta_{\text{trs}}S = 28,2$ J·mol⁻¹·K⁻¹) referente à transição de uma forma polimórfica para cristal plástico; e a $T = 109,2$ °C ($\Delta_{\text{fus}}H = 2,5$ kJ·mol⁻¹, $\Delta_{\text{fus}}S = 6,7$ J·mol⁻¹·K⁻¹) correspondente à fusão do cristal plástico.

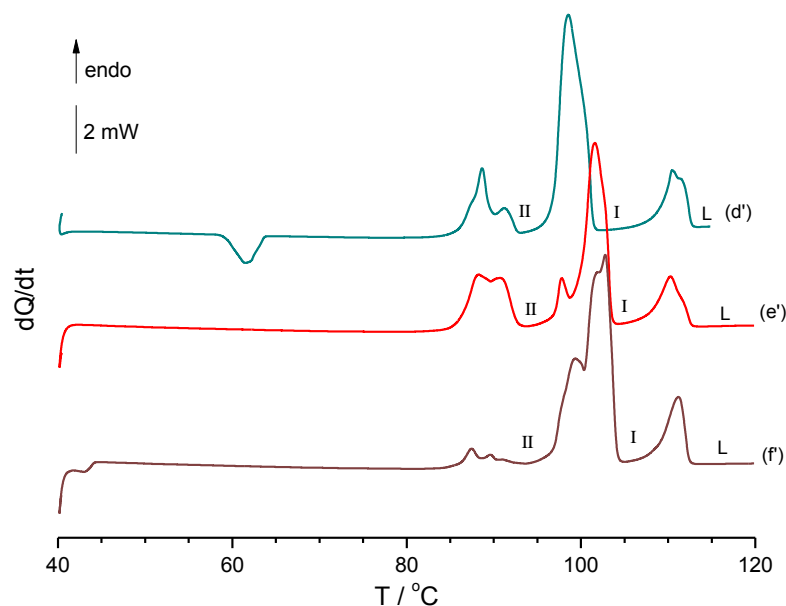


Figura 3.8. Curvas de aquecimento de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol obtidas a partir do sólido formado após os processos de arrefecimento registados na figura 3.7, $k = 5$ °C·min⁻¹; (d') e (e') $m = 1,82$ mg; (f) $m = 1,88$ mg

Tabela 3.5. Valores de temperatura, entalpia e entropia de transição de fase obtidos na análise de dados das curvas de DSC da figura 3.8.

Amostra	$m /$ mg	$T_{\text{trs}} /$ °C	$\Delta_{\text{trs}}H /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{trs}}S /$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$T_{\text{fus}} /$ °C	$\Delta_{\text{fus}}H /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{fus}}S /$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(d')	1,82	59,2	-1,2	-3,6	109,2	2,5	6,7
		87,1	3,0	8,2			
		96,8	10,4	28,2			
(e')	1,82	86,2	4,2	11,5	107,0	2,3	6,6
		100,4	8,6	23,1			
(f)	1,88	86,3	0,4	1,2	108,7	2,5	6,5
		99,8	12,9	34,5			

Nas curvas (e') e (f) registam-se o mesmo tipo de eventos, embora com contribuições relativas diferentes: um pico complexo visualizado a $T \sim 86,2$ °C menos intenso na curva (f),

que, pode corresponder ao mesmo processo que se observa a $T = 87,1\text{ °C}$ na curva (d'). A formação do cristal plástico tem lugar num processo complexo (dois picos são claramente distintos a $T \sim 97\text{ °C}$ e $T \sim 100\text{ °C}$). O pico correspondente à fusão do cristal plástico observa-se a $T \sim 108,0\text{ °C}$ com $\Delta_{\text{trs}}H \sim 2,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

As cristalização entre a $T \sim 65\text{ °C}$ (figura 3.5 (b) e (c) e figura 3.7 (d) parece dar origem preferencialmente ao polimorfo III, $T_{\text{fus}} \sim 97\text{ °C}$.

Com estes ensaios, que mostram o comportamento térmico complexo do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol, foi possível confirmar a existência de uma transição de fase adicional a $T \sim 87\text{ °C}$.

Apresentam-se por fim os resultados do processo de arrefecimento até $T = 65\text{ °C}$. As curvas de arrefecimento da figura 3.9 (g), (h) e (i) apresentam, como esperado, um único conjunto de picos entre $T = 100\text{ °C}$ e $T = 108\text{ °C}$ com $\Delta_{\text{trs}}H = (2,4 \pm 0,1)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que apontam para transformação de líquido para cristal plástico.

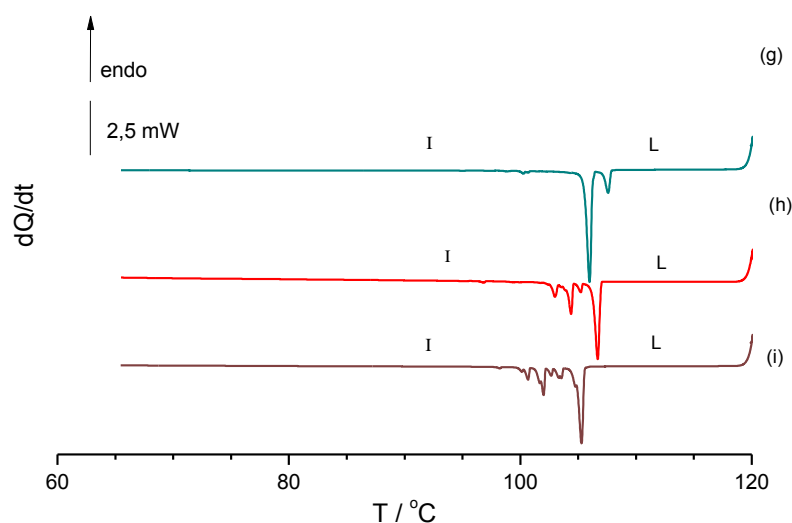


Figura 3.9. Curvas exemplificativas do arrefecimento de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol fundido até $T = 65\text{ °C}$; $k = -5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$; (g) $m = 1,88\text{ mg}$, (h) $m = 1,82\text{ mg}$; (i) $m = 1,76\text{ mg}$

Os processos de aquecimento que se seguiram aos ensaios indicados na figura 3.9 deram lugar a termogramas muito distintos, figura 3.10. Na tabela 3.6 encontram-se os valores determinados para a temperatura, entalpia e entropia de transição de fase, para as transformações registadas na figura 3.10. A curva (g') apresenta um pico exotérmico a $T = 77,0\text{ °C}$ ($\Delta_{\text{trs}}H = -10,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{trs}}S = -28,9\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), correspondente à cristalização de uma forma polimórfica, como se verá em seguida, o polimorfo III. Visualiza-se pela

primeira vez, um pico bem definido (largura de base ~ 5 °C) a $T = 96,8$ °C ($\Delta_{\text{trs}}H = 10,7$ kJ·mol⁻¹, $\Delta_{\text{trs}}S = 29$ J·mol⁻¹·K⁻¹), correspondente à transformação de um polimorfo em cristal plástico. Note-se que este pico aparece a um valor de temperatura muito inferior aos valores registados para a transição II \rightarrow I ($T \sim 100$ °C), tornando-se evidente a presença de uma nova forma polimórfica, a que designámos por III. Os valores de temperatura, entalpia e entropia de fusão são os típicos da forma I.

O processo de fusão do cristal plástico é a transição principal observada na curva (h'), apesar de ser também visível um processo de baixa energia a $T \sim 87$ °C. Por último, a curva (i') apresenta um pico exotérmico, logo no início do processo de aquecimento, e dois picos endotérmicos a $T = 99,7$ °C e a $T = 108,3$ °C, correspondentes à formação do cristal plástico a partir do polimorfo II e a sua fusão, respectivamente.

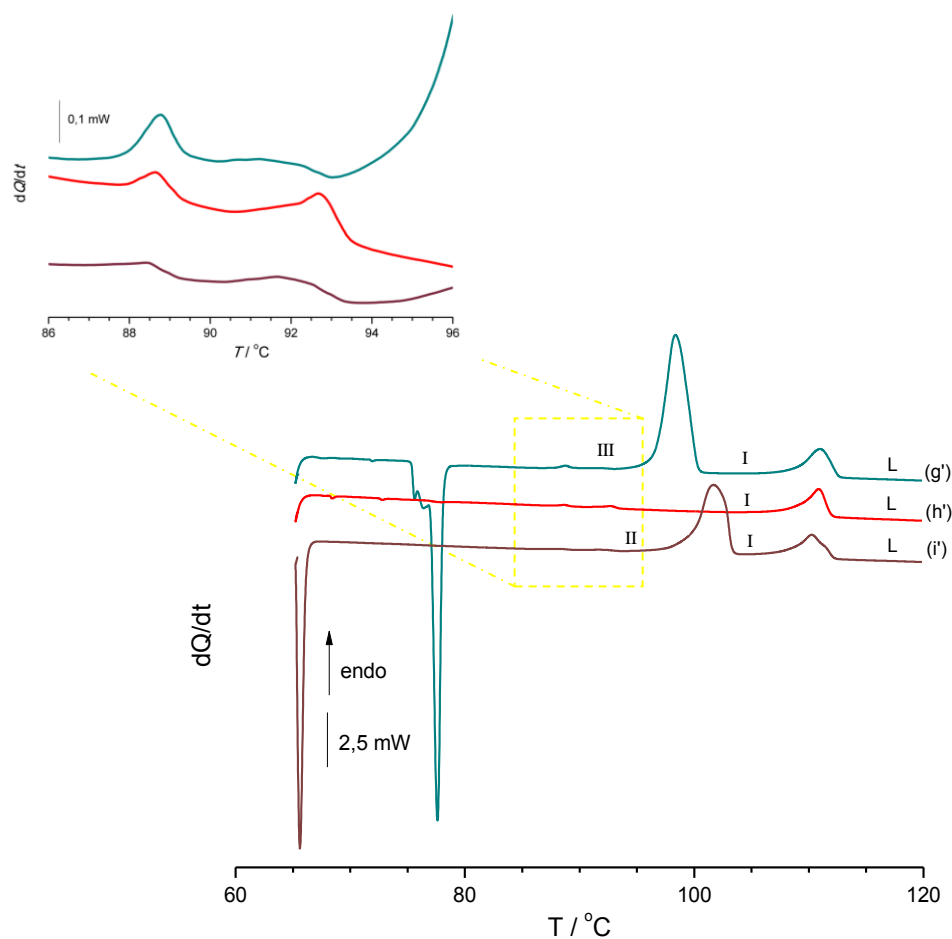


Figura 3.10. Curvas de aquecimento de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol obtidas a partir do sólido formado após os processos de arrefecimento registados na figura 3.9, $k = -5$ °C·min⁻¹; (g') $m = 1,88$ mg, (h') $m = 1,82$ mg; (i') $m = 1,76$ mg.

Tabela 3.6. Valores de temperatura, entalpia e entropia de transição de fase obtidos na análise de dados das curvas de DSC da figura 3.10.

Amostra	$m /$ mg	$T_{\text{trs}} /$ °C	$\Delta_{\text{trs}}H /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{trs}}S /$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$T_{\text{fus}} /$ °C	$\Delta_{\text{fus}}H /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{fus}}S /$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(g ²)	1,88	77,0	- 10,1	- 28,9	108,7	2,5	6,5
		96,8	10,7	29,0			
(h ²)	1,82				108,8	2,6	6,9
(i ²)	1,76	99,7	6,9	18,6	108,3	2,3	5,9

Foram ainda realizadas experiências em que o fundido foi arrefecido até 80 °C (figura A II-5), 90 °C (figuras AII-3 e A II-4) ou 95 °C (figura AII-2), registrando-se em todos os aquecimentos que se seguiram a fusão do cristal plástico com parâmetros termodinâmicos indistinguíveis dos que têm vindo a ser referidos.

As diferentes experiências de *annealing* (15 min a 0 °C, figuras AII-5 e A II-6; 60 min a 0 °C, figuras AII-1 e A II-6; 30 min a 90 °C, após arrefecimento até 65 °C, figura AII-7; ou 30 min a 90°C, após arrefecimento até 0 °C, figura AII-8); não produziram alterações significativas no comportamento térmico registado.

Com este estudo, podemos concluir que o comportamento térmico do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol é muito complexo, sendo as condições experimentais, velocidade de varrimento e temperaturas iniciais, insuficientes para controlar as transformações polimórficas.

Do conjunto de estudos realizados foi possível identificar sem margem para dúvidas, três formas polimórficas, duas das quais, polimorfos III e II deverão corresponder a estruturas cristalinas ordenadas e uma última, forma I, que tem características de cristal plástico. As duas formas cristalinas dão origem no processo de aquecimento ao cristal plástico, sendo as temperaturas de transição $T_{\text{III} \rightarrow \text{I}} = (96,8 \pm 0,2) \text{ °C}$ (n=8) e $T_{\text{II} \rightarrow \text{I}} = (100,0 \pm 0,7) \text{ °C}$ (n=33). Um outro processo endotérmico complexo, pode ser observado no aquecimento a $T = (86,5 \pm 0,6) \text{ °C}$ (n=11), a natureza do qual iremos investigar por PLTM. É de referir que apesar da complexidade do aquecimento, o pico de fusão é muito reproduzível o que indica a formação do cristal plástico I em todas as transições de fase que procedem a fusão. O processo de fusão registou-se a $T = (108,6 \pm 0,6) \text{ °C}$ (n=52) com $\Delta_{\text{fus}}H = (2,4 \pm 0,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (n=52).

Estudo por termomicroscopia com luz polarizada

Na figura 3.11 são apresentadas imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada num processo de arrefecimento do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol fundido, à velocidade de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. É de registar a presença de duas fases na imagem a $T \sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido ao processo de transformação de líquido isotrópico em cristal isotrópico, I. A $T \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ verifica-se o aparecimento de uma nova forma também isotrópica com características estruturais diferentes do cristal plástico que lhe deu origem. Tendo em conta as imagens obtidas, existem duas opções para a natureza deste cristal: cristal plástico isotrópico ou cristal isotrópico. A $T \sim 47\text{ }^{\circ}\text{C}$ o cristal anteriormente formado transforma-se num cristal anisotrópico.

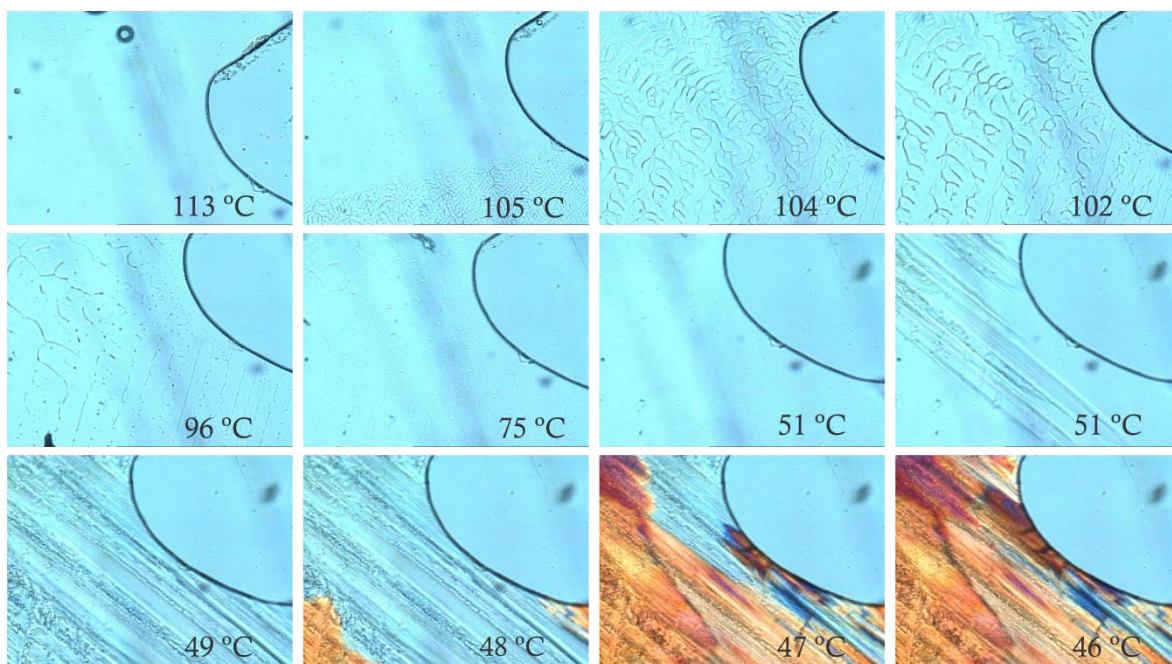


Figura 3.11. Imagens obtidas por PLTM para o arrefecimento do fundido de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol que origina três formas polimórficas; $k = -5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; ampliação de 200x.

Na figura 3.12 encontram-se ilustradas as imagens registadas numa outra experiência de arrefecimento do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol fundido, à velocidade de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A imagem a $T \sim 102\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra a presença do cristal plástico, I. Quando se atinge $T \sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ verifica-se que o cristal plástico se transforma noutro cristal isotrópico. Quando se completou a transformação, parou-se de imediato o arrefecimento e procedeu-se ao início do aquecimento à velocidade de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, figura 3.13. A $T \sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a que foi registada uma

transformação endotérmica por calorimetria diferencial de varrimento, observam-se alterações estruturais nestes cristais isotrópicos que podem ser interpretados como transformação no cristal plástico I, também isotrópico, uma vez que apenas a $T = 109\text{ °C}$ é observada a presença de líquido.

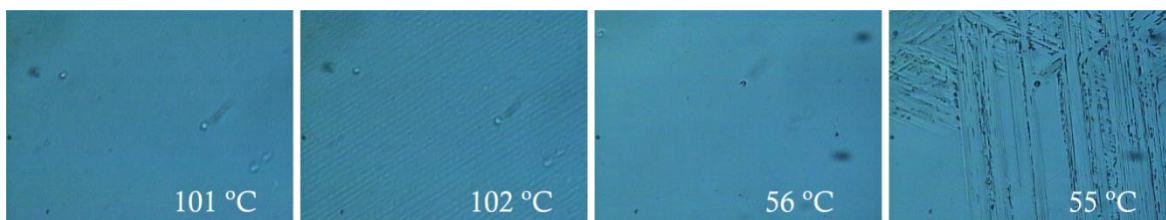


Figura 3.12. Imagens obtidas por PLTM para o arrefecimento do fundido de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol que origina duas formas polimórficas ; $k = -5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$; ampliação de 200x.

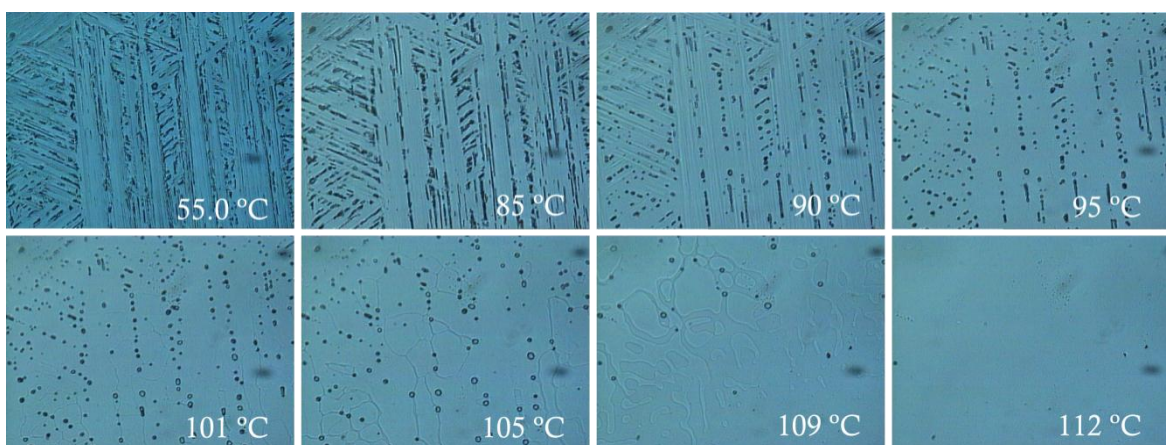


Figura 3.13. Imagens obtidas por PLTM para o aquecimento do sólido obtido na figura 3.11 de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol; $k = 5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$; ampliação de 200x.

O aquecimento do composto cristalizado a partir do fundido encontra-se registado na figura 3.14. É notório que o processo de aquecimento é complexo e de difícil interpretação. Porém, a $T \sim 95\text{ °C}$ verifica-se uma alteração suave no aspecto do cristal, sendo intensificada até 99 °C em que o aspecto do cristal é evidentemente diferente. A $T \sim 100\text{ °C}$, os cristais inicialmente anisotrópicos dão origem a um cristal isotópico. Por último, o processo de fusão inicia-se a $T \sim 109\text{ °C}$ estando completo a $T = 112\text{ °C}$.

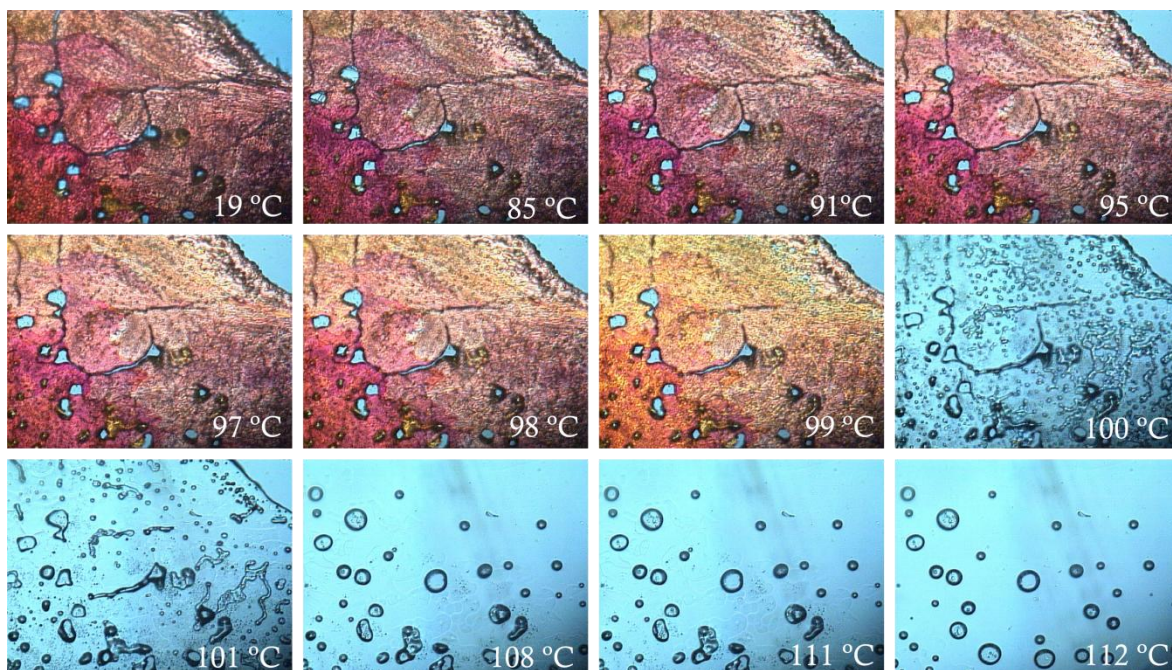


Figura 3.14. Imagens obtidas por PLTM para o aquecimento do cristal obtido do fundido de *cis*-1,4-ciclohexanodiol; $k = 5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; ampliação de 200x.

3.3. Estudo do comportamento térmico do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol por difracção de raios-X de pó

Com o objectivo de confirmar as conclusões obtidas por análise térmica, seguiu-se o aquecimento e o arrefecimento de amostras de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol por difracção de raios-X de pó.

Na figura 3.15 foi efectuada a comparação do difractograma de pó experimental do composto original (a), com o simulado para a estrutura cristalina obtido por cristalização em acetato de etilo (b) apresentado na secção 3.1, permitiu concluir que estamos em presença do mesmo polimorfo, a forma que designamos por II.

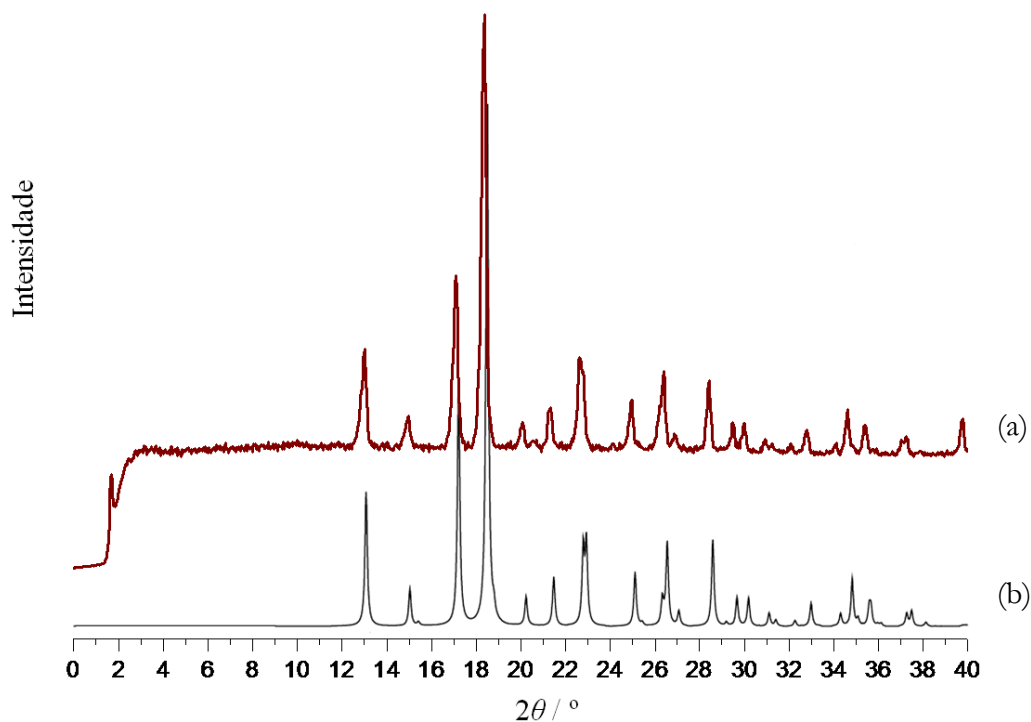


Figura 3.15. Difractogramas de raios-X de pó de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol. (a) difractograma experimental do composto original, (b) difractograma simulado para a estrutura cristalina resolvida na secção 3.1.

Na figura 3.16 apresentam-se os resultados obtidos através de difracção de raios-X de pó de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol, no aquecimento do composto original. Obtiveram-se dois difractogramas diferentes, (a) a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) a $T = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondendo o primeiro ao polimorfo II, como é esperado. A diferença entre estes cristais é evidenciada pela diminuição do número de picos presentes no difractograma obtido a $106\text{ }^{\circ}\text{C}$, existência de um cristal plástico. Este cristal somente apresenta dois picos a $2\theta \sim 17^{\circ}$ e $2\theta \sim 19^{\circ}$, como consequência da elevada simetria e de liberdade rotacional característica do cristal plástico.

É de realçar neste ponto que a estrutura cristalina do *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol que no aquecimento dá origem, também a um cristal plástico, não tem qualquer semelhança com a estrutura cristalina do polimorfo II do *cis*-1,4-ciclohexanodiol. No *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol, figura 3.17, as moléculas associam-se em dímeros os quais se ligam entre si formando camada⁵⁶. A capacidade de formar cristal plástico está, provavelmente, associada a características moleculares.

O arrefecimento do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol fundido deu origem aos difractogramas apresentados na figura 3.18. Verifica-se a existência de três polimorfos diferentes, a $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$. O difratograma registado a $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, é também típico de um cristal plástico, com um pico a $2\theta \sim 14^{\circ}$, como o cristal plástico I obtido no aquecimento, contudo o segundo pico é registado a $2\theta \sim 34^{\circ}$, determinando a presença de outro cristal plástico, P. Por

sua vez a 60 °C é obtido um cristal ordenado com picos claramente distintos dos do polimorfo II, nomeadamente a $2\theta \sim 5^\circ$, $2\theta \sim 11^\circ$, $2\theta \sim 16^\circ$ e $2\theta \sim 22^\circ$. A 34 °C obtém-se o difractograma do polimorfo II.

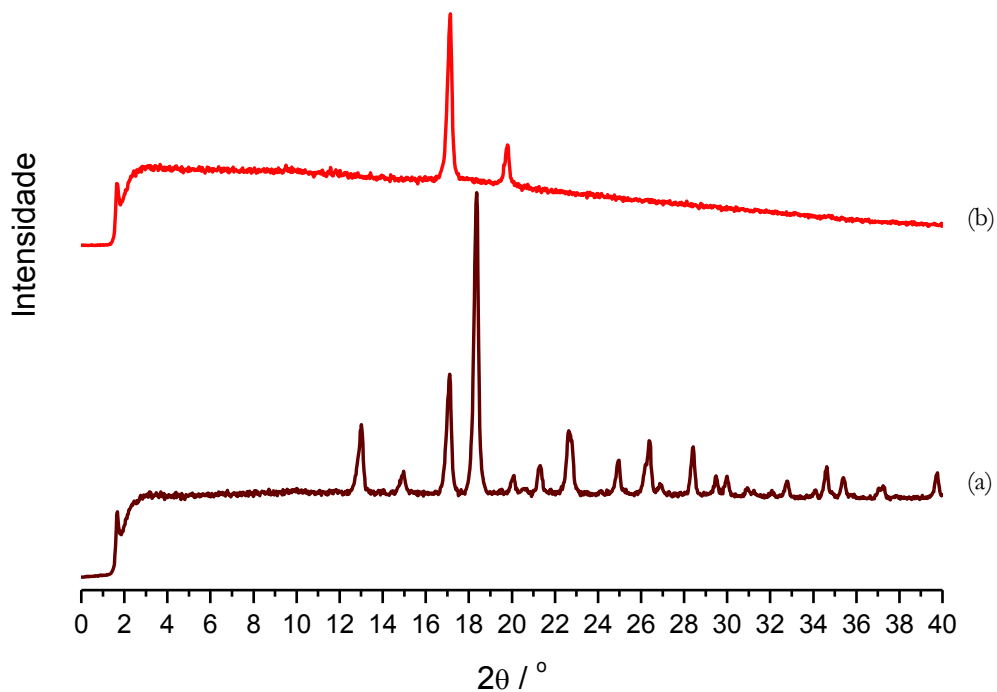


Figura 3.16. Difractogramas de raios-X de pó de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol registados; (a) a $T = 25^\circ\text{C}$; (b) a $T = 106^\circ\text{C}$.

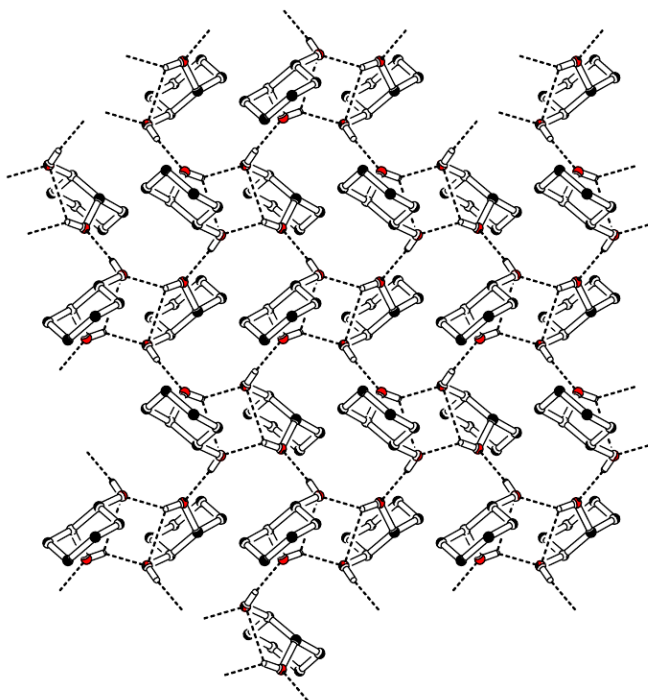


Figura 3.17. Célula unitária do *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol. As ligações de hidrogénio estão representadas a tracejado. Os átomos de hidrogénio que não estão envolvidos em ligações de hidrogénio foram omitidos ⁷¹.

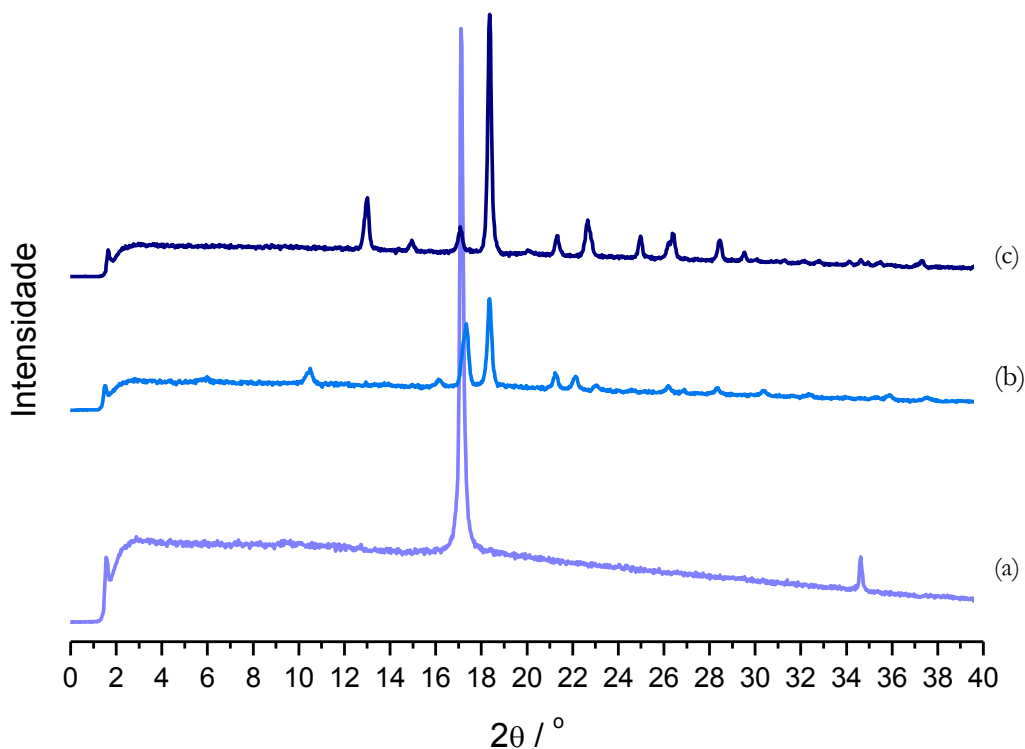


Figura 3.18. Difractogramas de pó de *cis*-1,4-ciclohexanodiol obtidos no arrefecimento; (a) a $T = 95$ °C; (b) a $T = 60$ °C e (c) a $T = 34$ °C.

Estas experiências confirmam a existência de duas estruturas cristalinas polimórficas e também a possibilidade de obtenção de dois cristais plásticos distintos, corroborando as conclusões do estudo por análise térmica.

3.4. Estudo do espaço conformacional de 1,4-ciclo-hexanodíóis e 1,2-ciclo-hexanodíóis

Neste trabalho estudou-se a totalidade do espaço conformacional correspondente às estruturas em cadeira dos compostos de ciclo-hexano mono-substituído e di-substituído pelo grupo OH nas posições 1,2 e 1,4. Os cálculos efectuados se referem às moléculas isoladas, correspondendo à fase gasosa. Todos os confórmeros possíveis foram investigados através da optimização de geometria, sendo calculadas as respectivas frequências vibracionais, de modo a verificar a natureza dos pontos estacionários nas superfícies de energia potencial.

Para além do uso do método pós Hartree-Fock (incluído correlação electrónica) perturbacional de Møller-Plesset de 2ª ordem (MP2), foi também possível usar uma base de funções do tipo duplo- ζ na camada de valência que inclui funções de polarização e funções

difusas, pertencente à família de bases de Dunning coerentes relativamente à correlação (aug-cc-pVDZ).

Os conformémeros dos 1,2-ciclo-hexanodióis e 1,4-ciclo-hexanodióis, como já anteriormente referido, são distinguidos pela posição dos grupos OH no anel de ciclo-hexano, pela sua relação com a normal ao plano do anel (*cis* ou *trans*) e pelos ângulos diedros formados pelos átomos H–C–O–H (figura 3.18).

Os conformémeros do *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol e *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol contêm ambos os grupos OH na posição axial (di-axiais) ou na posição equatorial (di-equatoriais). No caso dos conformémeros de *cis*-1,2-ciclohexanodiol e de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol os grupos OH têm posições diferentes em relação ao anel de ciclo-hexano, estando um grupo OH na posição axial (ax) e o outro na posição equatorial (eq). Em relação aos diedros H–C–O–H os conformémeros são classificados como anti (a), gauche + (g+) e gauche – (g–), correspondendo a valores desse diedro próximos de 180 °, 60 ° e – 60 °, respectivamente, com um possível desvio de ± 30 °.

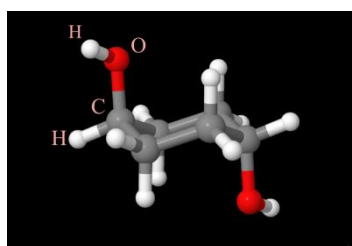


Figura 3.18. Diedro H-O-C-H.

3.4.1. Ciclo-hexanol

A molécula de ciclo-hexanol é a estrutura mais elementar dos compostos hidroxilados derivados do ciclo-hexano. Por este motivo, estudou-se o espaço conformacional desta molécula permitindo futuras comparações com os compostos di-hidroxilados, figura 3.19. Na tabela 3.7 encontra-se registado o grupo pontual de simetria, o grau de degenerescência e os valores das propriedades termodinâmicas para os quatro conformémeros de ciclo-hexanol. E na tabela 3.8 os valores do diedro relevante. O conformémero mais estável a 0 K e 298 K é o I (eqg+), estando de acordo com a preferência usual em derivados de ciclo-hexano do grupo substituinte para a posição equatorial ⁴⁷. É de realçar a diferença de estabilidade entre os conformémeros I (eqg+) e III (axg+) de apenas 1,32 kJ·mol⁻¹ a 0 K e de 2,06 kJ·mol⁻¹ a 298 K, influenciada pelo grau de degenerescência. O conformémero II (eqa) tem uma grande

contribuição populacional ao contrário do conformero IV (axa), verificando-se, deste modo, que a posição axial anti é muito destabilizadora, devido à interacção do hidrogénio ligado ao oxigénio com os hidrogénios axiais ligados a C3 e C5.

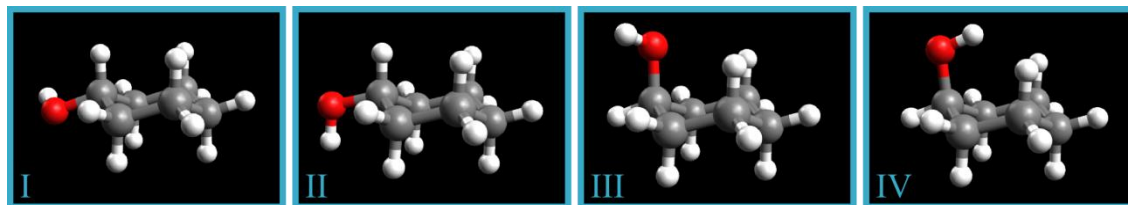


Figura 3.19. Espaço conformacional do ciclo-hexanol.

Tabela 3.7. Grupo pontual de simetria, grau de degenerescência (g), energia relativa electrónica (ΔE_{elec}^a), energia relativa (ΔE_0^a), entalpia relativa (ΔH_{298}^a), entropia (S_{298}), energia relativa de Gibbs (ΔG_{298}^a) e população percentual relativa para os conformeros de ciclo-hexanol.

Conformeros	Simetria	g	ΔE_{elec}^a / kJ·mol ⁻¹	ΔE_0^a / kJ·mol ⁻¹	ΔH_{298}^a / kJ·mol ⁻¹	S_{298} / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	ΔG_{298}^a / kJ·mol ⁻¹	População ^a	
I	eqg+	C ₁	2	0,00	0,00	0,00	344,70	0,00	54,91%
II	eqa	C _s	1	0,72	0,82	0,66	337,73	2,74	18,17%
III	axg+	C ₁	2	1,32	1,93	1,86	344,04	2,06	23,94%
IV	axa	C _s	1	4,76	5,25	5,10	337,60	7,22	2,98%

^a Os valores obtidos são calculados relativamente ao conformero I, em kJ·mol⁻¹: $\Delta E_{0_I} = -310,031294420246 E_{\text{H}}$; $\Delta G_{\text{I}} = -814069,018043 E_{\text{H}}$.

Tabela 3.8. Ângulos diedros (H-C-O-H °) para os conformeros do ciclo-hexanol

Conformeros	H1-C1-O-H / °
I eqg+	63,8
II eqa	180,0
III axg+	62,3
IV axa	180,0

3.4.2. *Cis*-1,2-ciclo-hexanodiol

O *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol encontra-se apresentado na figura 3.20 e os correspondentes valores das propriedades termodinâmicas, grupo de simetria e grau de degenerescência encontram-se apresentados na tabela 3.9. Na tabela 3.10 encontram-se registados os valores do diedro relevante. Da análise da tabela 3.9 é evidente que a ordem de estabilidade dos

conformeros mantêm-se igual 0 K e 298 K. Os conformeros com os grupos OH com orientação gauche são os mais estáveis com a excepção do conformero V (axg⁻,eqg⁺). Os conformeros I (axg⁺,eqg⁺), II (axg⁺,eqg⁻) e III (axg⁻,eqa) são estabilizados pela interacção entre pares de electrões não ligantes de um oxigénio com o H do outro oxigénio, perfazendo uma população relativa de 94 %. A alta energia do conformero V (axg⁻,eqg⁺) é provocada pela repulsão estérea dos oxigénios.

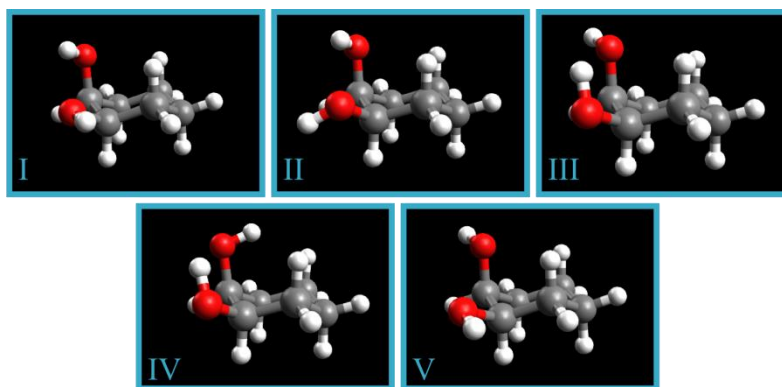


Figura 3.20. Espaço conformacional do *cis*-1,2 ciclo-hexanodiol.

Tabela 3.9. Grupo pontual de simetria, grau de degenerescência (g), energia relativa electrónica (ΔE_{elec}^a), energia relativa (ΔE_0^a), entalpia relativa (ΔH_{298}^a), entropia (S_{298}), energia relativa de Gibbs (ΔG_{298}^a) e população percentual relativa para os conformeros de *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol.

Conformeros	Simetria	g	ΔE_{elec}^a / kJ·mol ⁻¹	ΔE_0^a / kJ·mol ⁻¹	ΔH_{298}^a / kJ·mol ⁻¹	S_{298} / J·mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG_{298}^a / kJ·mol ⁻¹	População ^a	
I	axg ⁺ ,eqg ⁺	C ₁	2	0,00	0,00	0,00	362,14	0,00	49,87%
II	axg ⁺ ,eqg ⁻	C ₁	2	1,29	1,36	1,02	360,04	1,65	25,66%
III	axg ⁻ ,eqa	C ₁	2	2,90	2,43	2,45	362,52	2,34	19,41%
IV	axa,eqa	C ₁	2	5,65	5,61	5,34	360,56	5,81	4,78%
V	axg ⁻ ,eqg ⁺	C ₁	2	18,02	15,48	16,80	375,63	12,78	0,29%

^a Os valores obtidos são calculados relativamente ao conformero I, em kJ·mol⁻¹: $\Delta E_{0_I} = -385.101825704033 E_{\text{H}}$;

$\Delta G_{\text{I}} = -1011169.536664 E_{\text{H}}$.

Tabela 3.10. Ângulos diedros (H-C-O-H °) para os conforméromos do *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol.

Conforméromos		H1-C1-O-H / °	H2-C2-O-H / °
I	axg+,eqg+	70,0	76,1
II	axg+,eqg-	77,0	- 46,5
III	axg-,eqa	- 47,3	- 165,4
IV	axa,eqa	- 165,2	- 158,9
V	axg-,eqg+	- 47,3	69,1

3.4.3. *Trans*-1,2-ciclo-hexanodiol

Na figura 3.21 está representado o espaço conformacional do *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol e na tabela 3.11 encontram-se registados os valores das propriedades termodinâmicas, o grupo pontual de simetria e o grau de degenerescência para cada conforméromo. Os valores do diedro relevante encontram-se apresentados na tabela 3.12. Os conforméromos equatoriais são os mais estáveis, com excepção dos conforméromos VIII (eqg+,eqg+) e IX (eqg+,eqa), desfavorecidos pela repulsão entre oxigénios. Os conforméromos I (eqg-,eqg+), II (eqa,eqg-) e III (eqg-,eqg-) têm menor energia devido a uma interacção de van der Waals estabilizadora entre os grupos OH, os quais têm uma população relativa de 88,59 %. Por outro lado, verifica-se outra vez que a posição axa é muito destabilizadora.

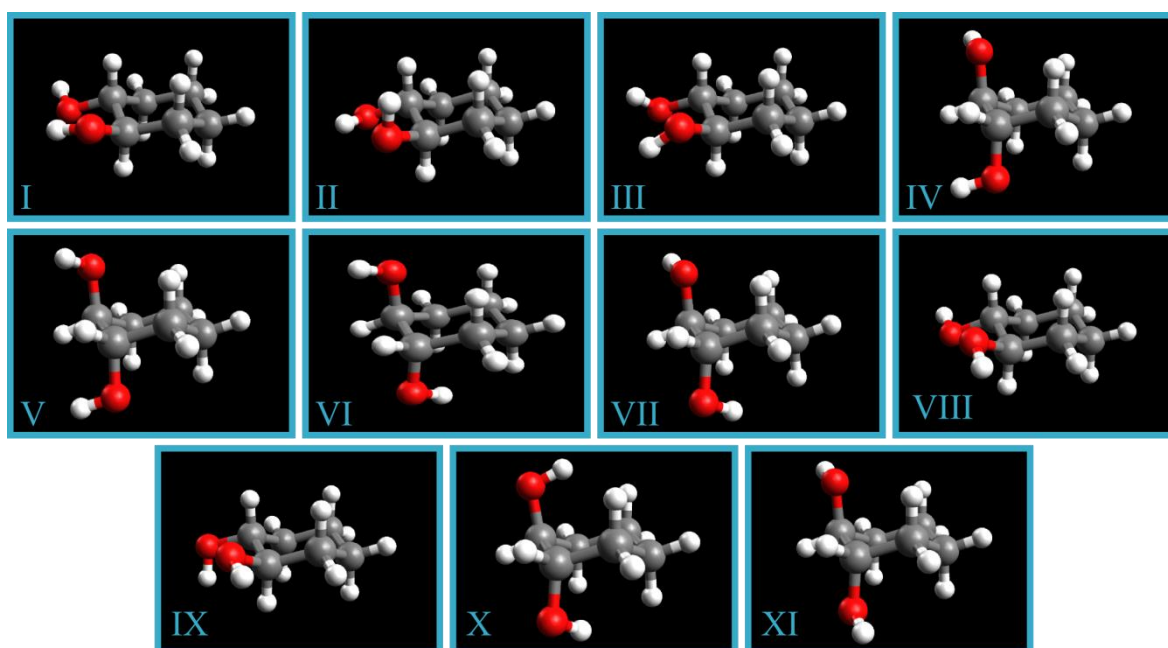


Figura 3.21. Espaço conformacional do *trans*-1,2 ciclo-hexanodiol.

Tabela 3.11. Grupo pontual de simetria, grau de degenerescência (g), energia relativa electrónica (ΔE_{elec}^a), energia relativa (ΔE_0^a), entalpia relativa (ΔH_{298}^a), entropia (S_{298}), energia relativa de Gibbs (ΔG_{298}^a) e população percentual relativa para os conforméros de *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol.

Conforméros	Simetria	g	ΔE_{elec}^a	ΔE_0^a	ΔH_{298}^a	S_{298}	ΔG_{298}^a	População ^a	
			/ kJ·mol ⁻¹	/ kJ·mol ⁻¹	/ kJ·mol ⁻¹	/ J·mol ⁻¹ K ⁻¹	/ kJ·mol ⁻¹		
I	eqg ⁻ ,eqg ⁺	C ₁	2	0,00	0,00	0,00	363,41	0,00	47,44%
II	eqa,eqg ⁻	C ₁	2	0,75	0,97	0,89	362,90	1,04	31,16%
III	eqg ⁻ ,eqg ⁻	C ₂	1	4,36	2,86	4,32	370,68	2,15	19,89%
IV	axg ⁺ ,axg ⁻	C ₁	2	11,26	11,01	11,39	365,49	10,77	0,61%
V	axg ⁺ ,axg ⁺	C ₂	1	11,98	11,35	11,84	354,52	14,49	0,14%
VI	axg ⁺ ,axa	C ₁	2	13,83	13,41	13,87	366,01	13,10	0,24%
VII	axa,axg ⁻	C ₁	2	14,49	13,74	14,22	366,15	13,41	0,21%
VIII	eqg ⁺ ,eqg ⁺	C ₂	1	17,16	15,10	16,23	367,35	15,06	0,11%
IX	eqg ⁺ ,eqa	C ₁	2	17,18	15,21	16,12	371,38	13,74	0,19%
X	axa,axa	C ₂	1	19,10	17,77	18,84	360,83	19,60	0,02%
XI	axg ⁻ ,axg ⁻	C ₂	1	25,33	24,73	25,28	360,98	26,00	0,00%

^a Os valores obtidos são calculados relativamente ao conforméro I, em kJ·mol⁻¹: $\Delta E_{0_I} = -385,10204128741 E_H$;

$\Delta G_I = -1011170,397997 E_H$.

Tabela 3.12. Ângulos diedros (H-C-O-H °) para os conforméros do *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol

Conforméros	H1-C1-O-H	H2-C2-O-H	
	/ °	/ °	
I	eqg ⁻ ,eqg ⁺	- 69,2	54,5
II	eqa,eqg ⁻	169,2	- 75,8
III	eqg ⁻ ,eqg ⁻	- 40,6	- 39,4
IV	axg ⁺ ,axg ⁻	51,6	- 64,8
V	axg ⁺ ,axg ⁺	58,6	58,6
VI	axg ⁺ ,axa	53,1	- 166,5
VII	axa,axg ⁻	- 163,2	- 57,7
VIII	eqg ⁺ ,eqg ⁺	59,3	59,3
IX	eqg ⁺ ,eqa	67,2	- 169,2
X	axa,axa	- 169,7	- 169,7
XI	axg ⁻ ,axg ⁻	- 62,4	- 62,3

3.4.4. *Cis*-1,4-ciclo-hexanodiol

Na figura 3.22 está representado o espaço conformacional do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol e na tabela 3.13 encontram-se apresentados os valores das propriedades termodinâmicas, o grupo pontual de simetria e o grau de degenerescência para cada conformero. A tabela 3.14 apresenta os valores do diedro relevante. A análise do espaço conformacional do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol revela que os valores de energia relativa não diferem muito de conformero para conformero, no máximo diferem $4,40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A ordem de estabilidade dos conformeros a 0 K e a 298 K mantém-se praticamente inalterada. É de salientar que, de novo, se verifica que a posição axa é sempre estabilizadora. O conformero V (axa,eqa) tem maior energia devido ao grau de degenerescência associado com o valor de energia já demonstrado a 0 K.

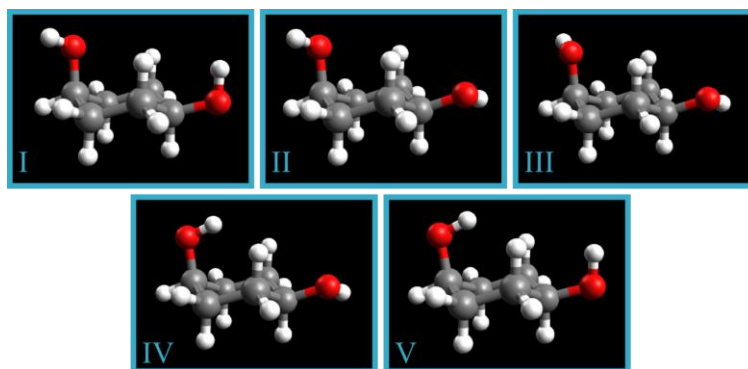


Figura 3.22. Espaço conformacional do *cis*-1,4 ciclo-hexanodiol.

Tabela 3.13. Grupo pontual de simetria, grau de degenerescência (g), energia relativa electrónica (ΔE_{elec}^a), energia relativa (ΔE_0^a), entalpia relativa (ΔH_{298}^a), entropia (S_{298}), energia relativa de Gibbs (ΔG_{298}^a) e população percentual relativa para os conformeros de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol.

Conformeros	Simetria	g	ΔE_{elec}^a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔE_0^a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH_{298}^a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	S_{298} / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	ΔG_{298}^a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	População ^a	
I	axg+,eqa	C_1	4	0,00	0,00	0,00	370,87	0,00	28,34%
II	axg+,eqg+	C_1	4	0,44	0,18	0,35	372,07	- 0,01	28,45%
III	axg-,eqg+	C_1	4	1,00	0,58	0,92	373,38	0,17	26,45%
IV	axa,eqg+	C_1	4	3,63	2,68	3,25	375,39	1,90	13,17%
V	axa,eqa	C_s	2	5,61	4,40	5,06	370,68	5,12	3,59%

^a Os valores obtidos são calculados relativamente ao conformero I, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\Delta E_{0-1} = - 385,099256618191 E_{\text{H}}$; $\Delta G_1 = - 1011165,141922 E_{\text{H}}$.

Tabela 3.14. Ângulos diedros (H-C-O-H °) para os conforméromos do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol

Conforméromos		H1-C1-O-H	H4-C4-O-H
		/ °	/ °
I	axg+,eqa	60,3	178,0
II	axg+,eqg+	63,4	65,9
III	axg-,eqg+	-61,3	63,9
IV	axa,eqg+	176,4	62,9
V	axa,eqa	180,0	180,0

3.4.5. *Trans*-1,4-ciclo-hexanodiol

O espaço conformacional do *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol encontra-se apresentado na figura 3.23. O grupo pontual de simetria, grau de degenerescência e valores das propriedades termodinâmicas encontram-se ilustrados na tabela 3.15. Os registos dos valores do diedro relevante encontra-se tabela 3.16. Verifica-se que os conforméromos mais estáveis contêm os grupos OH na configuração di-axial, contrariamente ao ciclo-hexanol, com a excepção dos conforméromos com grupos na posição axa. Note-se que a ordem de estabilidade é alterada a 298 K, devido os graus de degenerescência dos conforméromos (sendo os conforméromos menos simétricos favorecidos). Os quatro conforméromos mais estáveis apresentam uma população relativa de 82,45 %.

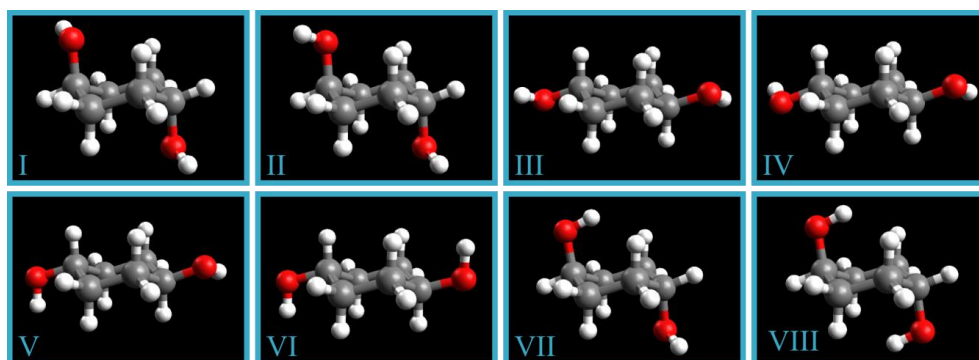


Figura 3.23. Espaço conformacional do *trans*-1,4 ciclo-hexanodiol.

Tabela 3.15. Grupo pontual de simetria, grau de degenerescência (g), energia relativa electrónica (ΔE_{elec}^a), energia relativa (ΔE_0^a), entalpia relativa (ΔH_{298}^a), entropia (S_{298}), energia relativa de Gibbs (ΔG_{298}^a) e população percentual relativa para os conforméros de *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol.

Conforméros	Simetria	g	ΔE_{elec}^a	ΔE_0^a	ΔH_{298}^a	S_{298}	ΔG_{298}^a	População ^a	
			/ kJ·mol ⁻¹	/ kJ·mol ⁻¹	/ kJ·mol ⁻¹	/ J·mol ⁻¹ K ⁻¹	/ kJ·mol ⁻¹		
I	axg-, axg+	C _i	2	0,00	0,00	0,00	365,34	0,00	19,84%
II	axg+, axg+	C ₂	2	0,47	0,16	0,16	359,77	1,82	9,50%
III	eqg-, eqg+	C _i	2	1,57	0,34	0,47	367,25	- 0,09	20,61%
IV	eqg+, eqg+	C ₂	2	1,91	1,04	1,42	369,18	0,27	17,76%
V	eqa, eqg+	C ₁	4	2,88	2,07	2,50	375,39	- 0,50	24,24%
VI	eqa, eqa	C _{2h}	1	3,84	3,08	3,39	362,85	4,13	3,75%
VII	axa, axg+	C ₁	4	6,28	6,07	6,18	372,89	3,93	4,06%
VIII	axa, axa	C _{2h}	1	11,48	10,32	10,87	364,93	10,99	0,24%

^a Os valores obtidos são calculados relativamente ao conforméro I, em kJ·mol⁻¹: $\Delta E_{0-1} = - 385,099713081092 E_{\text{H}}$; $\Delta G_{\text{I}} = - 1011164,530489 E_{\text{H}}$.

Tabela 3.16. Ângulos diedros (H-C-O-H °) para os conforméros do *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol

Conforméros		H1-C1-O-H	H4-C4-O-H
		/ °	/ °
I	axg-, axg+	- 61,8	61,8
II	axg+, axg+	59,8	59,8
III	eqg-, eqg+	- 63,1	63,1
IV	eqg+, eqg+	61,9	62,0
V	eqa, eqg+	- 178,9	63,2
VI	eqa, eqa	- 180,0	- 180,0
VII	axa, axg+	- 177,2	61,0
VIII	axa, axa	- 180,0	- 180,0

3.5 Considerações sobre eventuais correlações entre o espaço conformacional das moléculas isoladas e as fases sólidas

Da análise do espaço conformacional dos derivados mono-substituídos e di-substituídos do ciclo-hexano, verificamos que a configuração gauche estabiliza a maioria dos conforméros, sendo a configuração anti muito desfavorável para conforméros di-axiais,

devido às repulsões estéricas entre o hidrogénio do grupo hidroxilo e os hidrogénios axiais do anel (repulsão 1,3,5).

Para o ciclo-hexanol verifica-se que, apesar do conformero axg^+ ter uma população relativa de 23,94 %, esta conformação não se observa nos cristais ordenados (II, III e III'), sendo incompatível com a simetria destes cristais. Os conformeros eqa existentes nos cristais III e III' e o conformero eqg^+ presente no cristal III e II têm uma grande estabilidade relativa, com valores de população relativa iguais a 18,17 % e 54,91 %, respectivamente.

O *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol apresenta nas suas estruturas cristalinas um dos conformeros mais estáveis, o conformero di-axial g^+,g^- , verificando-se deste modo que não só as ligações presentes no cristal estabilizam o conformero, como este já tem uma estabilidade relativa razoável (19,84 %) em fase gasosa. Os conformeros di-equatorial g^+,g^+ e di-equatorial g^+,g^- , encontram-se presentes no cristal III e II, respectivamente, e também têm valores de população relativa razoáveis (17,76 e 20,61 %).

O conformero com energia de Gibbs mais baixa a 298 K, eqa , eqg^+ , resultante em parte do grau de degenerescência, não se encontra nas estruturas cristalinas descritas para o *trans*-1,4-ciclohexanodiol. Em termos da energia electrónica este conformero tem energia superior aos referidos anteriormente.

Como foi referido anteriormente, a formação de cristais plásticos tem sido associada, com frequência, a moléculas globulares, de forma aproximadamente esférica. De entre os derivados 1,2 e 1,4 di-hidroxilados do ciclo-hexano, podemos verificar que ambos os isómeros *cis* têm mesofases do tipo cristal plástico, que não foram identificadas para os respectivos isómeros *trans*. Uma vez estudado o espaço conformacional destas moléculas, foi possível determinar valores extremos dos seus diâmetros, menor, d_a , e maior, d_b , e a relação entre eles. Moléculas mais globulares terão razões d_a/d_b mais próximas de 1. Os valores respectivos estão indicados na tabela 3.17 para os conformeros mais abundantes de cada uma das substâncias estudadas. Todos os conformeros dos isómeros *cis* têm razões d_a/d_b compreendidas entre 0,52 e 0,68 Å.

Se o espaço conformacional dos isómeros *cis*-1,2 e *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol isolados for semelhante ao do cristal plástico, mantendo a distribuição relativa dos conformeros em fase gasosa, a contribuição conformacional para a entropia de transição cristal ordenado-cristal plástico, calculada com a expressão: $\Delta_{conf}S = \sum x_i R \ln \left(\frac{x_i}{g} \right)$, seria igual a 15 J·mol⁻¹·K⁻¹ para o *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol e 23 J·mol⁻¹·K⁻¹ para o *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol. Para este último composto a contribuição conformacional, nestes pressupostos, é elevada correspondendo a

cerca de 61 %, enquanto para o *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol ($\Delta_{\text{trs}}S = 56,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁷¹ tem um peso menor, aproximadamente 26 %.

Tabela 3.17. Diâmetro de menor, d_a , e diâmetro de maior, d_b , dos conformémeros mais abundantes dos isômeros 1,2 e 1,4 ciclo-hexanodiol.

Conformémeros	$d_a /$ Å	$d_b /$ Å	d_a/d_b
<i>Trans</i> -1,2_eqg-,eqg+	2,685	5,823	0,46
<i>Trans</i> -1,2_eqa,eqg-	2,695	5,629	0,48
<i>Trans</i> -1,2_eqg-,eqg-	2,713	5,818	0,47
<i>Trans</i> -1,4_axg-,axg+	3,982	4,985	0,80
<i>Trans</i> -1,4_eqa,eqg+	2,695	6,105	0,44
<i>Trans</i> -1,4_eqg-,eqg+	2,690	6,534	0,41
<i>Trans</i> -1,4_axg+axg+	3,977	4,970	0,78
<i>Trans</i> -1,4_eqg+,eqg+	2,696	6,544	0,41
<i>Cis</i> -1,2_axg+,eqg+	3,249	4,972	0,65
<i>Cis</i> -1,2_axg+,eqg-	3,248	5,928	0,55
<i>Cis</i> -1,2_axg-,eqa	3,294	5,321	0,62
<i>Cis</i> -1,2_axg-,eq+	3,365	5,842	0,58
<i>Cis</i> -1,4_axg+,eqa	3,299	5,356	0,62
<i>Cis</i> -1,4_axg+_eqg+	3,284	5,338	0,61
<i>Cis</i> -1,4_axg-,eqg+	2,981	5,740	0,52

4. Conclusões

Foi resolvida a estrutura de um polimorfo, II, de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol obtido por cristalização em acetato de etilo e que corresponde também à forma comercial. Esta forma sólida cristaliza no sistema ortorrômbico $P2_12_12_1$ com parâmetros de célula, $a = 6,5831(5)$ Å, $b = 8,2699(6)$ Å, $c = 11,7758(9)$ Å. Neste cristal as moléculas estão ligadas por ligações de hidrogénio formando hélices, num arranjo supramolecular quiral.

Por aquecimento o polimorfo II origina um cristal plástico, I, a $T \sim 100$ °C, o qual funde a 109 °C, com entropia de fusão baixa, típica deste tipo de mesofases.

O comportamento térmico do *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol, estudado em ciclos de arrefecimento do fundido/aquecimento revelou-se muito complexo, sendo as condições experimentais, velocidade de varrimento e temperaturas iniciais, insuficientes para controlar as transformações polimórficas. Do conjunto de estudos realizados por calorimetria diferencial de varrimento, termomicroscopia com luz polarizada e difracção de raios-X de pó com variação de temperatura foi possível identificar sem margem para dúvidas, quatro formas polimórficas, duas das quais, polimorfos III e II correspondem a estruturas cristalinas ordenadas e duas outras, formas I e I', que tem características de cristal plástico. Apesar da complexidade das curvas de DSC de aquecimento, o pico de fusão é muito reproduzível, o que indica a formação de cristal plástico I em todas as transições de fase que precedem a fusão.

À excepção do *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol, o espaço conformacional, estudado ao nível MP2/aug-cc-pVDZ, tanto do ciclo-hexanol como dos isómeros *cis*-1,2, *cis*-1,4 e *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol revelou-se bastante complexo. Para os isómeros 1,2-ciclo-hexanodióis os ângulos diedros idealizados sofrem desvios de ordem de 10 Å, tabelas 3.10 e 3.12, devido às interacções repulsivas ou atractivas existentes entre os grupos hidroxilos.

Contrariamente, os 1,4-ciclo-hexanodíóis apresentam valores muito semelhantes aos idealizados e aos valores encontrados para o ciclo-hexanol, tabelas 3.14 e 3.16, o que permite concluir a ausência de interações entre os grupos hidroxilo na posição 1,4. Em todas as estruturas as conformações axiais anti são extremamente desfavoráveis devido a repulsão estérea do tipo 1,3,5.

Os conformémeros mais estáveis de cada isómero apresentam energias muito próximas, levando a populações relativas apreciáveis de várias formas. A simetria e o grau de degenerescência tornam-se assim, causa importante para os valores da energia de Gibbs e afectado pela entropia conformacional, uma vez que as diferenças de entropia vibracional são em geral pequenas.

Para isómero *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol mostrou-se que os conformémeros di-axiais têm estabilidade relativa elevada, contribuindo de modo significativo para o espaço conformacional da molécula isolada. Esta variedade foi igualmente observada nas fases cristalinas descritas para o isómero.

Foi investigada a possível correlação entre as dimensões moleculares e diversidade do espaço conformacional e a capacidade de formação de cristal plástico. Uma relação qualitativa pode ser estabelecida no que diz respeito ao primeiro parâmetro. Conclui-se também que a diversidade do espaço conformacional não deverá ser um factor determinante para a ocorrência deste tipo de cristal. Este fenómeno deverá estar ligado a diferentes tipos de interações, intermoleculares, não restritas às propriedades das moléculas enquanto entidades isoladas.

5. Bibliografia

- (1) Azenha, D.; Alves, M.; Matos, R.; Santa, J. F.; Silva, B.; Cordeiro, C.; Vieira, D. N.; Ambrósio, A. M. *Neurosci. Lett.* **2009**, *466*, 128.
- (2) Grepioni, F. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1657.
- (3) Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*; Clarendon Press: Oxford, 2002.
- (4) Bernstein, J. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 632.
- (5) Desiraju, G. R. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3.
- (6) McCrone, W. *Physics and Chemistry in Organic Solid State*; New York, 1965; Vol. II.
- (7) Buerger, M. *Trans. Am. Crystallog. Assoc.*, **1971**, *7*, 1.
- (8) Hammond, C. *The Basis of Crystallography and Diffraction*; Oxford University Press: Oxford, 1997.
- (9) Nangia, A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 595.
- (10) Wunderlich, B. *Thermochim. Acta* **1999**, *340*, 37.
- (11) Wunderlich, B.; Grebowicz, J. *Adv. Polymer Sci.* **1984**, *6061*, 1.
- (12) Wunderlich, B. *Thermochim. Acta* **1990**, *162*, 59.
- (13) Chandraseckhan, S. *Liquid Crystals*; 2nd ed.; University Press: Cambridge, 1992.
- (14) Barón, M. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 845.
- (15) Timmermans, J. J. *Phys. Chem. Solids* **1961**, *18*.
- (16) Negrier, P.; Barrio, M.; Tamarit, J. L.; Veglio, N.; Mondieig, D. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2793.
- (17) Rudman, R. *J. Mol. Struct.* **2001**, *569*, 157.
- (18) Torrisi, A.; Leech, C. K.; Shankland, K.; David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Benet-

- Buchholz, J.; Boese, R.; Leslie, M.; Catlow, C. R. A.; Price, S. L. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3746.
- (19) Meersman, F.; Geukens, B.; Wübbenhorst, M.; Leys, J.; Napolitano, S.; Filinchuk, Y.; Van Assche, G.; Van Mele, B.; Nies, E. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13944.
- (20) Hulme, A. T.; Johnston, A.; Florence, A. J.; Fernandes, P.; Shankland, K.; Bedford, C. T.; Welch, G. W. A.; Sadiq, G.; Haynes, D. A.; Motherwell, W. D. S.; Tocher, D. A.; Price, S. *L. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3649.
- (21) Bräuning, S.; Dou, S.; Fuess, H.; Schmahl, W.; Strauß, R.; Weiss, A. *Ber. Buns. phys. Chem.* **1994**, *98*, 1096.
- (22) Amoureux, J. P.; Sahour, M.; Fernandez, C.; Bodart, P. *Phys. Status. Solidi. A* **1994**, *143*, 441.
- (23) Guinet, Y.; Sauvajol, J. L.; Muller, M. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 723.
- (24) Bazyleva, A.; Kabo, G.; Blokhin, A. *Phys. B Condens. Matter* **2006**, *383*, 243.
- (25) Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Charapennikau, M. B.; Kabo, A. G.; Sevruck, V. M. *Thermochim. Acta* **2000**, *345*, 125.
- (26) Leitão, M. L. P.; Castro, R. A. E.; Costa, F. S.; Redinha, J. S. *Thermochim. Acta* **2001**, *378*, 117.
- (27) Kolesov, V. *Thermochim. Acta* **1995**, *266*, 129.
- (28) Guthrie, G.; Mccullough, J. *J. Phys. Chem. Solid.* **1961**, *18*, 53.
- (29) Ibberson, R. M.; Parsons, S.; Allan, D. R.; Bell, A. M. T. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **2008**, *64*, 573.
- (30) Leventis, N.; Hanna, S. B.; Sotiriou-Leventis, C. *J. Chem. Edu* **1997**, *74*, 813.
- (31) Maria, T. M. R.; Castro, R. A. E.; Bebiano, S. S.; Ramos Silva, M.; Matos Beja, A.; Canotilho, J.; Eusébio, M. E. S. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1194.
- (32) Steiner, T.; Saenger, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 371.
- (33) Funakoshi, K.; Sakai, K.; Hata, T.; Tamura, C. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4849.
- (34) Kakuchi, T.; Narumi, A.; Kaga, H.; Yamauchi, Y.; Obata, M.; Uesaka, T.; Yokota, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 38.
- (35) Maki, T.; Fukae, K.; Harasawa, H.; Ohishi, T.; Matsumura, Y.; Onomura, O. *ChemInform* **2010**, *29*, 19.
- (36) Mendicuti, F.; Mattice, W. L. *Polymer* **1992**, *33*, 4180.
- (37) Ohfuné, Y.; Nanba, K.; Takada, I.; Kan, T.; Horikawa, M.; Nakajima, T. *Chirality* **1997**, *9*, 459.
- (38) Petursson, S. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 963.

- (39) Alexakis, A.; Mangeney, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 477.
- (40) Silny, W.; Chomczyński, P.; Czarnecka-Operacz, M.; Dańczak-Pazdrowska, A. *P. Post. Dermatol. Alergol.* **2005**, *22*, 271.
- (41) Li, N.; Jia, W.; Zhang, Y.; Tan, F.; Zhang, J. *Int J Pharm* **2011**, *415*, 169.
- (42) Li, N.; Su, Q.; Tan, F.; Zhang, J. *Int. J. Pharm.* **2010**, *387*, 167.
- (43) Barriau, E.; Cormack, P. A. G.; Daly, J. H.; Liggat, J. J.; Quincy, A. *Eur. Cell. Mater.* **2002**, *4*, 100.
- (44) Giavaresi, G.; Tschon, M.; Daly, J. H.; Liggat, J. J.; Fini, M.; Torricelli, P.; Giardino, R. *Int. J. Artif. Organs* **2004**, *27*, 796.
- (45) ElSohly, M. A.; Ross, S. A.; Galal, A. M. ElSohly, M. A.; Ross, S. A.; Galal, A. M. Dihydroartemisinin and dihydroartemisitene dimers as anti-cancer and anti-infective agents. United States Patent US7098242-B2, US2004/0266860-A1, 30 Dec 2004.
- (46) Carey, F. A. *Organic Chemistry*; 4th ed.; 2000.
- (47) Taddei, F.; Kleinpeter, E. *Theochem. J. Mol. Struct.* **2004**, *683*, 29.
- (48) Jansen, C.; Mey, D. *Theochem. J. Mol. Struct.* **1997**, *398*, 395.
- (49) Bond, A. D. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *13*, 91.
- (50) Shchegolikhina, O. I.; Pozdnyakova, Y. A.; Chetverikov, A. A.; Peregudov, A. S.; Buzin, M. I.; Matukhina, E. V. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 83.
- (51) André, D.; Ceccaldi, D.; Szwarc, H. *J. Phys. France* **1984**, *45*, 731.
- (52) Ceccaldi, D. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 8221.
- (53) James, D. W.; Shurvell, H. F.; Parry, M. *J. Raman Spectros.* **1976**, *5*, 201.
- (54) Kabo, G. J.; Kozyro, A. A.; Frenkel, M.; Blokhin, A. V. *Mol. Crystals & Liquid Crystals* **1999**, *326*, 333-355.
- (55) Maria, T. M. R.; Costa, F. S.; Leitão, M. L. P.; Redinha, J. S. *Thermochim. Acta* **1995**, *269-270*, 405.
- (56) Hanessian, S.; Gomtsyan, A.; Simard, M.; Roelens, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4495.
- (57) Leitão, M. L. P.; Eusébio, M. E.; Maria, T. M. R.; Redinha, J. S. *J. Chem. Therm.* **2002**, *34*, 557.
- (58) Bebiano, S. S. *Tese de licenciatura: Caracterização Térmica e Estrutural de um Derivado Di-Hidroxilado de Ciclo-Hexano (Trans-1,4-Ciclo-Hexanodiol)*; Coimbra, 2009.
- (59) Kvernberg, P. *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 269.
- (60) Taddei, F.; Kleinpeter, E. *Theochem. J. Mol. Struct.* **2005**, *718*, 141.
- (61) Brown, M. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*; 2nd ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2001.

- (62) Sabbah(France, R. *Thermochim. Acta* **1999**, 331, 93.
- (63) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97 and SHELXS-97: Program for Crystal Structure Analysis*; Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- (64) *Linksys versão 2.35 Linkam Scientific Instruments Ltd.*
- (65) Cramer, C. *Essentials of computational chemistry: theories and models*; 2nd ed.; Wiley: Chichester, 2004.
- (66) Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*; 2nd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken NJ, 2006.
- (67) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery Jr, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
- (68) Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, 14, 123.
- (69) Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 49.
- (70) Johnson, C. K. ORTEPII; Oak Ridge National Laboratory: USA, 1976.
- (71) Maria, T. M. R. *Tese de Doutorado: Estudo de isómeros do ciclo-hexano-1,2-diol no estado sólido*; Coimbra, 2003.

Apêndice I

As experiências de cromatografia de gás foram efectuadas através do aparelho CG-MS 7820A /5975 MSD HP acoplado a espectrómetro de massa com ionização por impacto de electrões a 70 eV e analisador do tipo quadrupolo.

A coluna capilar utilizada foi HP-ms de dimensões 30 m×250 μm× 0,25 μm, o gás arrastador usado foi o hélio.

A amostra de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol foi dissolvida em éter etílico e derivatizada com diazometano, tornando os componentes da amostra mais voláteis. Um volume de aproximadamente 1 μL de solução foi sujeito a análise, segundo as seguintes condições: temperatura de injeção de 220 °C, temperatura inicial da coluna igual a 70 °C e temperatura de interface de 230 °C. A amostra foi mantida à temperatura inicial durante 4 min, após este intervalo de tempo a temperatura foi aumentada até 100 °C à velocidade de 2 °C·min⁻¹, permanecendo 15 min a esta temperatura. Por último, a amostra foi aquecida até 280 °C à velocidade de 2 °C·min⁻¹ e mantida a esta temperatura durante 5 min.

O cromatograma de CG-MS obtido encontra-se apresentado na figura 3. O cromatograma apresenta dois picos: a 13,239 min a 13,441 min. A relação entre as áreas destes dois picos permite verificar que o composto que origina o primeiro pico retido estava presente na amostra com uma percentagem de 0,88 % e o segundo pico com 99,1 %. O primeiro pico corresponde ao *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol, estruturalmente semelhante ao *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol, apresentam um tempo de retenção muito próximo ao *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol, como confirmado em ensaios realizados com o composto puro.

A análise do espectro de MS torna possível atribuir o segundo pico a um isómero de 1,4-ciclo-hexanodiol.

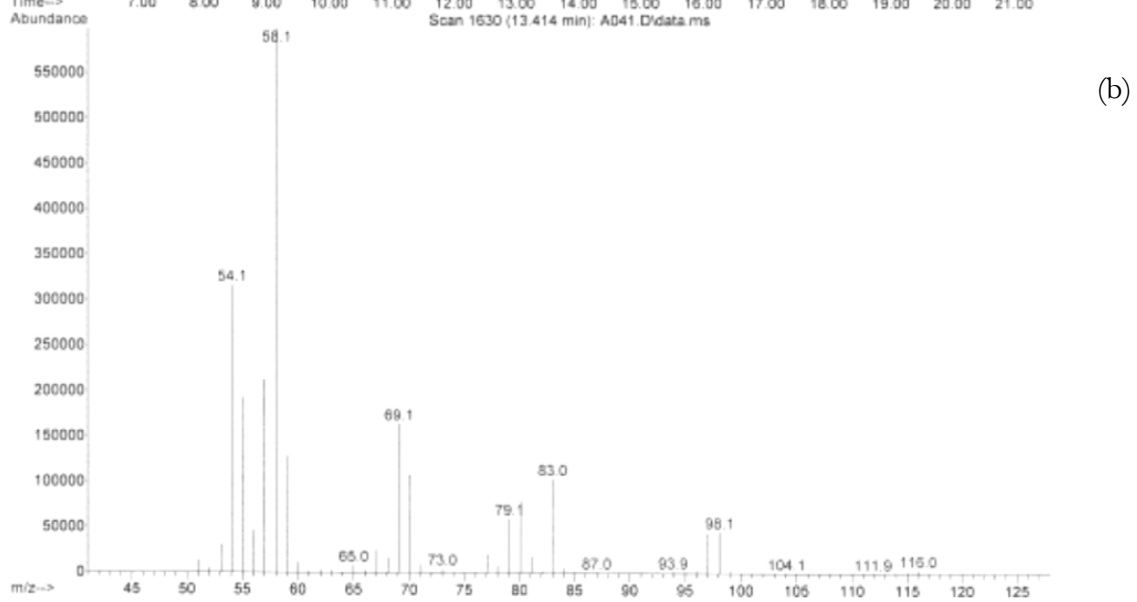
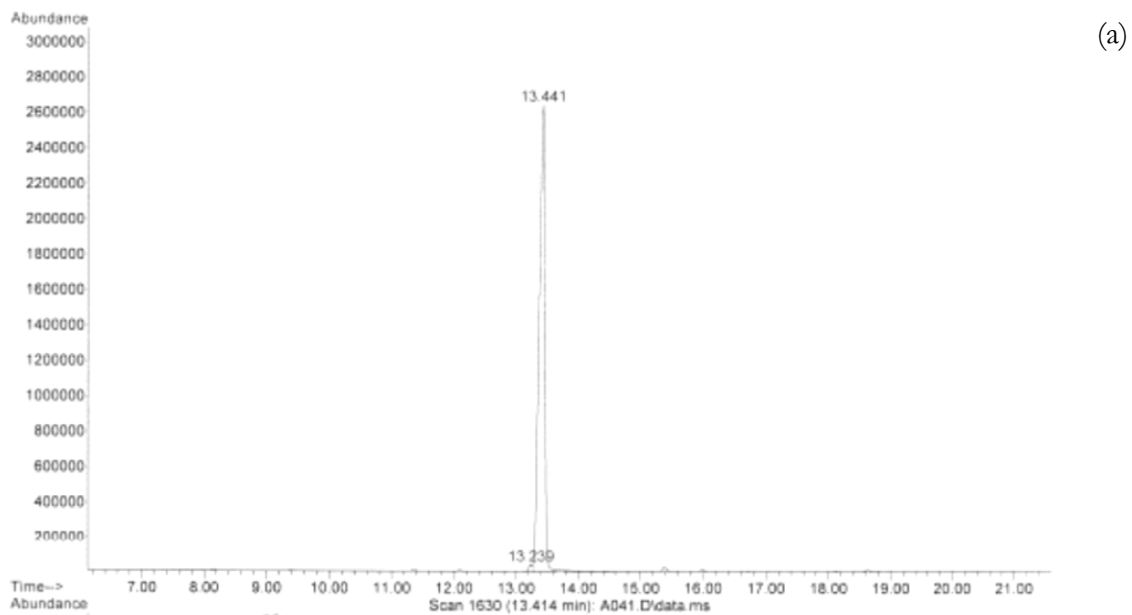


Figura A I-3. (a) Cromatograma de CG e (b) espectro de MS da amostra de *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol TCI-Europe.

Apêndice II

As curvas de DSC correspondentes a ciclos de aquecimento/arrefecimento das amostras 1, 2, 3, 4 e 5 encontram-se ilustradas nas figuras 4-8. As amostras foram analisadas de modos diferentes, alterando: a temperatura inicial, a velocidade de varrimento e as condições isotérmicas (diferentes intervalos de tempo e temperaturas).

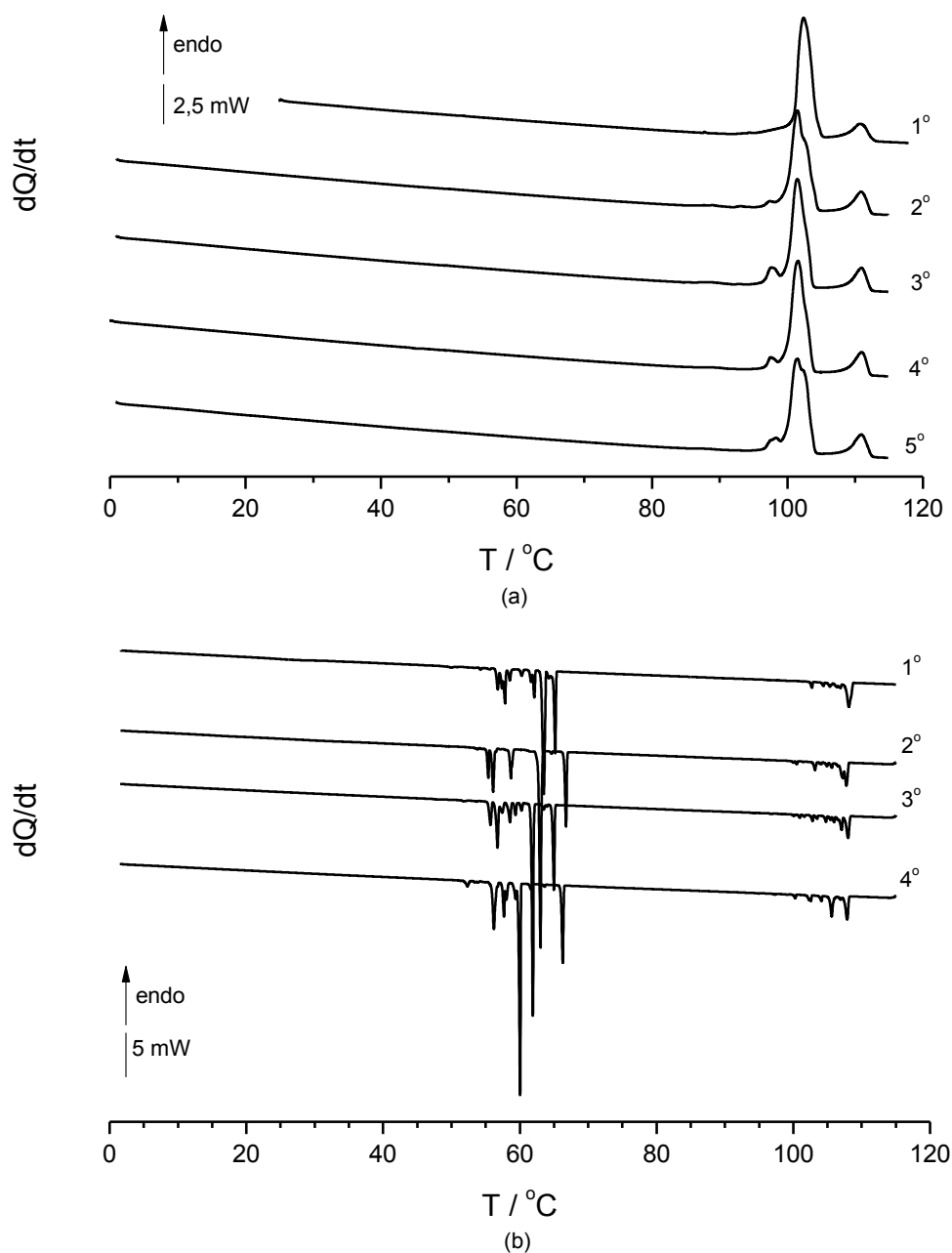


Figura A II-1. Curvas de DSC para a amostra 1, $m = 1,82$ mg. a) aquecimento e b) arrefecimento; + 60 min a $T = 0^\circ\text{C}$; $k = | 5 | ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela A II-1. Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-1.

$m_{\text{amostra}} /$ mg	Processos	$k /$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{\text{trs}} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{trs}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1,82	1° Aquecimento	5	101,0	12,9	34,5
			108,9	1,9	5,0
	1° Arrefecimento	-5	63,5		
			108,7		
	2° Aquecimento	5	99,9	13,5	36,2
			109,2	2,5	6,5
	2° Arrefecimento	-5	63,2	-10,5	-36,7
			108,1		
	3° Aquecimento	5	100,0	13,3	47,1
			108,7	2,4	8,4
	3° Arrefecimento	-5	62,0		
			108,3		
	4° Aquecimento	5	99,9	13,3	47,2
			108,7	2,4	8,5
	4° Arrefecimento	-5	66,2		
			108,2		
	5° Aquecimento	5	99,8	13,2	47,0
			109,0	2,0	71,0

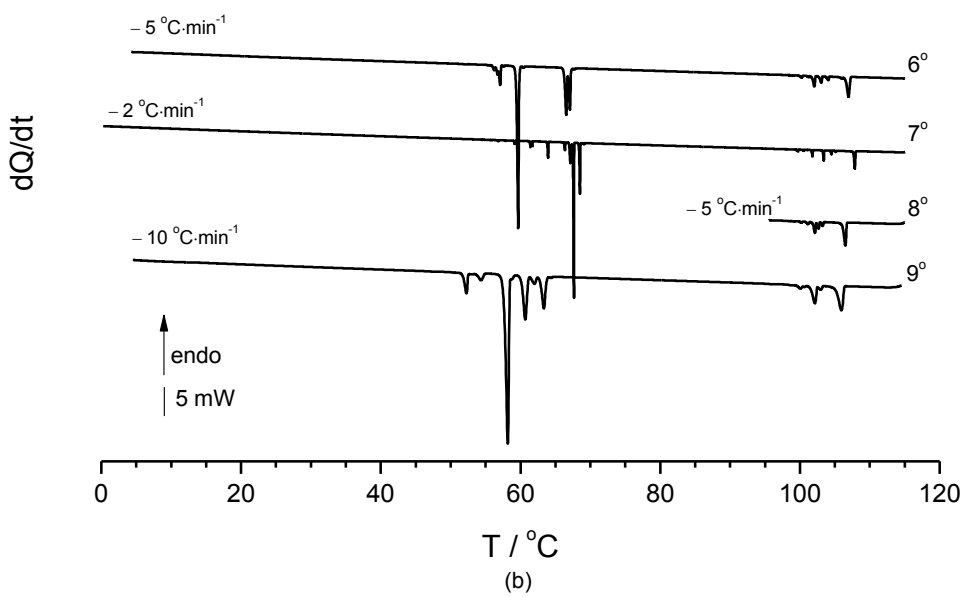
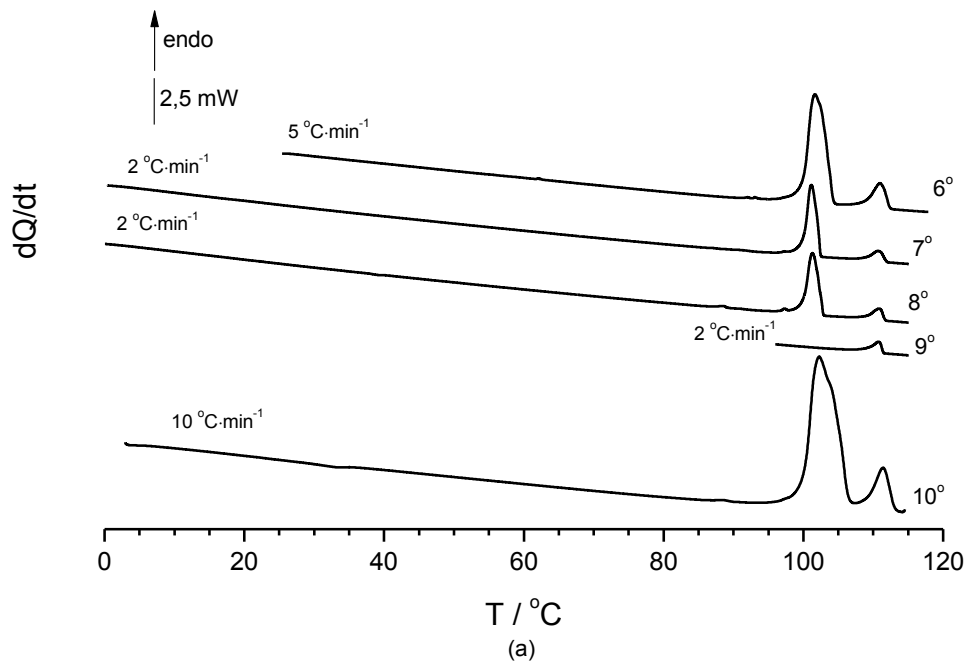


Figura A II-2. Curvas de DSC para a amostra 1 após 2 dias da primeira análise: a) aquecimento e b) arrefecimento.

Tabela A II-2. Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-2.

$m_{\text{amostra}} /$ mg	Processos	$k /$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{\text{trs}} /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{trs}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1,82	6° Aquecimento	5	99,9	13,5	36,2
			108,8	2,3	6,1
	6° Arrefecimento	-5	59,8		
			67,2		
			107,2		
	7° Aquecimento	2	100,0	13,2	35,4
			108,9	2,0	5,3
	7° Arrefecimento	-2	67,7		
			68,6		
			101,8		
			103,5		
			107,1		
	8° Aquecimento	2	100,0	12,7	34,0
			109,2	2,0	5,1
	8° Arrefecimento	-5	102,3		
			106,7		
	9° Aquecimento	2	109,3	1,8	4,6
			9° Arrefecimento	-10	52,8
	58,4				
	58,4				
102,5					
106,3					
10° Aquecimento	10	85,5	0,04	0,1	
		100,0	13,3	35,8	
		109,1	2,1	5,5	

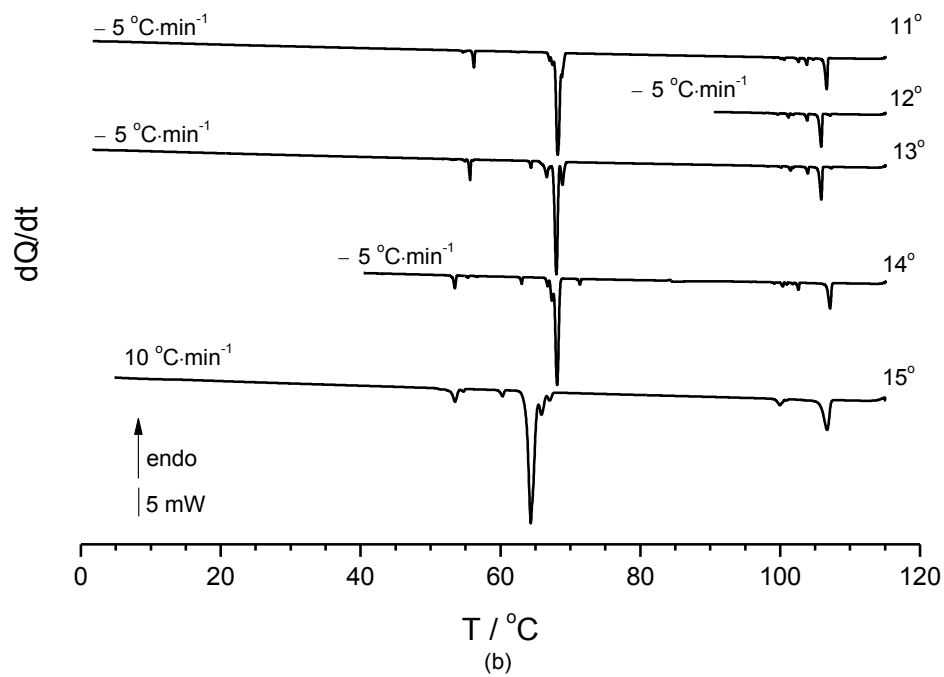
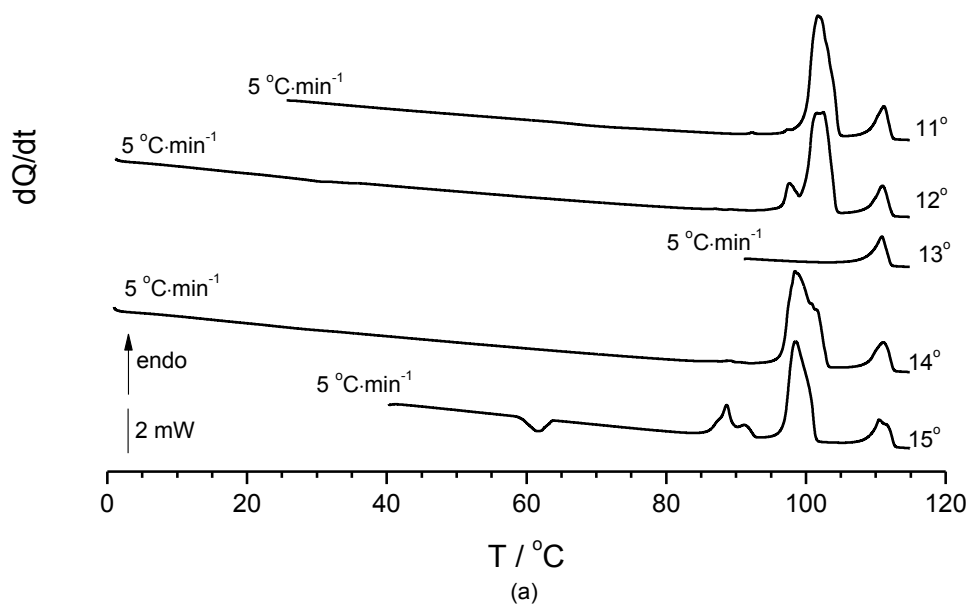


Figura A II-3. Curvas de DSC para a amostra 1 após 74 dias da primeira análise: a) aquecimento e b) arrefecimento.

Tabela A II-3. Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-3.

<i>m</i> amostra / mg	Processos	<i>k</i> / °C·min ⁻¹	<i>T</i> _{trs} / °C	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{trs}}S$ / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
1,82	11° Aquecimento	5	99,9	13,6	36,5
			109,0	2,5	6,5
	11° Arrefecimento	-5	68,7		
			106,9		
	12° Aquecimento	5	99,9	13,5	36,2
			109,2	2,5	6,9
	12° Arrefecimento	-5	106,1		
	13° Aquecimento	5	108,8	2,5	6,7
	13° Arrefecimento	-5	68,4		
			106,1		
	14° Aquecimento	5	96,7	13,7	37,1
			108,7	2,4	6,3
	14° Arrefecimento	-5	68,5		
			107,4		
	15° Aquecimento	5	59,2	- 1,2	- 3,6
87,1			3,0	8,2	
96,8			10,4	28,2	
109,2			2,6	6,7	
15° Arrefecimento	-10	65,2			
		107,3			

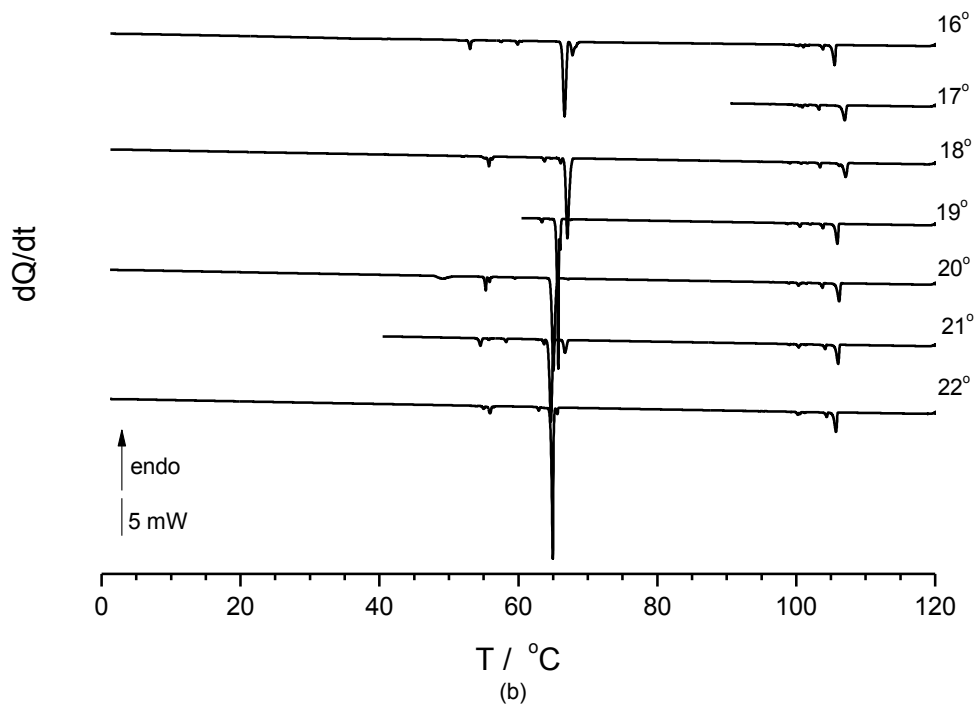
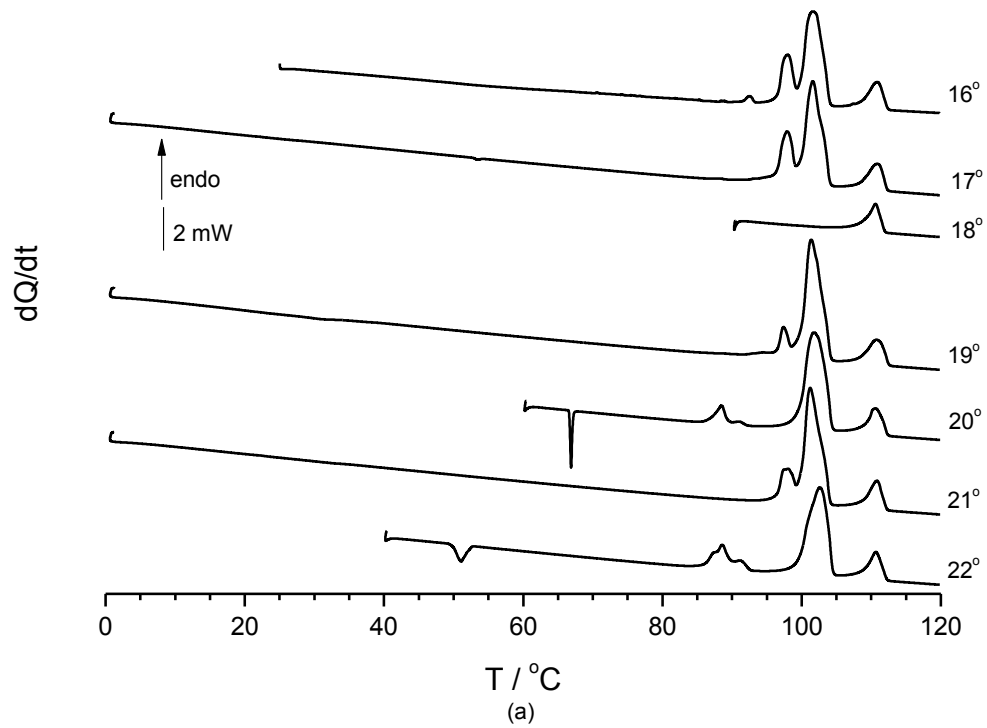


Figura A II-4. Curvas de DSC para a amostra 1 após 81 dias da primeira análise: a) aquecimento e b) arrefecimento; $k = | 5 | \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela A II-4. Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-4.

<i>m</i> amostra / mg	Processos	<i>k</i> / °C·min ⁻¹	<i>T</i> _{trs} / °C	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{trs}}S$ / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
1,82	16° Aquecimento	5	49,2	0,3	0,8
			91,6	0,2	0,6
			96,7		
			99,9		
			99,7	13,4	35,9
	16° Arrefecimento	-5	108,5	2,5	6,5
			53,3		
			67,1		
			68,2		
	17° Aquecimento	5	105,7		
			96,6		
			100,0		
	17° Arrefecimento	-5	99,8	14,0	37,4
			107,8	2,4	6,3
	18° Aquecimento	5	107,3	-1,7	-4,4
			108,7	2,3	6,2
	18° Arrefecimento	-5	56,0		
			67,5		
			107,5		
	19° Aquecimento	5	24,0	-0,6	-1,9
			96,6		
99,8					
99,9			13,0	34,8	
19° Arrefecimento	-5	108,3	2,5	6,6	
		65,9			
		106,1			
20° Aquecimento	5	66,6	-0,7	-1,9	
		86,9	1,3	3,7	
		99,7	11,6	31,2	
		109,3	2,3	6,1	
20° Arrefecimento	-5	50,3			
		65,4			
		106,4			
21° Aquecimento	5	22,5	-0,1	-0,5	
		96,7			
		99,8			
		100,0	13,7	36,6	
		108,7	2,3	6,0	

Tabela A II-4 (Continuação). Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-4.

m amostra / mg	Processos	k / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	T_{trs} / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{trs}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1,82	21° Arrefecimento	-5	67,1		
			65,0		
			106,2		
	22° Aquecimento	5	49,9	-0,9	-2,8
			86,9	2,7	7,4
			99,6	10,2	27,4
			109,6	2,2	4,3
	22° Arrefecimento	-5	65,1		
			105,9		

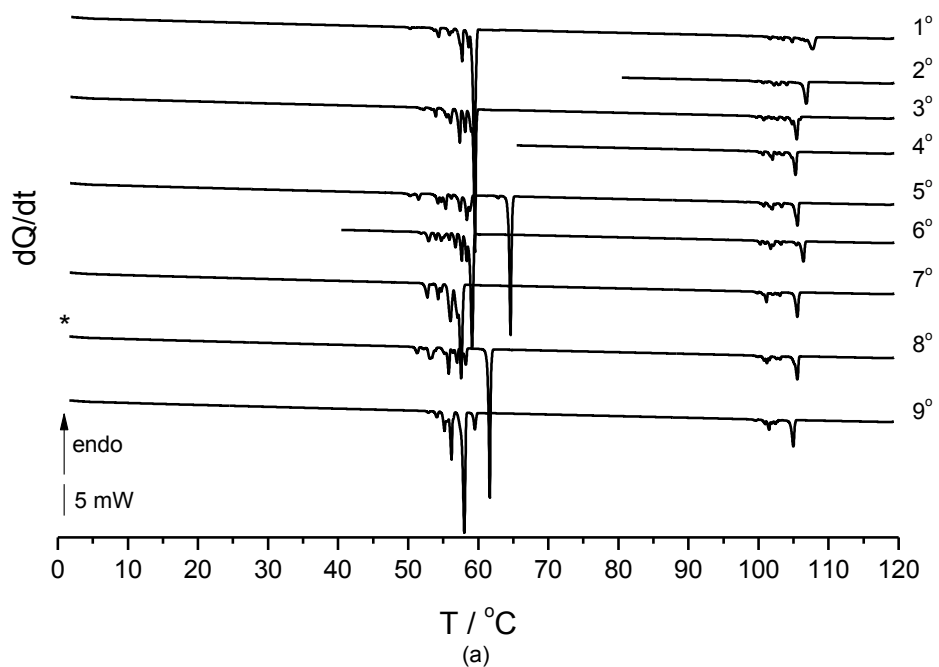
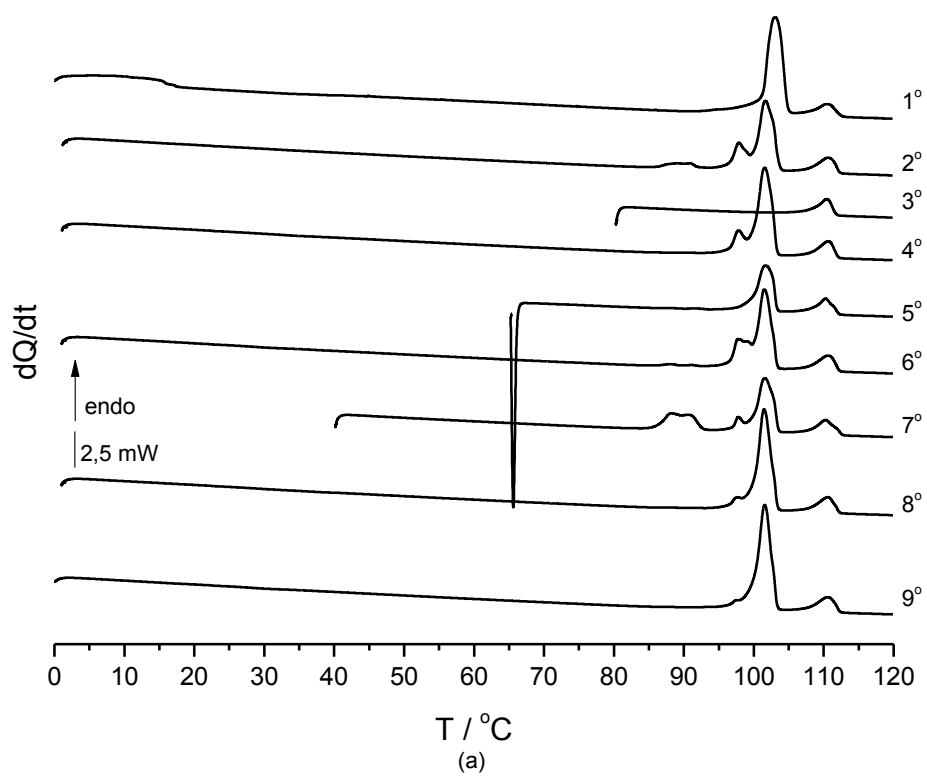


Figura A II-5. Curvas de DSC para a amostra 2, $m = 1,82$ mg: a) aquecimento e b) arrefecimento; * 15 min a $T = 0^\circ\text{C}$; $k = |5|^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela A II-5. Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-5.

<i>m</i> amostra / mg	Processos	<i>k</i> / °C·min ⁻¹	<i>T</i> _{trs} / °C	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{trs}}S$ / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
1,82	1° Aquecimento	5	101,2	14,6	38,9
			108,1	1,8	4,7
	1° Arrefecimento	-5	59,8		
			108,2		
	2° Aquecimento	5	86,2	1,0	2,7
			96,9		
			100,2		
			100,0	12,4	33,1
			107,8	2,4	6,3
	2° Arrefecimento	-5	107,1		
	3° Aquecimento	5	108,8	2,6	6,9
	3° Arrefecimento	-5	59,7		
			105,7		
	4° Aquecimento	5	97,0	-0,1	-0,3
			100,0	9,0	24,0
	4° Arrefecimento	-5	105,5		
	5° Aquecimento	5	99,7	6,9	18,6
	5° Arrefecimento	-5	108,3	2,3	6,0
			105,5		
	6° Aquecimento	5	99,9	13,3	35,8
			107,7	2,4	6,4
	6° Arrefecimento	5	59,4		
			106,7		
	7° Aquecimento	5	86,2	4,1	11,5
			97,2		
			100,4	8,6	23,1
			107,0	2,3	6,6
7° Arrefecimento	-5	101,3			
		105,8			
8° Aquecimento	5	99,9	13,8	36,9	
		107,9	2,2	5,8	
8° Arrefecimento	-5	61,8			
		105,8			
9° Aquecimento	5	99,9	13,7	36,6	
		107,7	2,3	6,0	
9° Arrefecimento	-5	58,3			
		105,2			

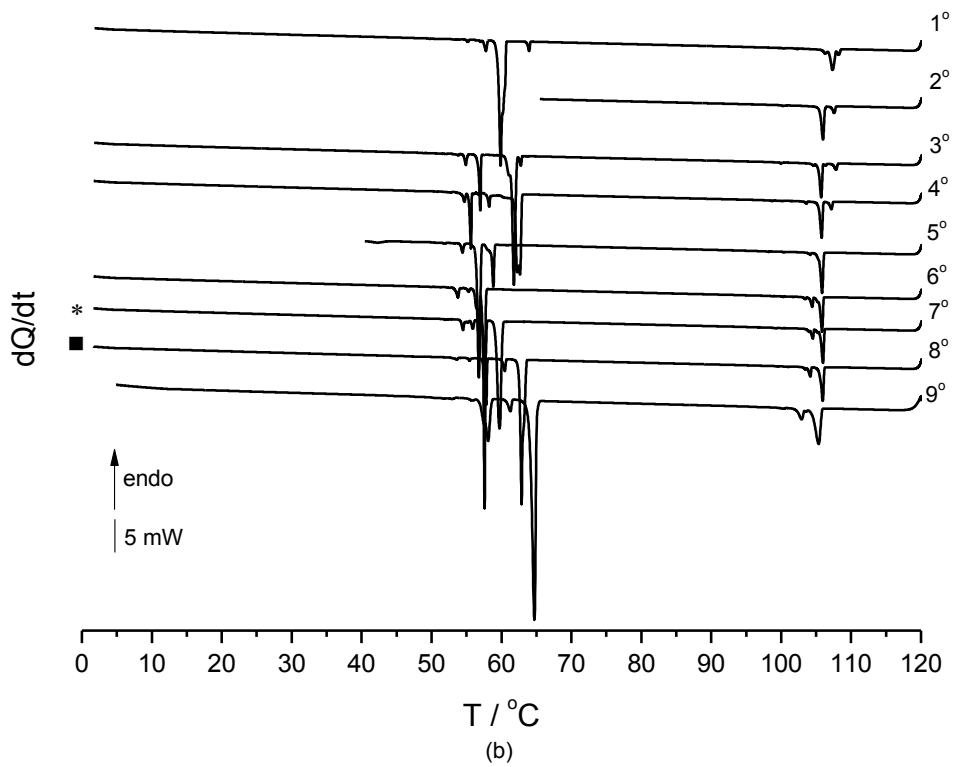
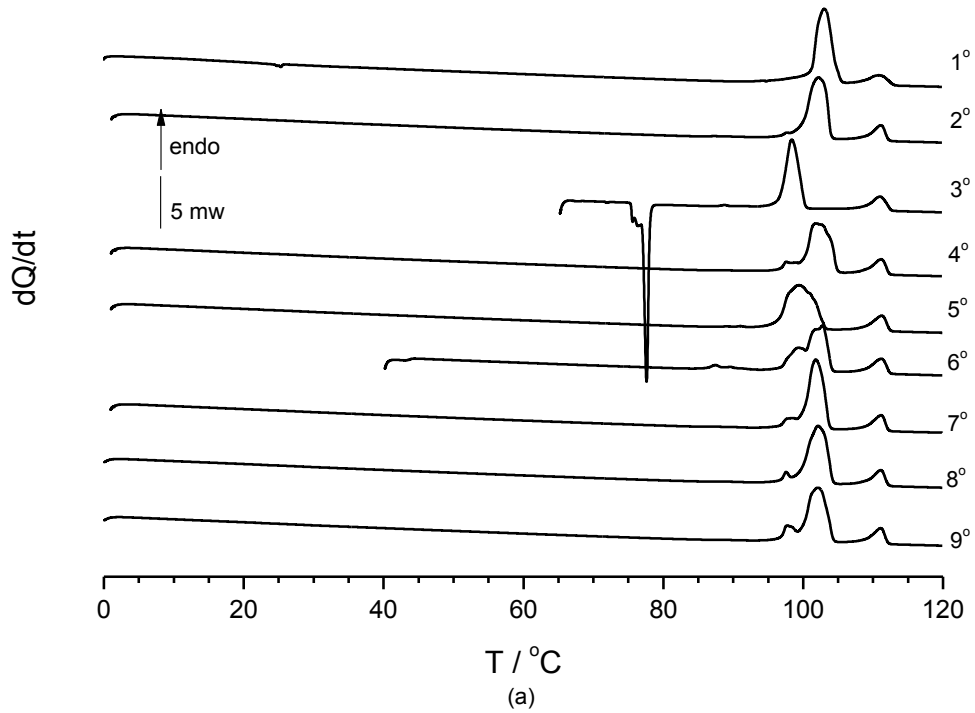


Figura A II-6. Curvas de DSC para a amostra 3, $m = 1,88$ mg: a) aquecimento e b) arrefecimento; * 15 min a $T = 0$ °C; ■ 60 min a $T = 0$ °C; $k = | 5 |$ °C·min⁻¹.

Tabela A II-6. Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-6.

<i>m</i> amostra / mg	Processos	<i>k</i> / °C·min ⁻¹	<i>T</i> _{trs} / °C	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{trs}}S$ / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
1,88	1° Aquecimento	5	24,9	-0,1	-0,5
			101,2	14,6	39,0
			108,3	1,9	5,1
	1° Arrefecimento	-5	60,7		
			107,9		
	2° Aquecimento	5	99,8	13,7	36,8
			109	2,3	6,0
	2° Arrefecimento	-5	106,2		
	3° Aquecimento	5	77,0	-10,1	-28,9
			96,8	10,7	29,0
			108,7	2,5	6,5
	3° Arrefecimento	-5	62,2		
			106,0		
	4° Aquecimento	5	100,1	13,8	36,9
			108,8	2,4	6,4
	4° Arrefecimento	-5	62,9		
			106,0		
	5° Aquecimento	5	96,5	14,3	38,6
			108,5	2,7	7,1
	5° Arrefecimento	-5	106,1		
			57,1		
	6° Aquecimento	5	86,3	0,4	1,3
			99,8	12,9	34,5
			108,7	2,5	6,6
6° Arrefecimento	-5	57,8			
		106,1			
7° Aquecimento	5	99,6	13,9	37,3	
		108,9	2,4	6,3	
7° Arrefecimento	-5	63,1			
		106,2			
8° Aquecimento	5	99,6	13,8	36,9	
		108,9	2,4	6,3	
8° Arrefecimento	-5	65,0			
		105,8			

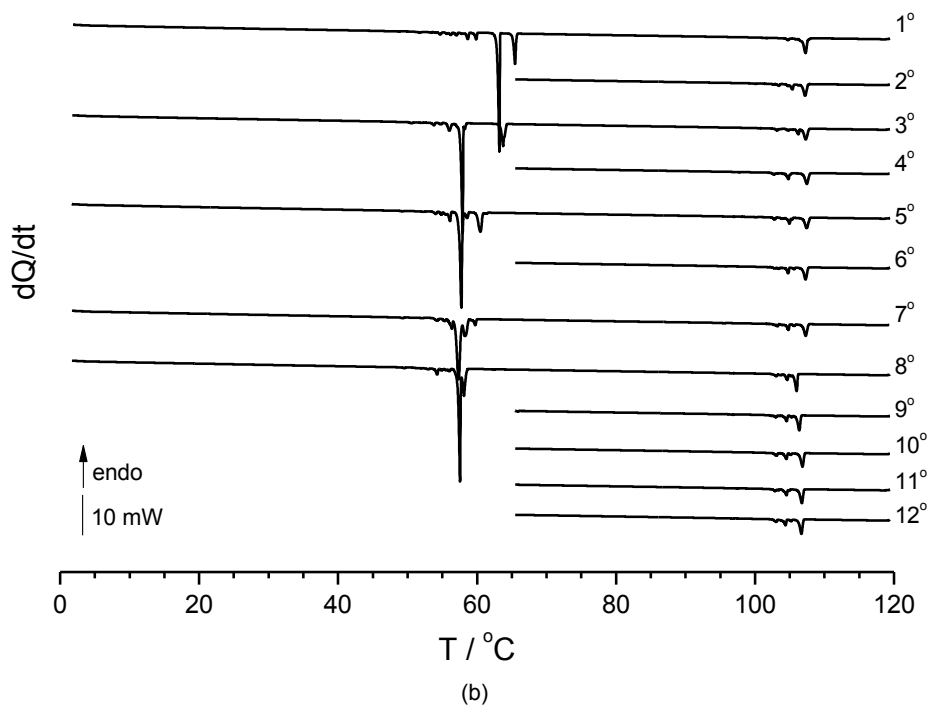
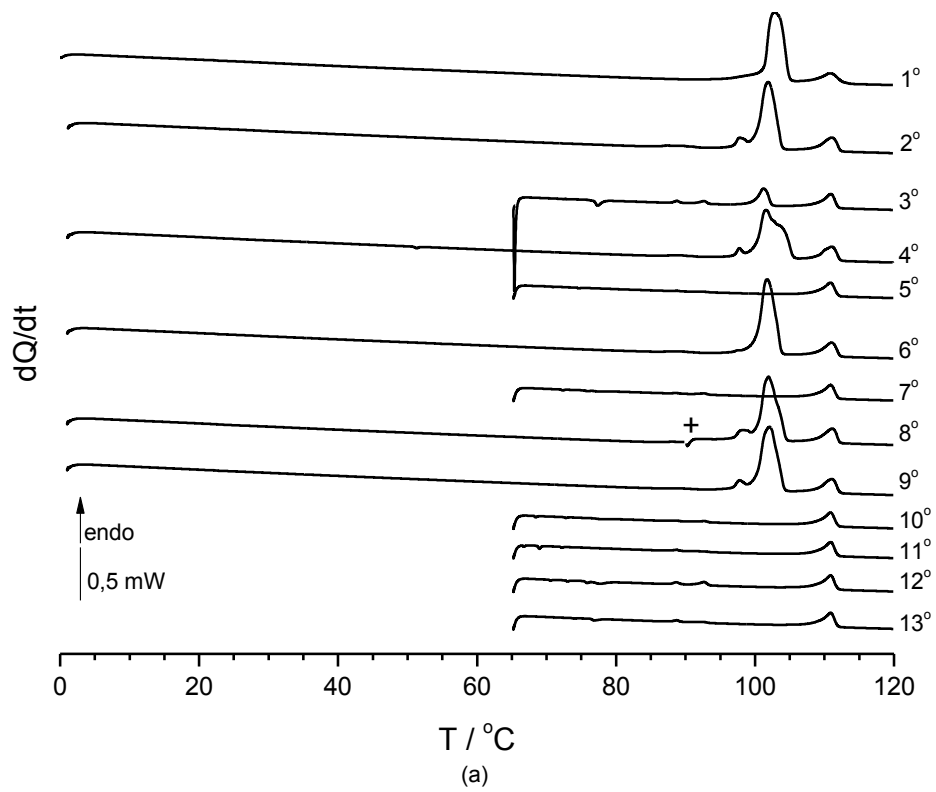


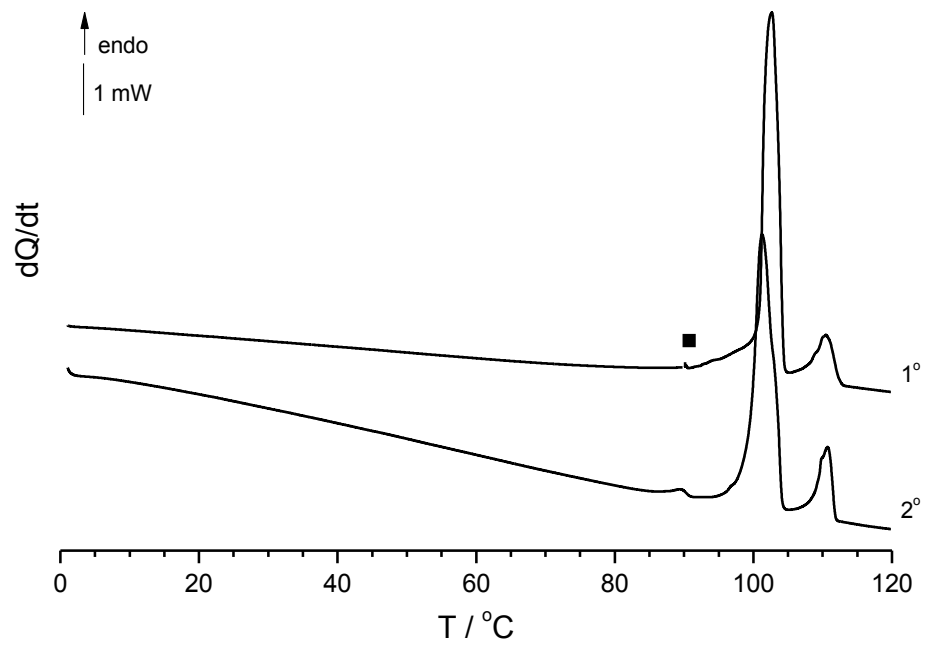
Figura A II-7. Curvas de DSC para a amostra 4, $m = 1,76$ mg: a) aquecimento e b) arrefecimento; + 30 min a $T = 90$ °C; $k = | 5 |$ °C·min⁻¹.

Tabela A II-7. Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-7.

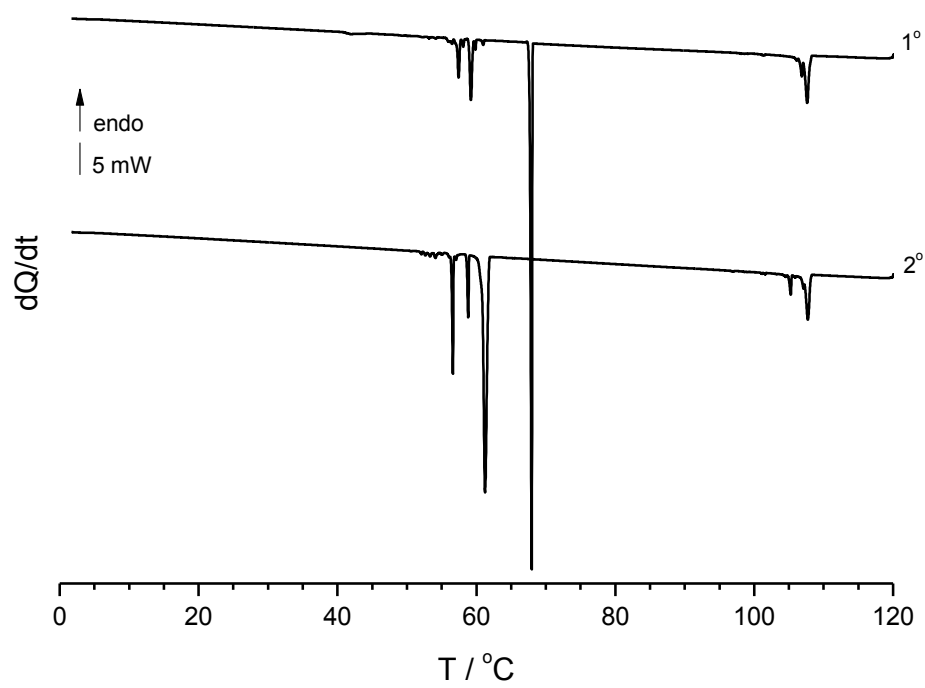
$m_{\text{amostra}} /$ mg	Processos	$\dot{k} /$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{\text{trs}} /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{trs}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1,76	1° Aquecimento	5	101,3	14,8	39,5
			108,9	1,8	4,8
	1° Arrefecimento	-5	63,3		
			65,6		
			107,6		
	2° Aquecimento	5	86,0	0,4	1,1
			100,1	21,9	58,7
			106,5	2,5	6,7
	2° Arrefecimento	-5	107,6		
	3° Aquecimento	5	76,8	-0,4	-1,2
			88,1	0,1	0,4
			91,5	0,3	0,7
			99,8	2,3	6,2
	3° Arrefecimento	-5	108,9	2,4	6,4
			58,0		-
			64,0		
	4° Aquecimento	5	107,8		
			50,8	-0,1	-0,2
			86,1	0,2	0,5
			100,0	13,8	37,1
	4° Arrefecimento	-5	109,0	2,4	6,3
			107,9		
			57,9		
	5° Aquecimento	5	108,8	2,6	6,8
	5° Arrefecimento	-5	60,8		
			60,8		
	6° Aquecimento	5	86,1	0,2	0,6
			100,2	11,9	31,9
			108,7	2,4	6,3
	6° Arrefecimento	5	107,6		
7° Aquecimento	5	87,9	0,04	0,1	
		91,6	0,5	1,3	
		108,82	2,6	6,7	
7° Arrefecimento	-5	57,7			
		107,7			
8° Aquecimento	5	100,3	13,9	37,3	
		108,7	2,5	6,5	
8° Arrefecimento	-5	57,7			
			106,2		

Tabela A II-7 (Continuação). Dados termodinâmicos das curvas ilustradas na figura A II-7.

<i>m</i> amostra / mg	Processos	<i>k</i> / °C·min ⁻¹	<i>T</i> _{trs} / °C	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{trs}}S$ / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
	9º Aquecimento	5	86,3	0,1	0,3
			100,1	14,1	37,8
			108,9	2,5	6,5
	9º Arrefecimento	-5	107,0		
	10º Aquecimento	5	108,8	2,6	6,9
	10º Arrefecimento	-5	107,0		
	11º Aquecimento	5	87,8	0,1	0,2
			108,9	2,6	6,8
	11º Arrefecimento	-5	107,1		
	12º Aquecimento	5	75,4	-0,4	-1,1
			89,4	0,5	1,5
			108,8	2,6	6,8
	12º Arrefecimento	-5	106,6		
	13º Aquecimento	-5	108,9	2,6	7,0



(a)



(b)

Figura A II-8. Representação de curvas de DSC para a amostra 5, $m = 1,77$ mg: a) aquecimento e b) arrefecimento; $\blacksquare 60$ min a $T=$; $k = | 5 |$ °C·min⁻¹.

Tabela A II-8. Dados termodinâmicos da curvas ilustradas na figura A II-8.

$m_{\text{amostra}} /$ mg	Processos	$k /$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{\text{trs}}^* /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{tr},H} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{tr},S} /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1,77	1° Aquecimento	5	100,9	13,8	37,0
			108,5	2,2	5,7
	1° Arrefecimento	- 5	68,1		
			108,0		
	2° Aquecimento	5	99,4	13,7	37,0
			109	2,4	6,2
2° Arrefecimento	-5	61,7			
		108,9			