

Melodia Fernandes Oliveira

ESTUDO DE ISÓMEROS DISSUBSTITUÍDOS DE CICLO-HEXANO NO ESTADO SÓLIDO

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Melodia Fernandes Oliveira

ESTUDO DE ISÓMEROS DISSUBSTITUÍDOS DE CICLO-HEXANO NO ESTADO SÓLIDO

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em
Química Avançada e Industrial

Prof. Dra. Teresa Margarida Roseiro Maria Estronca

Setembro 2015

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Uma dissertação é, pela sua finalidade académica, um trabalho individual. No entanto, este trabalho não seria possível de concluir sem o contributo de várias pessoas. Assim, deixo nesta página, o meu agradecimento mais sincero a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização e escrita desta dissertação.

À Professora Doutora Teresa Margarida Roseiro Maria Estronca, minha orientadora, quero agradecer a atenção, disponibilidade e toda a paciência que teve comigo, assim como todo o apoio e conhecimento que me transmitiu ao longo destes dois anos.

Ao Professor Doutor Mário Rosado pela ajuda e disponibilidade no estudo das superfícies de Hirshfeld.

Aos Professores Doutores Ermelinda Eusébio, João Canotilho e Ricardo Castro, um muito obrigada pela partilha de conhecimento, interesse e ajuda prestada durante a execução deste trabalho.

À Professora Doutora Manuela Ramos Silva agradeço a investigação efetuada por difração de raios-X que contribuiu para que o meu trabalho fosse mais completo.

Agradeço também às minhas colegas de laboratório pelo interesse e ajuda fornecida ao longo do trabalho e pelos bons momentos passados.

Chegando ao fim de mais uma etapa, não posso de deixar de agradecer aos meus amigos que me acompanharam desde a licenciatura até ao mestrado e que, de alguma forma, fizeram de mim a pessoa que sou hoje: *La Família*, obrigada por tudo! Aos amigos que fui conhecendo ao longo deste percurso, obrigada por terem entrado na minha vida. Às *Flores*, pela amizade que nos une há bastantes anos e pelo apoio nesta última etapa. Tenho-vos a todos no coração!

Tempo de partida. Sorte em ter-te para a vida.

Ao Rui por todo o carinho, pela motivação e, sobretudo, pela paciência ao longo de todos estes anos.

Por fim, agradeço às três pessoas mais importantes da minha vida. Aos meus pais e ao meu irmão um simples obrigada não chega para agradecer tudo o que fizeram por mim. Obrigada por estarem sempre presentes, sem vocês não tinha chegado onde cheguei. *Um Oliveira não teme!*

Índice

Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas	ix
Abreviaturas.....	xi
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xv
Capítulo 1.....	1
1 Introdução.....	3
1.1 O Estado Sólido	3
1.2 Polimorfismo	4
1.3 Mesofases	5
1.3.1 A Mesofase de Cristal Plástico.....	7
1.4 Objetivo.....	9
Capítulo 2.....	13
2 Materiais e métodos utilizados	15
2.1 Materiais.....	15
2.2 Métodos utilizados	16
2.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento	16
2.2.2 Termomicroscopia com luz polarizada.....	19
2.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada.....	21
2.2.4 Difração de raios-X	22
2.2.5 Superfícies de Hirshfeld	23
Capítulo 3.....	25
3 Resultados e Discussão	25
3.1 Isômeros de 1,3-Ciclo-hexanodiol.....	27
3.1.1 <i>trans</i> -1,3-Ciclo-hexanodiol.....	27
3.1.2 <i>cis</i> -1,3-Ciclo-hexanodiol.....	34
3.2 Isômeros de 2-Metilciclo-hexanol.....	43
3.2.1 <i>cis</i> -2-Metilciclo-hexanol	43
3.2.2 <i>trans</i> -2-Metilciclo-hexanol	49

3.3	Isómeros de 4-Metilciclo-hexanol.....	50
3.3.1	<i>cis</i> -4-Metilciclo-hexanol.....	50
3.3.2	<i>trans</i> -4-Metilciclo-hexanol.....	55
3.4	Isómeros de 1,4-Dimetilciclo-hexano	58
3.4.1	<i>cis</i> -1,4-Dimetilciclo-hexano.....	58
3.4.2	<i>trans</i> -1,4-Dimetilciclo-hexano.....	62
Capítulo 4.....		67
4	Conclusões	69
5	Perspetivas Futuras	75
6	Bibliografia.....	79
7.	Anexos.....	87

Índice de Figuras

Figura 1.1. Distribuição das unidades estruturais no espaço num sólido cristalino (a) e num sólido amorfo (b) ²	3
Figura 1.2. Diagrama de inter-relação de fases ^{24,61}	6
Figura 1.3. Estruturas moleculares de alguns derivados dissustituídos de ciclo-hexano: (a) <i>cis</i> -1,2-ciclo-hexanodiol; (b) <i>trans</i> -1,2-ciclo-hexanodiol; (c) <i>cis</i> -1,4-ciclo-hexanodiol; (d) <i>trans</i> -1,4-ciclo-hexanodiol; (e) <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol; (f) <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol; (g) <i>cis</i> -2-metilciclo-hexanol; (h) <i>trans</i> -2-metilciclo-hexanol; (i) <i>cis</i> -4-metilciclo-hexanol; (j) <i>trans</i> -4-metilciclo-hexanol; (k) <i>cis</i> -1,4-dimetilciclo-hexano; (l) <i>trans</i> -1,4-dimetilciclo-hexano (estudados neste trabalho).	10
Figura 2.1. Sistema de medição do sinal de DSC de potência compensada: (A) Amostra; (R) Material de referência; (1) Sensores de platina; (2) Fontes de calor; (3) Tampas; (4) Entrada de gás purga; (5) Entrada do líquido de arrefecimento ¹⁰³	17
Figura 2.2. Fotografia do calorímetro diferencial de varrimento equipado com um reservatório de azoto líquido (DSC Pyris 1).....	18
Figura 2.3. Fotografia do calorímetro diferencial de varrimento equipado com um banho de refrigeração (DSC 7).....	18
Figura 2.4. Fotografia do equipamento usado nos estudos por termomicroscopia: (a) Placa de aquecimento/arrefecimento; (b) Microscópio; (c) Câmara de vídeo; (d) Computador; (e) Interface gráfica; (f) Sistema de controlo da refrigeração; (g) Interface de computador.	20
Figura 2.5. Ilustração das distâncias d_i e d_c ¹¹⁵	23
Figura 2.6. Superfície de Hirshfeld do ácido 2-cloro-4-nitrobenzóico com o parâmetro d_{norm} ⁷⁶	24
Figura 2.7. Impressão digital do ácido 2-cloro-4-nitrobenzóico ⁷⁶	24
Figura 3.1. Curvas de DSC de <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação a 70 °C: (A) Amostra arrefecida bruscamente a -25 °C; $m_A = 1,19$ mg; (B) Amostra obtida diretamente por sublimação; $m_B = 1,64$ mg; $\beta = 10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1} $	28
Figura 3.2. Curvas de DSC de <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação e arrefecido bruscamente num banho a -25°C; (a) primeiro aquecimento; (b) arrefecimento do fundido; (c) segundo aquecimento; $m = 1,38$ mg; $\beta = 10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1} $	29
Figura 3.3. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação e submetido previamente a um arrefecimento brusco até -25 °C; ampliação 200x; $\beta = 10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1} $	30
Figura 3.4. Espetros de infravermelho de <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol: (a) composto obtido diretamente por sublimação a 70 °C (forma I); (b) composto sublimado a 70 °C e arrefecido bruscamente a -25 °C (forma II); (c) composto comercial (forma II).	31
Figura 3.5. Célula unitária de <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol (forma II). As ligações de hidrogénio estão representadas a tracejado.	32
Figura 3.6. Difractogramas de raios-X de pó de <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol a várias temperaturas num ciclo de aquecimento / arrefecimento: (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $\beta \sim 6 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1} $	33
Figura 3.7. Curvas de DSC de duas amostras de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação: (a) 1º aquecimento e (b) 2º aquecimento; $m_1 = 1,47$ mg; $m_2 = 1,82$ mg; $\beta = 10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$	35

Figura 3.8. Curvas de DSC de duas amostras de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação: (c) 1º arrefecimento e (d) 2º arrefecimento do fundido; $m_1 = 1,47$ mg; $m_2 = 1,82$ mg; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	36
Figura 3.9. Curvas de DSC de arrefecimentos/aquecimentos parciais de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação; $m = 1,15$ mg; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	36
Figura 3.10. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação; ampliação 200x; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	37
Figura 3.11. Espectro de infravermelho de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol: (a) Sólido obtido por cristalização do fundido; (b) Composto comercial; (c) Composto sublimado.....	38
Figura 3.12. Difrátogramas de difração raios-X de pó de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol a várias temperaturas; $\beta \sim 6$ °C·min ⁻¹ 	39
Figura 3.13. Célula unitária de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol; as ligações de hidrogénio estão representadas a tracejado ¹¹⁷	39
Figura 3.14. Superfícies de Hirshfeld dos isómeros 1,2 ⁷⁵ , 1,3 e 1,4-ciclo-hexanodios ⁷⁵ (* estudados neste trabalho).	41
Figura 3.15. Comparação das impressões digitais dos isómeros 1,2 ⁷⁵ , 1,3 e 1,4-ciclo-hexanodios ⁷⁵ (* estudados neste trabalho).	42
Figura 3.16. Curvas de DSC de <i>cis</i> -2-metilciclo-hexanol: (a) 1º Aquecimento; (b) 1º Arrefecimento; (c) 2º Aquecimento; (d) 2º Arrefecimento; $m = 3,14$ mg; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	43
Figura 3.17. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>cis</i> -2-metilciclo-hexanol num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	45
Figura 3.18. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>cis</i> -2-metilciclo-hexanol num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x, $\beta = 1$ °C·min ⁻¹ 	46
Figura 3.19. Curvas de DSC de <i>cis</i> -2-metilciclo-hexanol: (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $m = 6,23$ mg; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	47
Figura 3.20. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>cis</i> -2-metilciclo-hexanol num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	47
Figura 3.21. Difrátogramas de raios-X de <i>cis</i> -2-metilciclo-hexanol a várias temperaturas, obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim 6$ °C·min ⁻¹ 	48
Figura 3.22. Curvas de DSC de <i>trans</i> -2-metilciclo-hexanol: (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $m = 3,83$ mg; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	49
Figura 3.23. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>trans</i> -2-metilciclo-hexanol num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	49
Figura 3.24. Curva de DSC de arrefecimento de <i>cis</i> -4-metilciclo-hexanol; $m = 3,70$ mg; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	50
Figura 3.25. Curvas de DSC de aquecimentos de duas amostras de <i>cis</i> -4-metilciclo-hexanol: $m_1 = 5,95$ mg; $m_2 = 3,70$ mg; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹	52
Figura 3.26. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de duas amostra de <i>cis</i> -4-metilciclo-hexanol; (a) amostra 1; (b) amostra 2; ampliação 200x; $\beta = 10$ °C·min ⁻¹ 	53
Figura 3.27. Difrátogramas de raios-X de duas amostras de <i>cis</i> -4-metilciclo-hexanol a várias temperaturas registados em ciclos de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim 6$ °C·min ⁻¹ 	54

Figura 3.28. Curvas de DSC de duas amostras de <i>trans</i> -4-metilciclo-hexanol: (a) Aquecimento e (b) Arrefecimento; $m_1 = 5,02$ mg; $m_2 = 4,89$ mg; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	55
Figura 3.29. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de duas amostra de <i>trans</i> -4-metilciclo-hexanol: Amostra 1 - $\beta = 1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $; Amostra 2 - $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $; ampliação 200x.	57
Figura 3.30. Difratoogramas de raios-X de <i>trans</i> -4-metilciclo-hexanol obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim 6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	58
Figura 3.31. Curvas de DSC de duas amostras de <i>cis</i> -1,4-dimetilciclo-hexano: (a) 1º Arrefecimento e (b) 2º Arrefecimento; $m_1 = 2,23$ mg; $m_2 = 2,95$ mg; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	59
Figura 3.32. Curvas de DSC de duas amostras de <i>cis</i> -1,4-dimetilciclo-hexano: (a) 1º Aquecimento e (b) 2º Aquecimento; $m_1 = 2,23$ mg; $m_2 = 2,95$ mg; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	60
Figura 3.33. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>cis</i> -1,4-dimetilciclo-hexano num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	61
Figura 3.34. Difratoogramas de raios-X de <i>cis</i> -1,4-dimetilciclo-hexano a várias temperaturas obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim 6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	62
Figura 3.35. Curvas de DSC de duas amostras de <i>trans</i> -1,4-dimetilciclo-hexano: (a) 1º Arrefecimento e (b) 2º Arrefecimento; $m_1 = 2,94$ mg; $m_2 = 1,92$ mg; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	63
Figura 3.36. Curvas de DSC de duas amostras de <i>trans</i> -1,4-dimetilciclo-hexano: (a) 1º Aquecimento e (b) 2º Aquecimento; $m_1 = 2,94$ mg; $m_2 = 1,92$ mg; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	63
Figura 3.37. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>trans</i> -1,4-dimetilciclo-hexano num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	64
Figura 3.38. Difratoogramas de raios-X de <i>trans</i> -1,4-dimetilciclo-hexano a várias temperaturas obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim 6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	65
Figura A1 Curvas de DSC do <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol comercial; $m = 1,57$ mg; (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	89
Figura A2. Curvas de DSC do <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol comercial; $m = 2,18$ mg; (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	90
Figura A3. Curvas de DSC de uma amostra de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol: (a) 1º Aquecimento; (b) Arrefecimento; (c) 2º Aquecimento; $m = 1,15$ mg; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	91
Figura A4. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de <i>cis</i> -1,4-dimetilciclo-hexano num ciclo de arrefecimento/aquecimento da transição sólido-sólido irreversível; ampliação 200x; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	92

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Características das mesofases ^{27,62}	7
Tabela 1.2. Valores de temperatura de transições de fase e variação da entropia de fusão e/ou transição para alguns derivados do ciclo-hexano	11
Tabela 2.1. Registo da empresa, do estado físico à temperatura ambiente, da massa molecular e da pureza dos compostos estudados	15
Tabela 2.2. Origem e grau de pureza dos solventes utilizados	16
Tabela 2.3. Valores de temperatura e entalpia de transição de fase e de fusão dos padrões certificados usados ¹⁰⁶	19
Tabela 3.1. Parâmetros cristalográficos de <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol, forma II.	32
Tabela 3.2. Valores de temperatura, de entalpia e de entropia de transição de fase e de fusão observados no aquecimento de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; $n = 4$	35
Tabela 3.3. Parâmetros cristalográficos de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol ¹¹⁷	40
Tabela 3.4. Parâmetros das superfícies de Hirshfeld, asfericidade e globularidade, para isómeros de ciclo-hexanodiol ⁷⁵	42
Tabela 3.5. Valores de temperatura, de entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimentos de <i>cis</i> -2-metilciclo-hexanol $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $; $n = 4$	44
Tabela 3.6. Valores de temperatura de transição de fase e de capacidade calorífica que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de <i>trans</i> -2-metilciclo-hexanol	50
Tabela 3.7. Valores de temperatura de transição de fase que ocorrem no arrefecimento do <i>cis</i> -4-metilciclo-hexanol: (a) 1º Arrefecimento; (b) 2º Arrefecimento	51
Tabela 3.8. Valores de temperatura, de entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no aquecimento de <i>cis</i> -4-metilciclo-hexanol	52
Tabela 3.9. Valores de temperatura, de entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de <i>trans</i> -4-metilciclo-hexanol; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	56
Tabela 3.10. Valores de temperatura, entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de <i>cis</i> -1,4-dimetilciclo-hexano; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $; $n = 2$	60
Tabela 3.11. Valores de temperatura, entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de <i>trans</i> -1,4-dimetilciclo-hexano; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $; $n = 4$	64
Tabela A1. Valores de temperatura, entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de <i>trans</i> -1,3-ciclo-hexanodiol comercial; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	89
Tabela A2. Valores de temperatura, entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de <i>cis</i> -1,3-ciclo-hexanodiol comercial; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} $	90

Abreviaturas

ATR	do inglês <i>Attenued Total Reflectance</i>
ax	Axial
CI	do inglês <i>Computer Interface</i>
CIF	do inglês <i>Crystallographic Information File</i>
CD	do inglês <i>Conformationally Disordered</i>
DSC	do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
eq	Equatorial
FTIR	do inglês <i>Fourier Transform InfraRed</i>
IV	Infravermelho
LC	do inglês <i>Liquid Crystal</i>
LNP	do inglês <i>Liquid Nitrogen Pump</i>
ODIC	do inglês <i>Orientationally Disordered Crystal</i>
OIPC	do inglês <i>Organic Ionic Plastic Crystal</i>
PC	do inglês <i>Plastic Crystal</i>
PLTM	do inglês <i>Polarized Light Thermal Microscopy</i>
SCXRD	do inglês <i>Single Crystal X-Ray Diffraction</i>
XRPD	do inglês <i>X-Ray Powder-Diffraction</i>

Resumo

Neste trabalho foram estudados isômeros dissubstituídos do ciclo-hexano com o objetivo de averiguar o efeito da posição, da polaridade e do tamanho do grupo substituinte na capacidade de formação de mesofases de cristal plástico. Foram estudados os isômeros *cis* e *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol, *cis* e *trans*-2-metilciclo-hexanol, *cis* e *trans*-4-metilciclo-hexanol e *cis* e *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano. O comportamento térmico dos compostos foi analisado recorrendo à calorimetria diferencial de varrimento complementada com informação obtida por termomicroscopia com luz polarizada. Para caracterizar as fases encontradas foram utilizados como métodos de análise a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada e a difração de raios-X.

Para o composto *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol foram encontradas três formas polimórficas: sólido anisotrópico, sólido isotrópico com características de cristal plástico e sólido isotrópico com características de vidro de cristal plástico. Foi resolvida uma estrutura cristalina. Relativamente ao isômero *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol foram encontradas duas formas polimórficas. Através dos dados cristalográficos destes compostos e de outros ciclo-hexanodióis foram geradas as superfícies de Hirshfeld e as respectivas impressões digitais. Os dados obtidos através das superfícies de Hirshfeld permitiram confirmar a existência de um parâmetro, a asfericidade, que permite prever a formação de fase de cristal plástico para os derivados di-hidroxilados de ciclo-hexano.

Os resultados obtidos para o *cis*-2-metilciclo-hexanol evidenciam a existência de três formas sólidas: sólido isotrópico com morfologia de cristal plástico, sólido isotrópico com morfologia de vidro de cristal plástico e sólido anisotrópico. Por outro lado, o isômero *trans*-2-metilciclo-hexanol exhibe apenas a formação de um sólido amorfo.

No *cis*-4-metilciclo-hexanol foi possível identificar duas formas polimórficas enquanto que no *trans*-4-metilciclo-hexanol observou-se apenas uma forma sólida cristalina.

A análise do isômero *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano revelou a existência de dois polimorfos e no *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano observou-se apenas uma fase sólida cristalina.

Abstract

The aim of this work was the study of di-substituted cyclohexane isomers with the purpose of investigate the effect of the position, the polarity and the size of the substituent group in the ability to form plastic crystal mesophases. In this work the compounds *cis* and *trans*-1,3-cyclohexanediol, *cis* and *trans*-2-methylcyclohexanol, *cis* and *trans*-4-methylcyclohexanol, and *cis* and *trans*-1,4-dimethylcyclohexane were investigated. The thermal behavior of the compounds was analyzed using differential scanning calorimetry supplemented with information obtained by polarized light thermal microscopy. The various phases obtained were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection and X-ray powder-diffraction.

For the compound *trans*-1,3-cyclohexanediol three polymorphic forms were found: anisotropic solid, isotropic solid with plastic crystal characteristics and isotropic solid with glassy crystal characteristics. For the *cis*-1,3-cyclohexanediol isomer two polymorphic forms were found. Through the crystallographic data of these compounds and other cyclohexanediols isomers Hirshfeld surfaces and the respective fingerprints plots were generated. The data obtained from the Hirshfeld surfaces allowed to confirm the existence of a common parameter, the asphericity, that allows the prediction of crystal plastic mesophase formation for di-hydroxilated cyclohexanediol derivatives.

The results obtained for *cis*-2-methylcyclohexanol revealed the existence of three solid forms: isotropic solid with plastic crystal morphology, isotropic solid with glassy crystal morphology and anisotropic solid. On the other hand, *trans*-2-methylcyclohexanol isomer displays only the formation of an amorphous solid.

In the *cis*-4-methylcyclohexanol, it was possible to identify two polymorphic forms whereas in the *trans*-4-methylcyclohexanol, only a crystalline solid form was identified.

The analysis of *cis*-1,4-dimethylcyclohexane isomer revealed the existence of two polymorphs and for *trans*-1,4-dimethylcyclohexane only the formation of a solid crystalline structure was observed.

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

1.1 O Estado Sólido

A forma como as unidades estruturais de um determinado material estão distribuídas no espaço é determinante nas suas propriedades macroscópicas¹.

Os sólidos podem ser compostos por átomos, moléculas ou iões e podem ser classificados como amorfos ou cristalinos conforme o grau de ordem encontrado na sua estrutura. Na Figura 1.1 encontra-se uma representação esquemática destes sólidos. Os sólidos cristalinos são arranjos das unidades estruturais a três dimensões e as posições ocupadas pelos átomos, moléculas ou iões seguem uma ordenação que se repete para grandes distâncias atômicas, apresentando propriedades de sistemas homogêneos, simétricos e anisotrópicos^{1,2}. Os sólidos amorfos apresentam uma ordenação de curto alcance, são homogêneos e isotrópicos e não apresentam simetria¹.

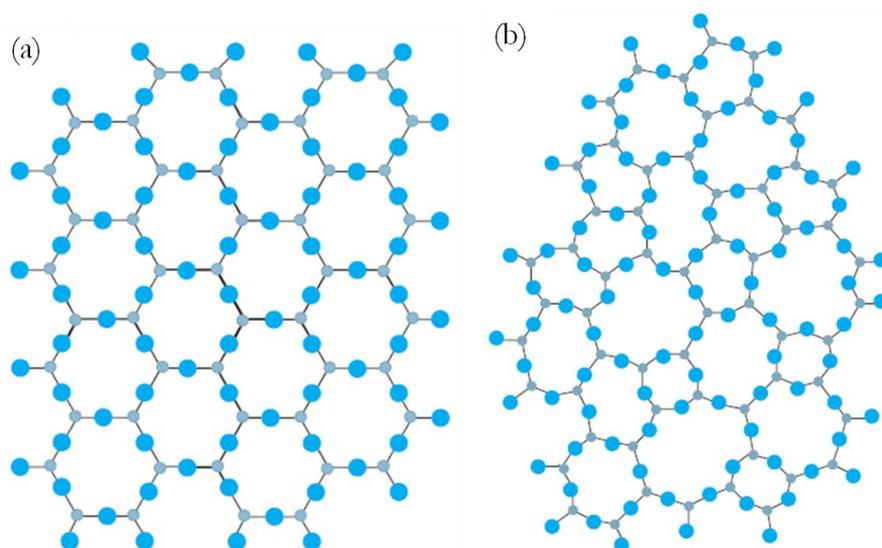


Figura 1.1. Distribuição das unidades estruturais no espaço num sólido cristalino (a) e num sólido amorfo (b)².

Os sólidos cristalinos contêm arranjos ordenados das unidades estruturais, que são mantidas em contacto por interações intermoleculares. Nos cristais, cada unidade básica e repetitiva (célula unitária) é do mesmo tamanho e contém o mesmo número de unidades estruturais dispostas de maneira idêntica. Usualmente é mais conveniente considerar as unidades estruturais como pontos e o cristal como o arranjo tridimensional destes pontos, sendo este arranjo conhecido como retículo cristalino³.

A partir das células unitárias, e tendo em conta os eixos de simetria e a posição do centro geométrico de cada cristal, é possível descrever qualquer cristal com base em diagramas designados

1. Introdução

por *Redes de Bravais*, nome que homenageia Auguste Bravais (1811-1863), um dos pioneiros do seu estudo. Através das possíveis localizações das unidades estruturais (átomos, iões ou moléculas) na célula unitária, estabelecem-se catorze estruturas cristalinas que podem ser classificadas num dos sete sistemas de cristalização (triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal, cúbico)⁴.

1.2 Polimorfismo

Os compostos orgânicos podem cristalizar sob diferentes hábitos, dependendo das condições de cristalização. Normalmente, esses tipos de cristais possuem a mesma estrutura interna e, portanto, fornecem um mesmo difratograma de raios-X. No entanto, os compostos podem cristalizar como diferentes polimorfos.

Em diversas áreas utiliza-se o termo polimorfismo para demonstrar a existência de várias formas para a mesma entidade.

A primeira vez que se utilizou o termo “polimorfismo” no contexto da cristalografia foi em 1820 por Mitscherlich⁵. Mais tarde, McCrone⁶ definiu polimorfismo como sendo a possibilidade de um composto orgânico existir sob mais de uma forma cristalina. Segundo esta definição, o polimorfismo é uma propriedade exclusiva de sólidos cristalinos. Buerger⁷ apresenta uma interpretação mais alargada considerando que um polimorfo é uma forma de um dado composto químico que apresenta propriedades físicas e químicas diferentes. Sendo assim, esta última definição engloba as mesofases (cristais conformacionalmente desordenados, cristais plásticos e cristais líquidos) e o estado vítreo ou amorfo. Em sólidos covalentes, este fenómeno designa-se por alotropia. O exemplo mais conhecido de alotropia é o do carbono, que pode existir na forma de grafite ou como diamante.

A ocorrência de polimorfismo é devida a alterações da célula unitária, dos seus parâmetros, da conformação molecular presente no cristal⁸ ou de todos estes fatores em simultâneo⁹. Naturalmente, os polimorfos apresentam diferenças nas interações intermoleculares (por exemplo interações de van der Waals e ligações de hidrogénio), pelo que poderão também possuir diferentes propriedades físico-químicas, como por exemplo temperatura de fusão e de sublimação, capacidade calorífica, densidade, dureza, higroscopicidade, estabilidade química, solubilidade, velocidade de dissolução.

O estudo do polimorfismo é de extrema importância em áreas em que a função do material pode depender da forma sólida. São de destacar as indústrias de produção farmacêutica, a agroquímica, de pigmentos, de explosivos e alimentar, pois as diferenças de propriedades resultantes da estrutura cristalina afetam as características do produto acabado¹⁰⁻¹³.

Existem variados métodos instrumentais de análise usados na caracterização de formas polimórficas sendo de destacar os métodos de análise térmica (calorimetria diferencial de varrimento, análise térmica diferencial, termogravimetria e termomicroscopia com luz polarizada, por exemplo), a difração de raios-X, e a espectroscopia de infravermelho, entre outras^{10,14-16}.

1.3 Mesofases

Quando se referem os diferentes tipos de arranjos possíveis num sólido, pode-se fazer uma subdivisão óbvia entre ordem e desordem. Isto leva à distinção entre sólidos cristalinos e amorfos. Neste subcapítulo iremos focar-nos sobre os estados da matéria com grau de ordem entre o sólido cristalino e o líquido, os de “ordem mesomórfica”¹⁷. O termo “mesomórfico” foi proposto por Friedel¹⁸ em 1922, para identificar materiais que se encontram no “meio” (*mesos*) de formas diferentes (*morphe*). Assim, as mesofases (*mesophase – phasis* = aparência) podem estar entre o estado líquido e o sólido dificultando a identificação das diferentes fases.

Existem três tipos fundamentais de mesofases com grau de ordem entre o líquido isotrópico e o sólido cristalino: cristal líquido - LC; cristal plástico - PC; cristal *condis* – CD (*conformationally disordered*).

É importante delinear os três estados convencionais que formam os limites onde as mesofases são encontradas. O primeiro limite é o cristal ordenado, que possui um arranjo tridimensional e ordem de longo alcance. Seguidamente, o sólido amorfo que possui apenas ordem de curto alcance. Indo do cristal até ao líquido isotrópico, o cristal perde a sua ordem e ganha mobilidade conformacional até à temperatura de fusão¹⁹.

A Figura 1.2 mostra a relação entre o vidro, o sólido cristalino e o fundido. Alguns cristais conseguem manter alguma ordem orientacional mas possuem desordem translacional e conformacional. Estes são designados como cristais “desordenados posicionalmente” ou líquidos “ordenados orientacionalmente” sendo mais conhecidos como cristais líquidos. O nome “cristal líquido” foi dado devido a este material ter um fluxo semelhante ao líquido²⁰.

Um cristal plástico é uma mesofase que apresenta desordem orientacional e também pode apresentar desordem conformacional, mas possui ordem translacional. Estes materiais são conhecidos como cristais plásticos, devido à facilidade de deformação²¹. Muitos dos sistemas que dão origem a cristais plásticos são constituídos por moléculas globulares e por moléculas pseudo-esféricas²⁰⁻²³. Há, no entanto, uma grande diversidade de compostos que apresentam a mesofase de cristal plástico. São exemplos o adamantano e derivados²⁴⁻³¹, compostos *t*-butílicos³²⁻³⁴,

1. Introdução

álcoois³⁵⁻³⁹, ciclocetonas^{40,41}, compostos de fósforo⁴²⁻⁴⁴, compostos azotados^{36,45-47}, compostos clorados^{23,34,48,49}, derivados do benzeno⁵⁰, compostos que contêm o ião metilamônio ($[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$)⁵¹, compostos que contêm o ião *N*-metil-*N*-alquil-pirrolidínio ($[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N-R}]^+$)⁴⁵.

Os cristais “conformacionalmente desordenados” são os mais semelhantes ao sólido cristalino mas possuem maior flexibilidade conformacional, ou seja, têm ordem translacional e orientacional no entanto possuem desordem conformacional¹⁷. Na Tabela 1.1 estão apresentadas, de forma simplificada, algumas características destas mesofases.

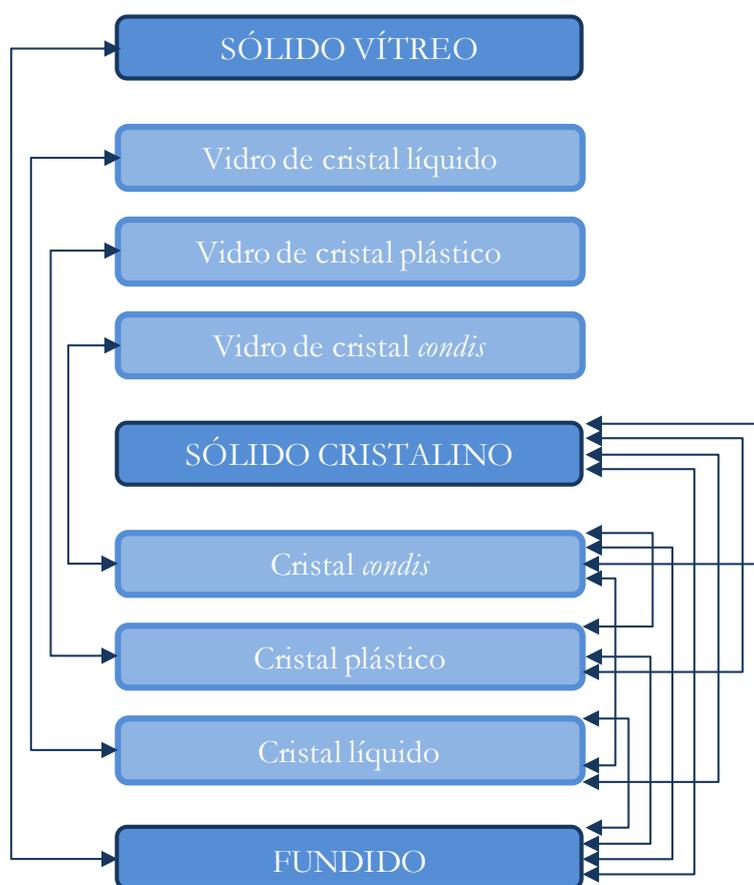


Figura 1.2. Diagrama de inter-relação de fases^{17,52}.

A formação destas mesofases está relacionada com a geometria das moléculas. Embora estas mesofases possuam um grau de ordem de longo alcance em comum com o sólido cristalino, também têm um certo grau de movimento não-vibracional em comum com o líquido. Assim, tal como o líquido, as mesofases podem mostrar uma transição vítrea. Portanto, além dos sólidos amorfos vulgares, existem também vidros desordenados posicionalmente (vidro de cristal líquido);

vidros desordenados orientacionalmente (vidros de cristal plástico); vidros desordenados conformacionalmente (vidros de cristal *condis*)¹⁷.

Tabela 1.1. Características das mesofases^{20,53}.

Propriedades	Cristal líquido	Cristal plástico	Cristal <i>condis</i>
Varição da entropia de fusão	2,5 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹ ²⁰	Inferior a 21 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹ ⁵³	Entre 7 e 12 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹ ⁵⁴
	Alguma ordem orientacional	Desordem orientacional	Ordem orientacional
Movimento molecular	Desordem conformacional	Desordem conformacional	Desordem conformacional
	Desordem posicional	Ordem posicional	Ordem posicional

1.3.1 A Mesofase de Cristal Plástico

A mesofase de cristal plástico é considerada como um estado que não é verdadeiramente líquido nem verdadeiramente sólido pois as moléculas possuem desordem orientacional, semelhante ao estado líquido, mas apresentam ordem posicional, como nos sólidos²⁰.

A mesofase de cristal plástico foi reconhecida, pela primeira vez, por Timmermans^{53,55}. Este cientista denominou as fases sólidas resultantes da transformação de fase de formas cristalinas caracterizadas por uma baixa variação de entropia de fusão (inferior a cerca de 21 J·K⁻¹·mol⁻¹) como mesofase de cristal plástico. No entanto, existem exceções a este critério. Por exemplo, o hexacloroetano (C₂Cl₆) e o hexafluoreto de enxofre (SF₆) apresentam uma variação de entropia de fusão ligeiramente mais elevada, 23 e 22,6 J·K⁻¹·mol⁻¹ respetivamente, e exibem igualmente fase de cristal plástico²¹. Timmermans definiu, para além do critério termodinâmico, um critério estrutural que estabelece que as moléculas globulares são propícias a formar cristal plástico. O metano (CH₄), o silano (H₄Si) e o tetracloreto de carbono (CCl₄) são exemplos de moléculas globulares que formam cristal plástico. No entanto, são conhecidas algumas moléculas globulares que não dão origem a este tipo de mesofase, o tetracloreto de silício (SiCl₄) é um exemplo. Isso pode acontecer devido às ligações de longo alcance produzirem um maior impedimento molecular e consequentemente impedir deslocamentos rotacionais^{20,21}.

Alguns investigadores designam este tipo de fase por “fase rotor sólido”, “estado cristalino rotacional” ou fase orientacionalmente desordenada (ODIC – *orientationally disordered crystal*) pois,

1. Introdução

para valores de temperatura superior à transição de fase as moléculas permanecem na sua posição na rede cristalina mas rodam à volta do seu centro de gravidade tomando novas orientações de equilíbrio⁵⁶⁻⁶⁰.

Mais recentemente, o valor da razão entre a variação de entropia de transição e a variação de entropia de fusão é também usado como parâmetro para previsão de formação de cristal plástico $((\Sigma\Delta_{\text{trs}}S) / \Delta_{\text{fus}}S \geq 1)$ ²⁶.

A variação da entropia de fusão desempenha um papel importante para a previsão de formação de fase de cristal plástico como também para a previsão de formação das outras mesofases, pois a desordem orientacional, posicional e conformacional contribuem para $\Delta_{\text{fus}}S$. Como já foi referido anteriormente, o cristal plástico, líquido e *condis* apresentam desordem orientacional, posicional e conformacional antes do processo de fusão. Assim, a entropia de fusão resulta de quatro contribuições^{19,24,26,61},

$$\Delta_{\text{fus}}S = \Delta S_{\text{pos}} + \Delta S_{\text{or}} + \Delta S_{\text{conf}} + \Delta S_{\text{v}} \quad (1)$$

onde ΔS_{pos} , ΔS_{or} e ΔS_{conf} correspondem à contribuição de desordem posicional, orientacional e conformacional, respetivamente. ΔS_{v} é a contribuição de mudança de volume, normalmente um valor muito baixo.

Através de regras empíricas é possível prever os parâmetros da equação 1. Pela regra de Richards⁶², quando a fusão envolve unicamente desordem posicional ($\Delta_{\text{fus}}S = \Delta S_{\text{pos}}$), o valor de $\Delta_{\text{fus}}S$ varia entre 7 e 14 J·K⁻¹·mol⁻¹. Esta regra é aplicada a cristais esféricos. Se a fusão envolver desordem orientacional e posicional ($\Delta_{\text{fus}}S = \Delta S_{\text{or}} + \Delta S_{\text{pos}}$) utiliza-se a regra de Walden⁶³. Neste caso, a contribuição de desordem do líquido é cerca de 30 a 60 J·K⁻¹·mol⁻¹. Assim, ΔS_{or} varia entre 15 e 45 J·K⁻¹·mol⁻¹. Enquanto que ΔS_{or} e ΔS_{pos} são contribuições independentes das dimensões moleculares, ΔS_{conf} depende do número de ligações moleculares que contribuem para a desordem conformacional. Assim, a contribuição de desordem conformacional depende das dimensões moleculares e varia entre 7 e 12 J·K⁻¹·mol⁻¹. Os compostos que não apresentam qualquer tipo de mesofase possuem entropia de fusão entre 40 e 60 J·K⁻¹·mol⁻¹^{24,26,54,61,64,65}.

O baixo valor de entropia de fusão desta fase, isto é da transição da fase de cristal plástico para a fase líquida, indica que neste processo as moléculas ganham apenas liberdade posicional. A liberdade orientacional é adquirida na transição de sólido cristalino para cristal plástico.

Outro parâmetro que pode prever a formação desta mesofase é a asfericidade⁶⁶. Este parâmetro é obtido através da superfície de Hirshfeld e define se o composto é esférico ou não. O valor da asfericidade varia entre zero e um. Assim, para compostos esféricos a asfericidade toma um valor

próximo de zero enquanto que para compostos em forma de disco (não esféricos) a asfericidade é igual a um⁶⁷.

1.4 Objetivo

Para além do interesse no estudo da mesofase de cristal plástico, do ponto de vista da investigação fundamental, esta mesofase tem encontrado aplicações principalmente no armazenamento de energia térmica, tal como células de combustível, baterias e células fotovoltaicas^{45,68-71}. Os derivados de ciclo-hexano também demonstram propriedades interessantes, não só a nível fundamental⁷²⁻⁷⁹ como também ao nível da sua aplicação nas indústrias químicas^{80,81} e farmacêuticas⁸²⁻⁸⁹.

No grupo de investigação onde o trabalho agora apresentado foi desenvolvido foram estudados derivados di-hidroxiados do ciclo-hexano, nomeadamente os isómeros substituídos nas posições 1,2 e 1,4. Para os isómeros *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol e *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol foram identificadas mesofases de cristal plástico, para além de outras formas polimórficas^{66,76,77}. Nos isómeros *trans*-1,2 e *trans*-1,4 foram observadas formas polimórficas mas nenhuma com características de mesofase⁷⁶⁻⁷⁸.

É de realçar que nos isómeros *cis*-1,2 e *cis*-1,4 um dos grupos hidroxilo encontra-se em posição equatorial e o outro na posição axial enquanto que os isómeros *trans*-1,2 e *trans*-1,4 possuem ambos os grupos hidroxilo ou na posição axial ou na posição equatorial, sendo naturalmente de esperar que a posição bi-equatorial dê origem a confórmeros mais estáveis. As estruturas moleculares destes isómeros encontram-se ilustradas na Figura 1.3.

Para o isómero *trans*-1,2 existe uma estrutura cristalina resolvida constituída por moléculas bi-equatoriais⁹⁰. Relativamente ao *trans*-1,4 nas duas estruturas cristalinas resolvidas coexistem confórmeros bi-axiais e bi-equatoriais^{78,91}.

Relativamente aos derivados dimetilados de ciclo-hexano observou-se mesofase de cristal plástico para o 1,1-dimetilciclo-hexano e *cis*-1,2-dimetilciclo-hexano, no entanto esta fase não foi encontrada nos isómeros *trans*-1,2, *cis*-1,3, *trans*-1,3, *cis*-1,4 e *trans*-1,4. Os dados termodinâmicos registados para os compostos aqui referidos e para outros derivados do ciclo-hexano encontram-se na Tabela 1.2.

Apesar de existirem alguns parâmetros que permitem prever a formação de fase de cristal plástico, como é o caso do valor da entropia de fusão, não é ainda possível encontrar correlação entre a substituição molecular e a capacidade de formação de fases de cristal plástico.

Com o objetivo de obter mais informações sobre o efeito da posição, da polaridade e do tamanho do grupo substituinte em derivados dissubstituídos de ciclo-hexano foram estudados neste trabalho os seguintes pares de isómeros: *cis* e *trans* de 1,3-ciclo-hexanodiol, *cis* e *trans* de 2-metilciclo-

1. Introdução

hexanol; *cis* e *trans* de 4-metilciclo-hexanol e *cis* e *trans* de 1,4-dimetilciclo-hexano, cujas estruturas moleculares se encontram representadas na Figura 1.3.

O interesse no estudo do estado sólido do 1,3-ciclo-hexanodiol surge uma vez que vem complementar os dados já existentes para os isómeros 1,2 e 1,4. O isómero 1,3 tem uma importância acrescida uma vez que ao contrário dos isómeros 1,2 e 1,4 é no *trans*-1,3 que encontramos um dos grupos hidroxilo em posição equatorial e o outro na posição axial. No *cis*-1,3 ambos os grupos hidroxilo ou estão na posição axial ou na posição equatorial.

Relativamente aos isómeros de metilciclo-hexanol e dimetilciclo-hexano pretende-se averiguar o efeito que a substituição de um ou de dois grupos OH por grupos CH₃ tem na capacidade de formação de fases de cristal plástico.

Dentre os compostos seleccionados para estudar apenas para os isómeros do 1,4-dimetilciclo-hexano se encontraram dados na literatura, publicados em 1949⁷⁵, relativos ao comportamento térmico. Como ambos os isómeros se encontram comercializáveis com um grau de pureza elevado optou-se por efetuar também neste projeto o seu estudo.

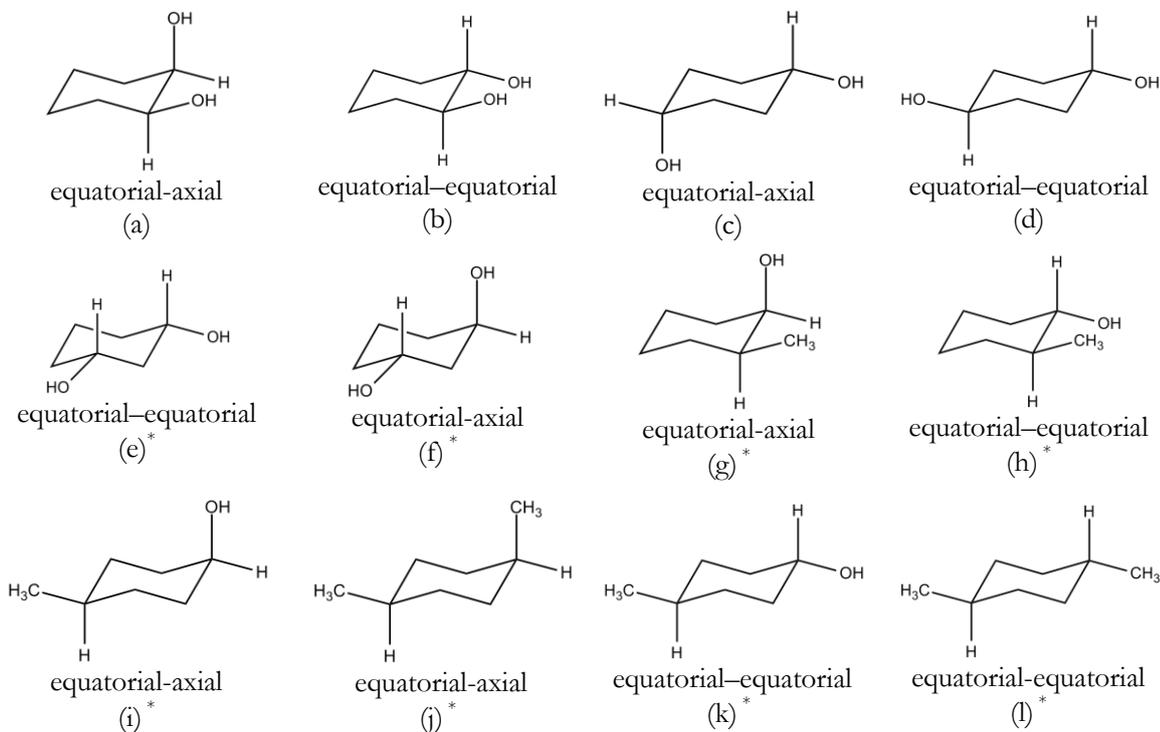


Figura 1.3. Estruturas moleculares de alguns derivados dissustituídos de ciclo-hexano: (a) *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol; (b) *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol; (c) *cis*-1,4-ciclo-hexanodiol; (d) *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol; (e) *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol; (f) *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol; (g) *cis*-2-metilciclo-hexanol; (h) *trans*-2-metilciclo-hexanol; (i) *cis*-4-metilciclo-hexanol; (j) *trans*-4-metilciclo-hexanol; (k) *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano; (l) *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano (*estudados neste trabalho).

Tabela 1.2. Valores de temperatura de transições de fase e variação da entropia de fusão e/ou transição para alguns derivados do ciclo-hexano.

Composto	Fase de		$T_{\text{trs}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{trs}}S / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}S / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
	Cristal	Plástico				
<i>cis</i> -1,2-Ciclo-hexanodiol ⁷⁶	Sim		87,1	98,3	55,2	8,9
<i>trans</i> -1,2-Ciclo-hexanodiol ⁷⁶	Não		-	99,15	-	49,7
<i>cis</i> -1,4-Ciclo-hexanodiol ⁶⁶	Sim		101,1	108,5	37,7	5,1
<i>trans</i> -1,4-Ciclo-hexanodiol ⁷⁸	Não		78,7	141,3	4,3	51,9
1,1-Dimetilciclo-hexano ²³	Sim		-120,0	-33,3	39,1	8,4
<i>cis</i> -1,2-Dimetilciclo-hexano ⁹²	Sim		-100,6	-49,9	47,9	7,4
<i>trans</i> -1,2-Dimetilciclo-hexano ⁷⁵	Não		-	-88,2	-	56,7
<i>cis</i> -1,3-Dimetilciclo-hexano ⁷⁵	Não		-	-75,6	-	54,8
<i>trans</i> -1,3-Dimetilciclo-hexano ⁷⁵	Não		-	-90,1	-	53,9
<i>cis</i> -1,4-Dimetilciclo-hexano ⁷⁵	Não		-	-87,4	-	50,1
<i>trans</i> -1,4-Dimetilciclo-hexano ⁷⁵	Não		-	-36,9	-	52,2
Ciclo-hexano ²³	Sim		-87,1	3,5	36,2	9,6
Ciclo-hexanol ⁹³	Sim		-7,6	25,9	33,3	6,0
Ciclo-hexanona ⁷⁴	Sim		-52,3	-27,9	39,2	5,4
Ciclo-hexanotiol ²³	Não		-	-83,5	-	52,7
Ciclo-hexilamina ²³	Não		-	-17,8	-	58,4
Acetato de ciclo-hexilo ²³	Não		-51,3	-48,5	23,6	35,6
Metilciclo-hexano ²³	Não		-	-126,6	-	46,1
Etilciclo-hexano ²³	Não		-	-111,32	-	51,5
Propilciclo-hexano ²³	Não		-	-94,9	-	58,2
Clorociclo-hexano ⁴⁸			-153,2		0,4	
	Sim		-52,8	-43,8	36,3	8,9
Bromociclo-hexano ²³	Não		-	-56,3	-	49,8
1-Metilciclo-hexanol ⁴⁹	Não		-	26,3	-	47,8
1-Cloro-1-metilciclo-hexano ⁴⁹	Sim		-58,8	-38,6	43,8	7,0
1,1-Diclorociclo-hexano ²³	Sim		-48,2	-36,6	40,7	6,2

Capítulo 2

Materiais e Métodos Utilizados

2 Materiais e Métodos utilizados

2.1 Materiais

Os compostos usados na realização do trabalho experimental apresentavam todos grau de pureza elevado. Na Tabela 2.1, apresenta-se um resumo de algumas características de cada composto.

Foram realizadas experiências de cristalização em solventes para o *trans*-1,3 e *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol, com o objetivo de explorar novas formas sólidas e/ou monocristais. Na Tabela 2.2 apresenta-se uma compilação dos solventes utilizados, com a indicação da respetiva origem e grau de pureza.

Os compostos líquidos à temperatura ambiente foram colocados num exsiccador com pentóxido de fósforo antes de iniciar o estudo térmico.

Tabela 2.1. Registo da empresa, do estado físico à temperatura ambiente, da massa molecular e da pureza dos compostos estudados.

Compostos	Empresa	Estado físico à $T_{amb} / ^\circ\text{C}$	Massa Molecular / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pureza / %
<i>trans</i> -1,3-Ciclo-hexanodiol (mistura de enantiómeros)	TCI	Sólido	116,16	> 99,7
<i>cis</i> -1,3-Ciclo-hexanodiol	TCI	Sólido	116,16	> 99,6
<i>cis</i> -2-Metilciclo-hexanol	Aldrich	Líquido	114,19	98
<i>trans</i> -2-Metilciclo-hexanol (mistura de enantiómeros)	Aldrich	Líquido	114,19	99
<i>cis</i> -4-Metilciclo-hexanol	TCI	Líquido	114,19	>98
<i>trans</i> -4-Metilciclo-hexanol	TCI	Líquido	114,19	>98
<i>cis</i> -1,4-Dimetilciclo-hexano	TCI	Líquido	112,21	≥98
<i>trans</i> -1,4-Dimetilciclo-hexano	Aldrich	Líquido	112,21	≥98

2. Materiais e Métodos utilizados

Tabela 2.2. Origem e grau de pureza dos solventes utilizados.

Solvente	Origem	Pureza / %
Acetato de etilo	Merck	> 99,0
Acetona	Lab-Scan	99,5
Ciclo-hexano	Lab-Scan	99,0
1,4-Dioxano	Lab-Scan	99,8
Etanol	Fisher Chemical	95,0
Éter etílico	José M. Vaz Pereira, Lda	Puro
Metanol	Fluka	≥ 99,0
Tetra-hidrofurano	Panreac	99,5

2.2 Métodos utilizados

Para os isômeros do 1,3-ciclo-hexanodiol, foram realizadas cristalizações em solventes com o objetivo de gerar novas formas sólidas e /ou monocristal, no entanto obteve-se em todos os casos a mesma forma sólida. A cristalização em solventes consiste em dissolver uma determinada quantidade de composto no solvente. As amostras foram filtradas, colocadas em caixas de *Petri* e deixadas tapadas, à temperatura ambiente ou no frigorífico a $T \sim 4$ °C, até o solvente evaporar.

Uma vez que a quantidade dos compostos líquidos disponível para análise é inferior a 1 mL não foi possível recorrer a métodos de purificação.

Foram usados, também, vários métodos analíticos de forma a identificar e caracterizar as diferentes fases obtidas: calorimetria diferencial de varrimento (DSC), termomicroscopia com luz polarizada (PLTM), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), difração de raios-X de monocristal (SCXRD) e de pó (XRPD).

2.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é um método de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associada a transições de fase nos materiais em função da temperatura. Este método permite adquirir valores de propriedades termodinâmicos com elevado grau de precisão e exatidão, tais como variações de capacidade calorífica e de entalpia que se observa numa dada transformação entre a substância em estudo e a referência, quando submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, bem como a temperatura a que ocorre essa transformação.

As medidas obtidas através desta técnica fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas de uma determinada amostra.

A calorimetria diferencial de varrimento pode ser classificada em dois tipos: DSC de fluxo de calor e DSC de potência compensada. Este último foi o calorímetro usado ao longo deste trabalho. No DSC de potência compensada, os sistemas de aquecimento da amostra em estudo e da referência são independentes. Os fornos onde são colocadas a amostra e a referência são aquecidos por resistências de aquecimento e têm sensores de platina que medem a temperatura, em compartimentos separados, de modo a manter condições isotérmicas (Figura 2.1), ou seja, é fornecida energia de forma a manter a amostra à temperatura programada e garantir que a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é nula. A diferença de potência fornecida em ambos os fornos (dQ/dt), geralmente em mili-watts, necessária para alcançar esta condição é registrada na ordenada em função da temperatura programada.

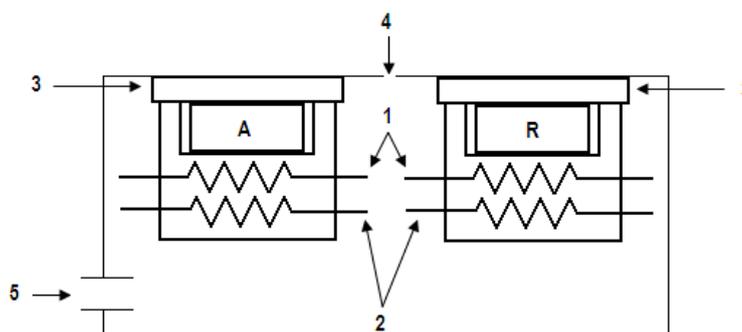


Figura 2.1. Sistema de medição do sinal de DSC de potência compensada: (A) Amostra; (R) Material de referência; (1) Sensores de platina; (2) Fontes de calor; (3) Tampas; (4) Entrada de gás purga; (5) Entrada do líquido de arrefecimento⁹⁴.

Antes da realização da experiência é importante calibrar os parâmetros do aparelho, a calibração da entalpia e da temperatura. Para isso, são usadas substâncias para as quais o valor de entalpia de transição e de temperatura estejam bem definidos⁹⁴⁻⁹⁶.

Condições experimentais:

No estudo dos compostos líquidos por DSC foi utilizado o calorímetro de potência compensada, Perkin-Elmer modelo Pyris 1, equipado com um reservatório de azoto líquido (Figura 2.2). Como gás purga, foi utilizado hélio, com fluxo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2. Materiais e Métodos utilizados



Figura 2.2. Fotografia do calorímetro diferencial de varrimento equipado com um reservatório de azoto líquido (DSC Pyris 1).

No estudo dos compostos sólidos, foi utilizado o calorímetro Perkin-Elmer DSC 7, equipado com um banho de refrigeração ajustado a $-7,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo o fluido de refrigeração uma mistura de etilenoglicol-água (1:1), como se pode ver na Figura 2.3. O azoto, N50, foi utilizado como gás purga com fluxo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Figura 2.3. Fotografia do calorímetro diferencial de varrimento equipado com um banho de refrigeração (DSC 7).

Todas as amostras foram preparadas em cápsulas de alumínio, hermeticamente fechadas, de $30\text{ }\mu\text{L}$. Utilizou-se como célula de referência, uma cápsula idêntica vazia.

A calibração de entalpia e de temperatura foi realizada com padrões certificados de elevada pureza. Na Tabela 2.3 encontram-se os parâmetros termodinâmicos usados para a calibração da temperatura e da entalpia do DSC e algumas características dos calibrantes.

Tabela 2.3. Valores de temperatura e entalpia de transição de fase e de fusão dos padrões certificados usados.

	Índio	Bifenilo	Ciclo-pentano	Ciclo-hexano
Fornecedor	Perkin-Elmer (99,99 %)	LGC 2610	Aldrich	Aldrich
$T_{\text{trs}} / ^\circ\text{C}$	-	-	-135,09	-86,9
$\Delta_{\text{trs}}H / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	-	-	4,9	79,8
$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$	156,6	68,93	-93,43	6,66
$\Delta_{\text{fus}}H / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	28,5	120,4	8,6	31,5

A maioria dos aquecimentos/arrefecimentos foram realizados com velocidade de varrimento de $|10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$, sendo alguns realizados com velocidades 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 versão 3.5.

2.2.2 Termomicroscopia com luz polarizada

A termomicroscopia com luz polarizada (PLTM) é usada para complementar a técnica de DSC, uma vez que é possível observar visualmente as transformações que ocorrem na gama de temperatura de interesse. O equipamento permite fazer observações com temperatura controlada, entre $-170 \text{ }^\circ\text{C}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Este método é muito útil, pois permite-nos obter um vasto leque de informações de cariz estrutural, tais como a distinção entre meios anisotrópicos e isotrópicos, estados físicos da matéria e tipos de transformação de fase.

Com base no comportamento ótico, é usual dividir as substâncias em dois grandes grupos: substâncias isotrópicas e substâncias anisotrópicas. Assim, as substâncias isotrópicas são aquelas que possuem o mesmo índice de refração em todas as direções de propagação da luz na rede cristalina (não apresentam cor quando sujeitos a luz polarizada). Este grupo é constituído por sólidos amorfos e pelos sólidos cristalinos com arranjo reticular cúbico. Por outro lado, nas substâncias anisotrópicas, o índice de refração varia com a direção de propagação de luz na rede cristalina (apresentam cor quando sujeitos a luz polarizada)^{94,96}.

2. Materiais e Métodos utilizados

Condições experimentais:

Os estudos de PLTM foram realizados no equipamento representado na Figura 2.4., adquirido da empresa Leica. Este aparelho é constituído por uma placa de aquecimento/arrefecimento Linkam DSC-600, onde foi colocada uma célula de vidro contendo a amostra e sendo esta coberta por uma tampa. A placa de aquecimento/arrefecimento está ligada a um computador através da interface CI94 que, por sua vez, está ligada ao sistema de arrefecimento por azoto líquido, LNP94/2.

Para observar as transformações obtidas ao longo da variação de temperatura foi usada uma câmara de vídeo Sony CCD-IRIS/RGB, que está acoplada ao microscópio com luz polarizada, e um monitor Sony HR Triniton.

Na análise dos dados obtidos, utilizou-se o *software* da Linkam Systems. As imagens foram obtidas, com uma amplificação de 200x, através da combinação de luz polarizada e compensadores de onda, o que confere à imagem de fundo uma cor única e não negra. Antes de iniciar a análise térmica, é conveniente que o campo de visão do microscópio seja colocado de modo que possamos identificar uma fronteira entre uma zona com composto e uma zona vazia dentro da célula, pois, facilita a identificação das transições de fases quando estas ocorrem, observando os contornos do composto.

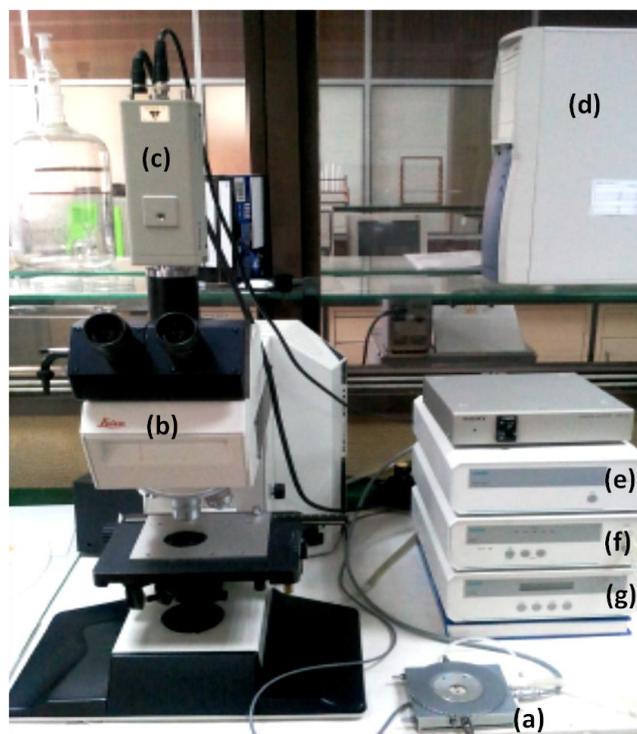


Figura 2.4. Fotografia do equipamento usado nos estudos por termomicroscopia: (a) Placa de aquecimento/arrefecimento; (b) Microscópio; (c) Câmara de vídeo; (d) Computador; (e) Interface gráfica; (f) Sistema de controlo da refrigeração; (g) Interface de computador.

2.2.3 Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica útil na caracterização de compostos químicos, particularmente compostos orgânicos, sendo usada para identificar os grupos funcionais presentes.

As diferentes ligações químicas vibram com uma frequência característica. Assim, quando uma molécula é exposta a radiação eletromagnética na região do infravermelho, pode ocorrer absorção dessa radiação a frequências que são características da molécula, desde que ocorra variação no momento dipolar quando ocorre a vibração. Assim, cada composto possui um espectro de absorção único, funcionando como uma “impressão digital”^{97,98}. Quando um composto é estudado utilizando a radiação infravermelha, obtém-se um espectro da absorvância em função do número de onda, que indica a ocorrência ou não de absorção.

Neste trabalho, o uso da espectroscopia de infravermelho foi valiosa uma vez que os compostos têm a capacidade de formar ligações de hidrogénio D-H...A (D e A são átomo dador e aceitador, respetivamente) podendo originar diferentes formas polimórficas com diferenças na rede de ligações de hidrogénio, as quais são muito sensíveis à absorção de radiação nesta gama de número de onda^{99,100}.

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é complementada muitas vezes com o ATR (*Attenuated Total Reflectance*) para uma análise superficial dos compostos químicos, sendo de grande utilidade em estudos de polimorfismo pois evita a moagem da amostra, uma vez que esta pode alterar a forma polimórfica de partida⁹⁵.

Condições experimentais:

A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada com auxílio de um espectrómetro com transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet 380 com uma resolução de 1 cm⁻¹. Nesta base foi montado um dispositivo Smart Orbit Diamond ATR da Thermo Scientific Nicolet. Este equipamento possui um cristal de diamante que permite uma gama espectral de 10000 até 200 cm⁻¹. A área ativa onde se coloca a amostra é cerca de 13 mm².

O procedimento experimental consiste em colocar uma pequena porção de composto na área ativa do ATR e de seguida baixa-se a torre da prensa para selar o composto. Os espectros são adquiridos com 64 scans e a aquisição de dados é realizada com o *software* EZ OMNIC 6.1a. Os dados obtidos foram registados na gama espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ à temperatura ambiente.

2.2.4 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. É uma técnica que revela informação detalhada acerca da composição química e da estrutura cristalográfica de materiais e compostos naturais ou sintetizados e não é destrutiva.

A difração de raios-X consiste na incidência de um feixe monocromático, na gama de raios-X, na amostra em estudo. A interação do feixe com a amostra provoca a formação de vários feixes difratados caracterizados pela Lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde n é a ordem de reflexão, λ o comprimento de onda dos raios-X incidentes, d o espaço interplanar do cristal e θ o ângulo de incidência dos raios-X. Resolvendo a equação, o comprimento de onda dos raios-X incidente é conhecido, esta dá-nos o espaço (d) entre os planos da rede de átomos do cristal que produzem interferência construtiva. Num cristal, cuja estrutura é desconhecida, é de esperar a existência de vários planos de átomos na sua estrutura; assim, o conjunto de reflexões de todos os planos pode ser usado para identificar um cristal desconhecido⁹⁵.

Existem dois tipos de difração de raios-X: difração de raios-X de monocristal e de pó. O primeiro é utilizado para esclarecer a estrutura de materiais cristalinos, desde que se obtenha um monocristal¹⁰¹. O segundo é usado para caracterizar a estrutura cristalográfica, tamanho das partículas e a orientação preferencial em amostras sólidas policristalinas (pó). Este é o método de análise mais usado para a caracterização de materiais cristalinos desconhecidos¹⁰². Neste trabalho foram usados ambos os métodos.

Condições experimentais:

Os estudos por difração de raios-X foram realizados no Centro de Física da Universidade de Coimbra (CFisUC), localizado no Departamento de Física.

Os compostos sólidos foram triturados num almofariz de ágata e o pó resultante foi introduzido num capilar de vidro. Para os compostos líquidos, a amostra foi introduzida diretamente no capilar. O capilar foi montado no difratómetro de pó ENRAF-NONIUS, equipado com um detetor CPS1120 INEL. Utilizou-se radiação Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$). Como calibrante externo utilizou-se sulfato de alumínio e potássio dodeca-hidratado. A amostra foi aquecida/arrefecida por um fluxo de azoto quente/frio (Oxford Cryosystems, series 600, com uma velocidade de varrimento de aproximadamente $|6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$).

2.2.5 Superfícies de Hirshfeld

A superfície de Hirshfeld permite visualizar o espaço ocupado por uma molécula num cristal e obter informações sobre as moléculas vizinhas e, portanto, as interações entre elas¹⁰³. Desde 1997, a superfície de Hirshfeld tem vindo a ser utilizada como uma ferramenta complementar na caracterização de estruturas¹⁰⁴.

Para originar as superfícies de Hirshfeld foi necessário utilizar um *software* adequado, o *CrystalExplorer*, e os CIFs dos respetivos compostos. Este *software* é usado para estudar as interações intermoleculares; polimorfismo; efeitos da pressão e da temperatura sobre as estruturas cristalinas, entre outras⁶⁷.

A partir das superfícies de Hirshfeld obtém-se vários parâmetros. Neste trabalho, foram usados os parâmetros da asfericidade (Ω) e da globularidade (G). O primeiro parâmetro define se o composto é esférico ou não. Deste modo, para compostos esféricos $\Omega \sim 0$ e para compostos não esféricos $\Omega \sim 1$. Quando a molécula apresenta uma forma alongada (como um tubo) $\Omega \sim 0,25$ ⁶⁷. Relativamente ao segundo parâmetro, a globularidade, esta calcula a diferença entre a área da superfície de Hirshfeld e o seu volume.

Para gerar a superfície, foi usado o parâmetro d_{norm} . Este parâmetro calcula a distância entre a superfície e o átomo interior mais próximo (d_i) e a distância entre a superfície e o átomo exterior mais próximo (d_e), Figura 2.5. Ao gerar a superfície através do parâmetro d_{norm} , obtém-se uma superfície que varia em três cores: azul, branco e vermelho. Essas cores demonstram os contactos intermoleculares. A zona a azul representa os contactos intermoleculares mais afastados, ao contrário do vermelho que representa os contactos mais próximos¹⁰⁵ (Figura 2.6.).

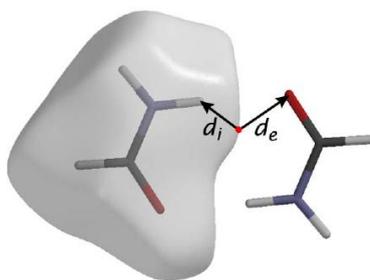


Figura 2.5. Ilustração das distâncias d_i e d_e ¹⁰⁶.

2. Materiais e Métodos utilizados

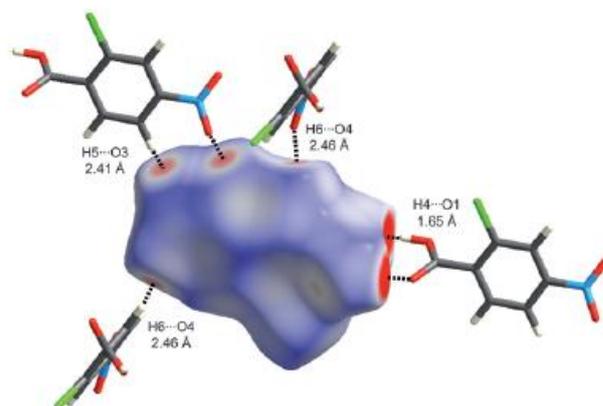


Figura 2.6. Superfície de Hirshfeld do ácido 2-cloro-4-nitrobenzóico com o parâmetro d_{norm} ⁶⁷.

A superfície de Hirshfeld é um modelo a três dimensões e muitas vezes existe a dificuldade de não conseguir visualizar corretamente esta superfície. Para isso, existem as parcelas de impressão digital a duas dimensões, derivadas das superfícies de Hirshfeld. Este modelo permite resumir a informação contida na estrutura cristalina da molécula num único gráfico, d_e em função de d_i (Figura 2.7.). Cada ponto no gráfico representa um par $(d_e; d_i)$, sendo a cor de cada ponto dependente da quantidade de pontos na superfície de Hirshfeld que se encontram naquele determinado par: azul/verde (poucos pontos); amarelo/laranja (intermédio) e vermelho (muitos pontos)¹⁰⁶.

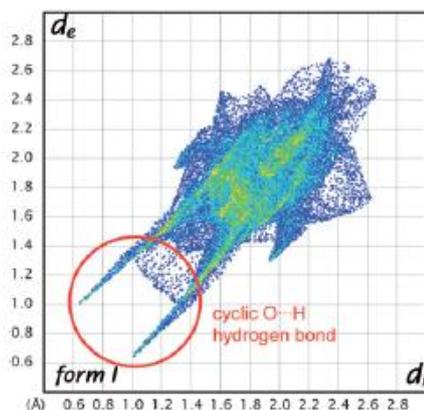


Figura 2.7. Impressão digital do ácido 2-cloro-4-nitrobenzóico⁶⁷.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3 Resultados e Discussão

3.1 Isómeros de 1,3-Ciclo-hexanodiol

3.1.1 *trans*-1,3-Ciclo-hexanodiol

↪ Estudo do comportamento térmico por DSC e PLTM

O estudo do composto *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol foi iniciado no âmbito do estágio curricular do 1º ano de Mestrado em Química, que resultou num relatório científico “Estudo do isómero *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol no estado sólido”¹⁰⁷. Uma vez que este Projeto Científico é uma continuação do trabalho iniciado no 1º ano de Mestrado, apresenta-se um resumo dos resultados obtidos no estudo deste composto, bem como novos dados entretanto adquiridos.

Na Figura 3.1, encontram-se ilustradas curvas de DSC obtidas para o composto purificado por sublimação o qual foi submetido a diferentes tratamentos térmicos. As curvas (a), (b), (c) e (d) correspondem à amostra obtida por sublimação seguida de um arrefecimento brusco num banho a -25 °C (amostra A). As curvas (e), (f), (g) e (h) correspondem à amostra obtida diretamente por sublimação, composto com aspeto pastoso (amostra B). As amostras A e B foram submetidas a ciclos de aquecimento/arrefecimento na gama de temperatura entre 30 °C e 130 °C, com velocidade de varrimento de $|10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}|$ e $|2 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}|$ obtendo-se resultados idênticos.

Relativamente à amostra A, no primeiro aquecimento (curva a) registaram-se duas transformações endotérmicas. A primeira a $T_{\text{trs}} = (76 \pm 2) \text{ °C}$ com $\Delta_{\text{trs}}H = (17 \pm 3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{trs}}S = (48 \pm 2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. A segunda transformação é registada a $T_{\text{fus}} = (117,6 \pm 0,5) \text{ °C}$ com $\Delta_{\text{fus}}H = (3,4 \pm 0,1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus}}S = (8,7 \pm 0,2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. No processo de arrefecimento do fundido, até 30 °C, observa-se apenas uma transformação exotérmica a $T_{\text{trs}} = (115 \pm 2) \text{ °C}$ com $\Delta_{\text{trs}}H = (-3,1 \pm 0,3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{trs}}S = (-8,1 \pm 0,7) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (curva b). No segundo aquecimento (curva c), apenas se registou uma transformação endotérmica, $T_{\text{fus}} = (117,6 \pm 0,5) \text{ °C}$.

Em relação à amostra B, no primeiro aquecimento (curva e) observa-se apenas um pico endotérmico a $T_{\text{fus}} = (116 \pm 1) \text{ °C}$ com $\Delta_{\text{fus}}H = (3,3 \pm 0,2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus}}S = (8,4 \pm 0,6) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. No arrefecimento (curva f) observa-se uma transformação exotérmica a $T_{\text{trs}} = (112,8 \pm 0,1) \text{ °C}$ com $\Delta_{\text{trs}}H = (-3,3 \pm 0,1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{trs}}S = (-8,5 \pm 0,1) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. No segundo aquecimento e arrefecimento, curvas (g) e (h) respetivamente, ocorrem as mesmas transformações.

3. Resultados e Discussão

Da análise das curvas de DSC correspondentes à amostra A é possível concluir que existe uma fase intermédia entre a fase sólida estável a temperatura mais baixa, forma II ($T < 70$ °C) e o líquido, isto é, a forma II é convertida à temperatura de $T = 75,6$ °C, numa outra forma, forma I, a qual funde a $T = 117,6$ °C.

A análise por DSC do composto pastoso (amostra B) permite concluir que a sublimação do composto comercial dá origem à forma I, pois apenas se observa a fusão, com parâmetros termodinâmicos iguais à amostra A.

Por arrefecimento do fundido, para ambas as amostras, no intervalo de temperatura estudado observa-se a cristalização da forma I.

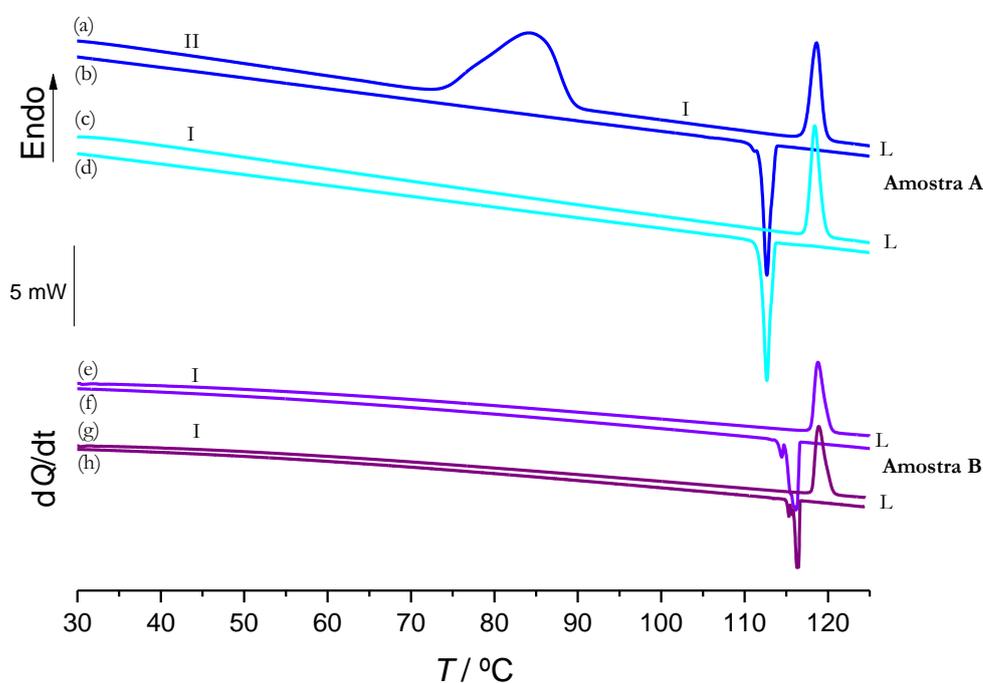


Figura 3.1. Curvas de DSC de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação a 70 °C: (A) Amostra arrefecida bruscamente a -25 °C; $m_A = 1,19$ mg; (B) Amostra obtida diretamente por sublimação; $m_B = 1,64$ mg; $\beta = |10$ °C·min⁻¹|.

O sólido obtido por sublimação e arrefecido bruscamente num banho a -25° C foi também analisado por DSC no intervalo de temperatura compreendido entre -160 °C e 125 °C, Figura 3.2. O comportamento térmico é semelhante ao registado na Figura 3.1, no entanto observa-se nestes ensaios uma transição vítrea a $T_g = -38,0$ °C. Como resultado do aquecimento da fase vítrea, observa-se a desvitrificação e a $T_{fus} = 115,7$ °C ocorre a fusão da forma I, com $\Delta_{fus}H = 3,7$ kJ·mol⁻¹ e $\Delta_{fus}S = 9,5$ J·K⁻¹·mol⁻¹.

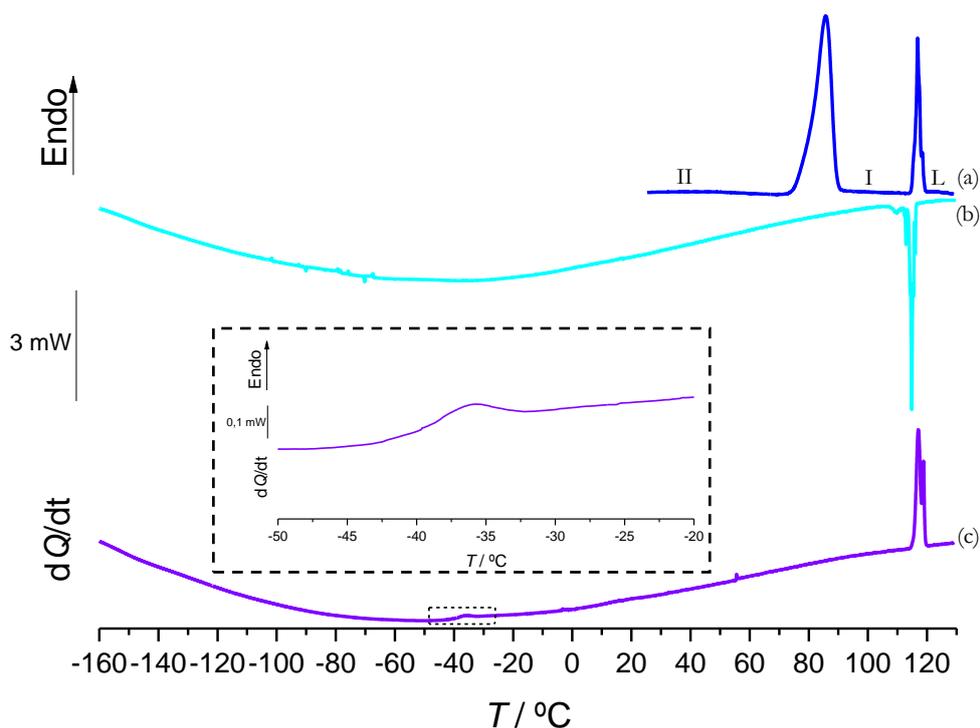


Figura 3.2. Curvas de DSC de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação e arrefecido bruscamente num banho a -25°C ; (a) primeiro aquecimento; (b) arrefecimento do fundido; (c) segundo aquecimento; $m = 1,38\text{ mg}$; $\beta = |10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

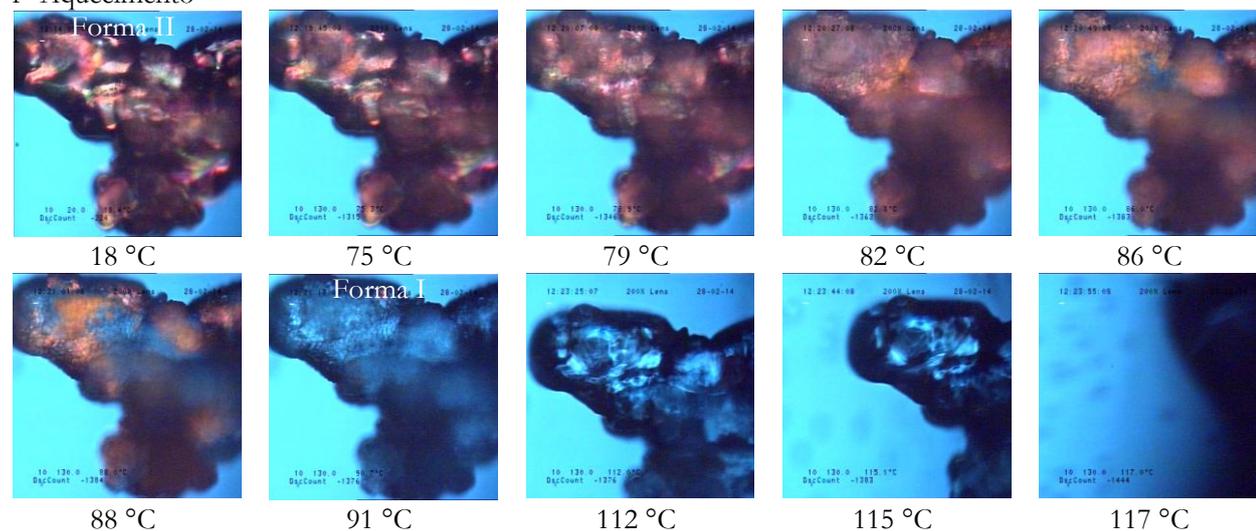
As imagens registadas durante a análise por termomicroscopia com luz polarizada encontram-se ilustradas na Figura 3.3. O sólido de partida, anisotrópico, forma II, transforma-se a $T \sim 88^{\circ}\text{C}$ numa forma isotrópica, forma I. Esta forma funde a $T \sim 117^{\circ}\text{C}$. No processo de arrefecimento do fundido regista-se a $T \sim 113^{\circ}\text{C}$ o aparecimento de uma forma isotrópica estruturada, forma I. Continuando o processo de arrefecimento, observou-se a $T \sim -96^{\circ}\text{C}$ a quebra do material contido na cápsula de vidro, o que indica ocorrência de vitrificação da forma I. No processo de aquecimento, observa-se a desvitrificação a $T \sim -35^{\circ}\text{C}$. A $T \sim 105^{\circ}\text{C}$, é possível observar a forma I a qual funde a $T \sim 115^{\circ}\text{C}$.

Da conjugação dos resultados obtidos por DSC e PLTM é possível concluir que a fase existente entre $T \sim 90^{\circ}\text{C}$ e $T \sim 115^{\circ}\text{C}$, forma I, é uma fase com características de cristal plástico. Esta conclusão resulta do facto da entropia de fusão desta forma ser baixa, $\Delta_{\text{fus}}S = 8,7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{trs}}S/\Delta_{\text{fus}}S = 5,5$ e da sua natureza isotrópica. A análise por difração de raios-X, que será apresentada posteriormente, corrobora esta conclusão.

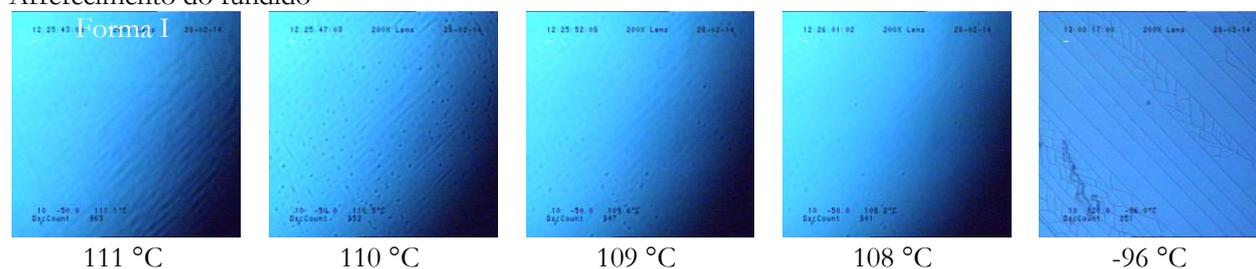
3. Resultados e Discussão

No processo de arrefecimento do fundido obtém-se a mesofase cristal plástica a $T \sim 113^\circ\text{C}$ a qual é estável até $T \sim -35^\circ\text{C}$. Ao atingir esta temperatura a mesofase de cristal plástico vitrifica resultando em vidro de cristal plástico (*glassy crystal*).

1º Aquecimento



Arrefecimento do fundido



2º Aquecimento

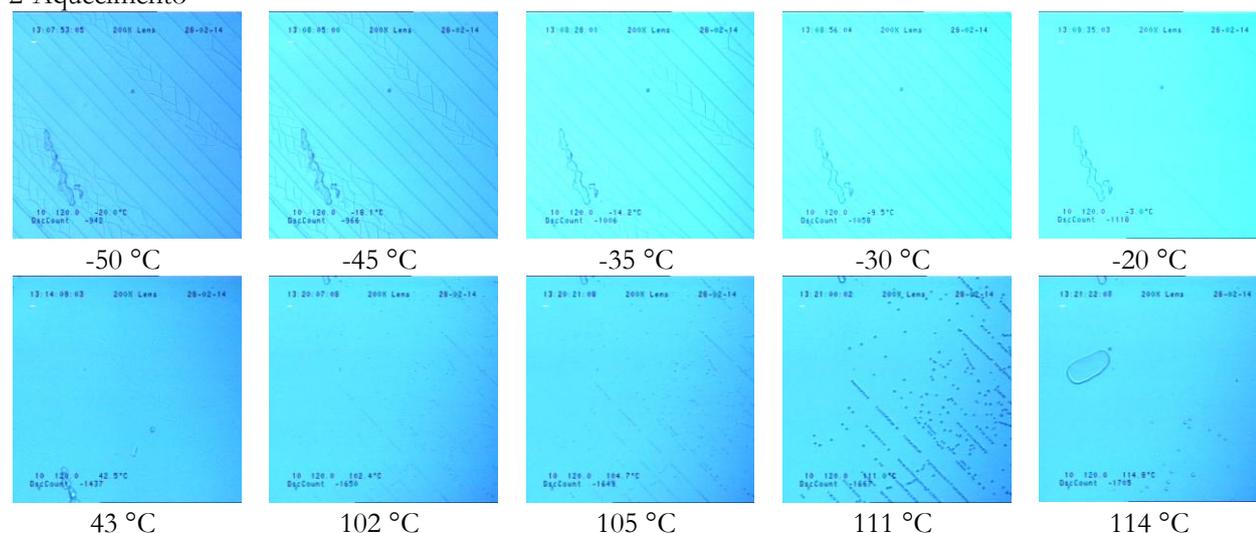


Figura 3.3. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação e submetido previamente a um arrefecimento brusco até -25°C ; ampliação 200x; $\beta = |10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

↳ Estudo por FTIR-ATR

Na Figura 3.4., estão apresentados os espectros de FTIR-ATR do composto obtido diretamente por sublimação (a), do composto sublimado e arrefecido bruscamente num banho a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) e do composto comercial (c).

Pela análise da figura observa-se que os espectros (b) e (c) são iguais o que permite concluir que o composto comercial e o sólido obtido por arrefecimento brusco da amostra sublimada correspondem à mesma forma polimórfica, forma II. O espectro (a), correspondente à forma I, apresenta diferenças consideráveis, principalmente na região correspondente à vibração de elongação O-H, na zona entre $3875 - 3125\text{ cm}^{-1}$; a cerca de 2900 cm^{-1} correspondente a vibração de elongação C-H; a 1450 cm^{-1} desaparece uma banda relativa à deformação da ligação H-C-H do ciclo-hexano. As diferenças entre o espectro (a) e os espectros (b) e (c) revelam a existência de uma rede de ligações de hidrogénio diferente da da forma II. Estas diferenças eram esperadas atendendo a que a forma I é uma fase de cristal plástico, naturalmente com uma rede cristalina diferente da da forma II.

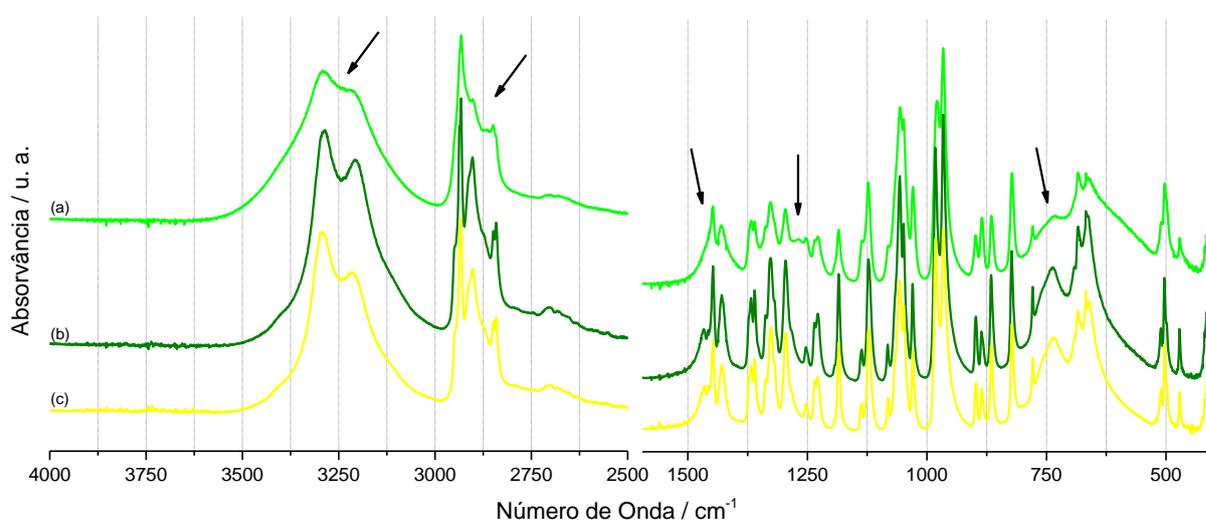


Figura 3.4. Espectros de infravermelho de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol: (a) composto obtido diretamente por sublimação a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (forma I); (b) composto sublimado a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e arrefecido bruscamente a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (forma II); (c) composto comercial (forma II).

↳ Estudo por Difração de Raios-X

Os cristais de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial foram analisados por difração de raios-X de monocristal. Na Figura 3.5 está ilustrada a célula unitária do polimorfo II com os respetivos parâmetros cristalográficos na Tabela 3.1.

3. Resultados e Discussão

O composto *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol cristaliza num grupo espacial centrossimétrico com apenas uma molécula independente por célula unitária. As moléculas assumem conformações em cadeira com pequenas distorções (distância C-C média 1.5134(1) Å e ângulo de torção médio 56.90(9) °). Os átomos de carbono ligados aos grupos OH constituem centros quirais do tipo R, mas existindo um centro de simetria na célula unitária, a configuração oposta também está presente na estrutura. Um dos grupos OH está na posição axial enquanto o outro está na posição equatorial. Estes grupos assumem as funções de doadores e aceitadores e estabelecem uma rede de ligações de hidrogénio entre as moléculas agrupando-as em camadas paralelas ao plano *ab*. Em cada camada existem os dois tipos de enantiómeros.

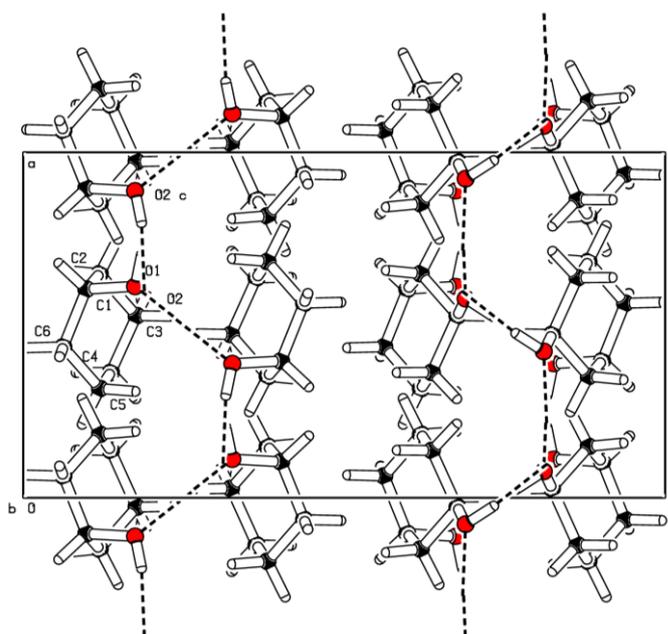


Figura 3.5. Célula unitária de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol (forma II). As ligações de hidrogénio estão representadas a tracejado.

Tabela 3.1. Parâmetros cristalográficos de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol, forma II.

Propriedades	Valores
Sistema cristalino	ortorrômbico
Grupo de simetria	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	8,4118(3)
<i>b</i> / Å	9,9682(3)
<i>c</i> / Å	15,4809(6)
Volume / Å ³	1298,08(8)
<i>Z</i>	8

O *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial foi ainda analisado por difração de raios-X de pó em ciclos de aquecimento/arrefecimento com velocidade de aproximadamente $|6\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

Na Figura 3.6 estão representados difratogramas de pó experimentais obtidos a várias temperaturas bem como o difratograma de pó simulado da forma II. O difratograma a $T = 20\text{ °C}$ corresponde ao composto comercial, forma II. O aquecimento (a) da forma II origina a $T = 95\text{ °C}$ um difratograma mais simples apresentando apenas dois picos ($2\theta \sim 17\text{ °}$ e $2\theta \sim 20\text{ °}$). Este difratograma é típico de mesofases de cristal plástico, consequência da elevada simetria e liberdade rotacional característica desta mesofase⁷⁷. A amostra foi aquecida até à fusão e no processo de arrefecimento do líquido obtiveram-se difratogramas que evidenciam a formação de uma fase de cristal plástico (b), a qual não experimenta transformação para uma fase mais ordenada, nestas condições.

Estes resultados estão de acordo com as conclusões obtidas a partir dos estudos efetuados por DSC e PLTM.

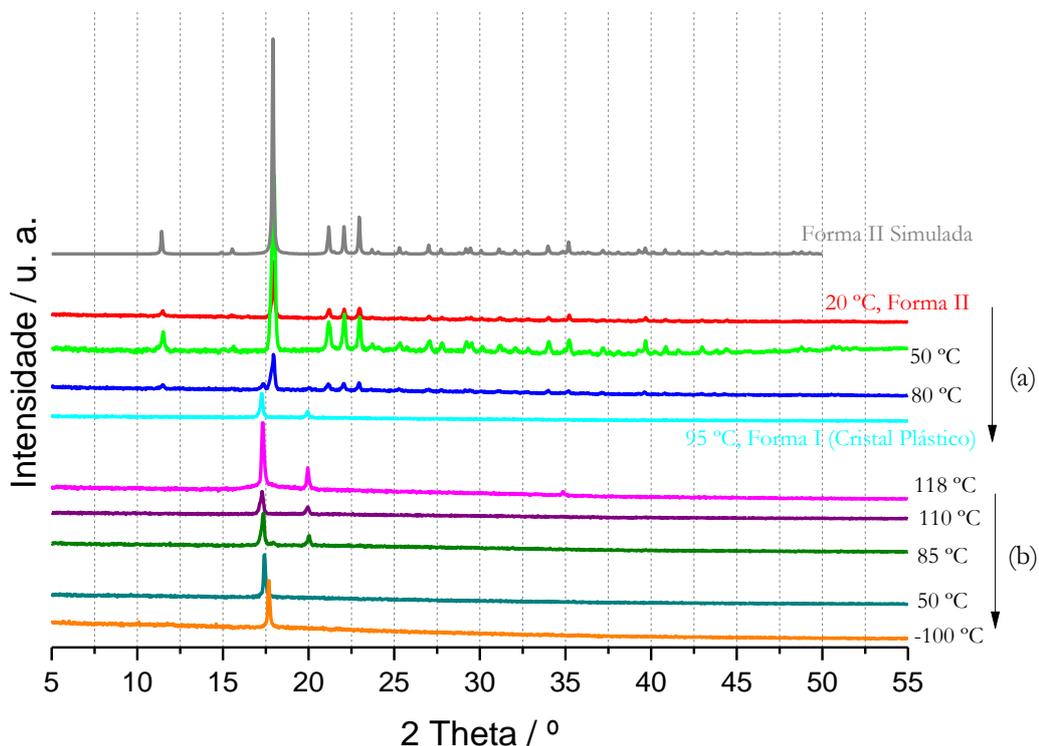


Figura 3.6. Difratogramas de raios-X de pó de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol a várias temperaturas num ciclo de aquecimento / arrefecimento: (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $\beta \sim |6\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

3.1.2 *cis*-1,3-Ciclo-hexanodiol

↳ Estudo do comportamento térmico por DSC e PLTM

O comportamento térmico de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol foi estudado por análise térmica, complementada por estudos de difração de raios-X e por espectroscopia de infravermelho. 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.

Uma amostra de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial foi analisada por DSC na gama de temperatura entre 25 °C e a fusão com velocidade de varrimento de 10 °C·min⁻¹. Verificou-se uma transformação a $T_{\text{fus}} = 80,5$ °C. O pico de fusão apresenta uma largura de base de ~15 °C (Anexos - Figura A2), o que é indicativo da presença de impurezas na amostra, por este motivo procedeu-se à purificação do composto.

O composto foi submetido a purificação através da técnica de sublimação ($T = 70$ °C; fluído de arrefecimento: água fria). Na Figura 3.7., encontram-se ilustradas as curvas de DSC típicas de aquecimento de duas amostras do composto sublimado, efetuadas a $\beta = 10$ °C·min⁻¹. É possível observar que existe uma diferença entre o primeiro e o segundo aquecimento.

Nas curvas (1a) e (2a), observa-se apenas uma transformação endotérmica que representa a fusão do composto (II-L) a $T_{\text{fus}} = (82 \pm 1)$ °C. Nas curvas (1b) e (2b), regista-se uma transição de fase endotérmica pouco energética antes da fusão. Verificou-se por DSC que esta transformação não é reversível, nas condições usadas (Anexos - Figura A3). Na Tabela 3.2. estão indicados os parâmetros termodinâmicos das duas transformações de fase.

As curvas de DSC correspondentes ao arrefecimento do fundido destas amostras apresentam complexidade variável e encontram-se ilustradas na Figura 3.8.

Foram ainda efetuados arrefecimentos parciais do fundido de forma a compreender a natureza das transformações exotérmicas observadas, Figura 3.9. Conclui-se que os picos exotérmicos registados até 35 °C correspondem a cristalização parcial do líquido na forma I. A forma II é obtida quando o arrefecimento atinge ~15 °C.

Para esclarecer a natureza das transformações de fase registadas por DSC, realizou-se a análise do *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol por termomicroscopia com luz polarizada. Um exemplo das imagens registadas durante a análise encontram-se ilustradas na Figura 3.10. No primeiro aquecimento, observa-se a $T \sim 80$ °C o processo de fusão, estando completo a $T \sim 85$ °C. Quando o fundido é arrefecido, à velocidade de -10 °C·min⁻¹, ocorre a cristalização a $T \sim 22$ °C. No segundo

aquecimento, é possível observar uma transição sólido-sólido com início a $T \sim 43$ °C, que corresponde à transformação endotérmica de baixa energia registrada por DSC. A $T \sim 82$ °C, observa-se o início da fusão a qual está completa a $T \sim 84$ °C.

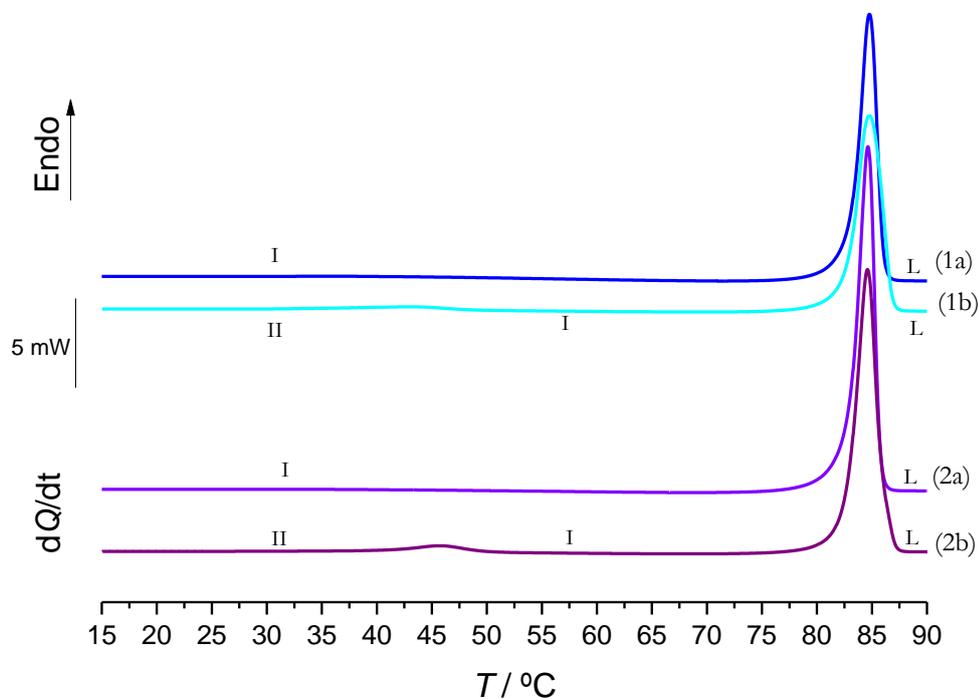


Figura 3.7. Curvas de DSC de duas amostras de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação: (a) 1º aquecimento e (b) 2º aquecimento; $m_1 = 1,47$ mg; $m_2 = 1,82$ mg; $\beta = 10$ °C·min⁻¹.

Tabela 3.2. Valores de temperatura, de entalpia e de entropia de transição de fase e de fusão observados no aquecimento de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol; $\beta = 10$ °C·min⁻¹; $n = 4$.

Amostra, n	$T_{II-I}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{fus}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{II-I}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1a	-	83,1	-	15,6	43,8
1b	38,3	82,6	0,38	15,2	42,8
2a	-	82,8	-	15,6	43,7
2b	41,6	82,6	0,26	15,3	43,1
3a	-	81,4	-	15,2	42,8
3b	35,2	81,9	0,62	12,5	35,1
4a	-	80,8	-	14,8	41,8
4b	39,1	80,5	0,92	12,7	36,0
Média	(39 ± 3)	(82 ± 1)	(0,5 ± 0,3)	(14,6 ± 1)	(41 ± 3)

a) 1º aquecimento; b) 2º aquecimento

3. Resultados e Discussão

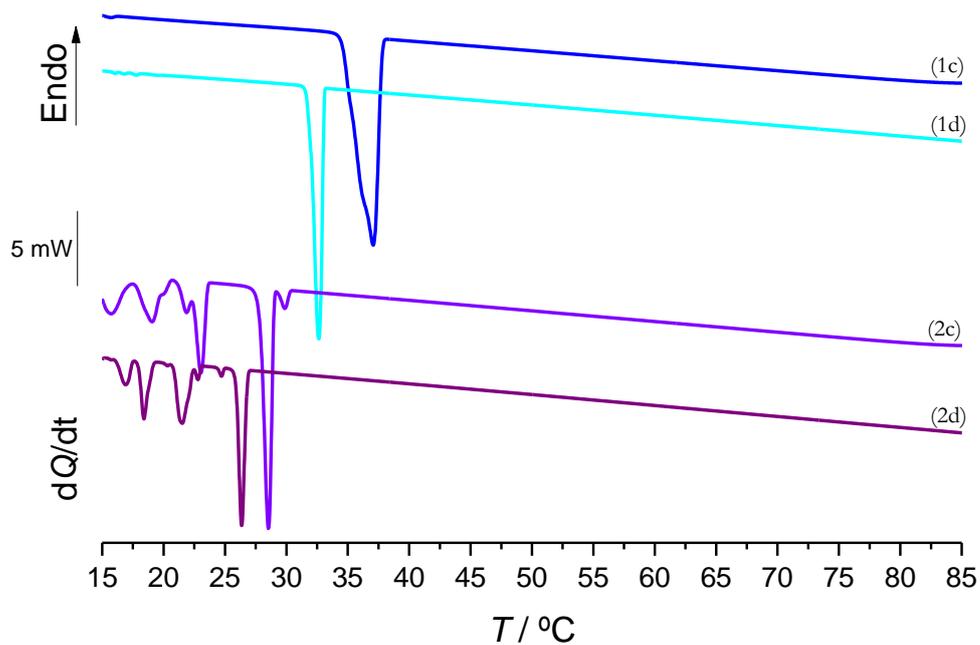


Figura 3.8. Curvas de DSC de duas amostras de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação: (c) 1º arrefecimento e (d) 2º arrefecimento do fundido; $m_1 = 1,47$ mg; $m_2 = 1,82$ mg; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

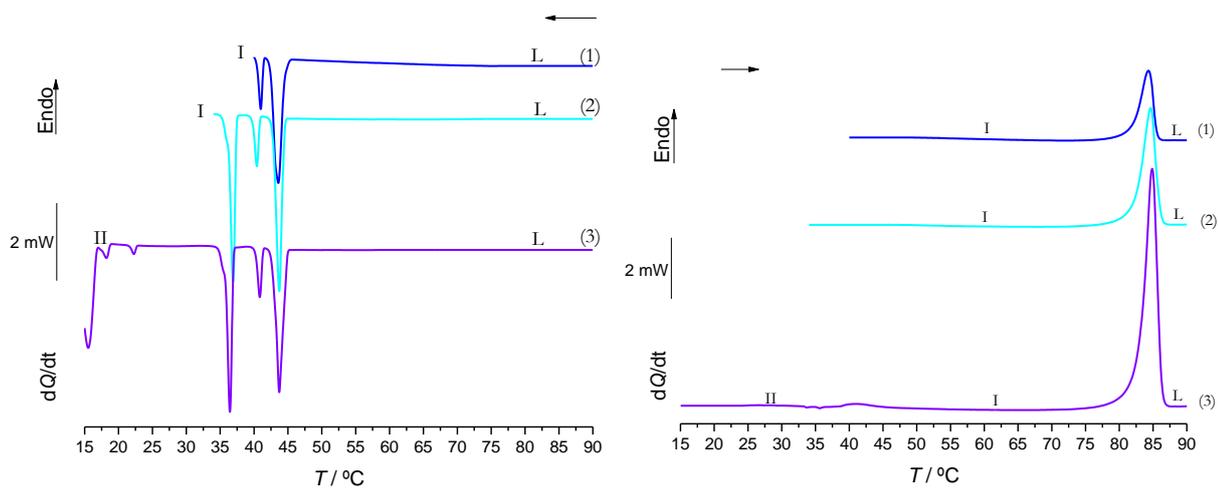


Figura 3.9. Curvas de DSC de arrefecimentos/aquecimentos parciais de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação: $m = 1,15$ mg; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

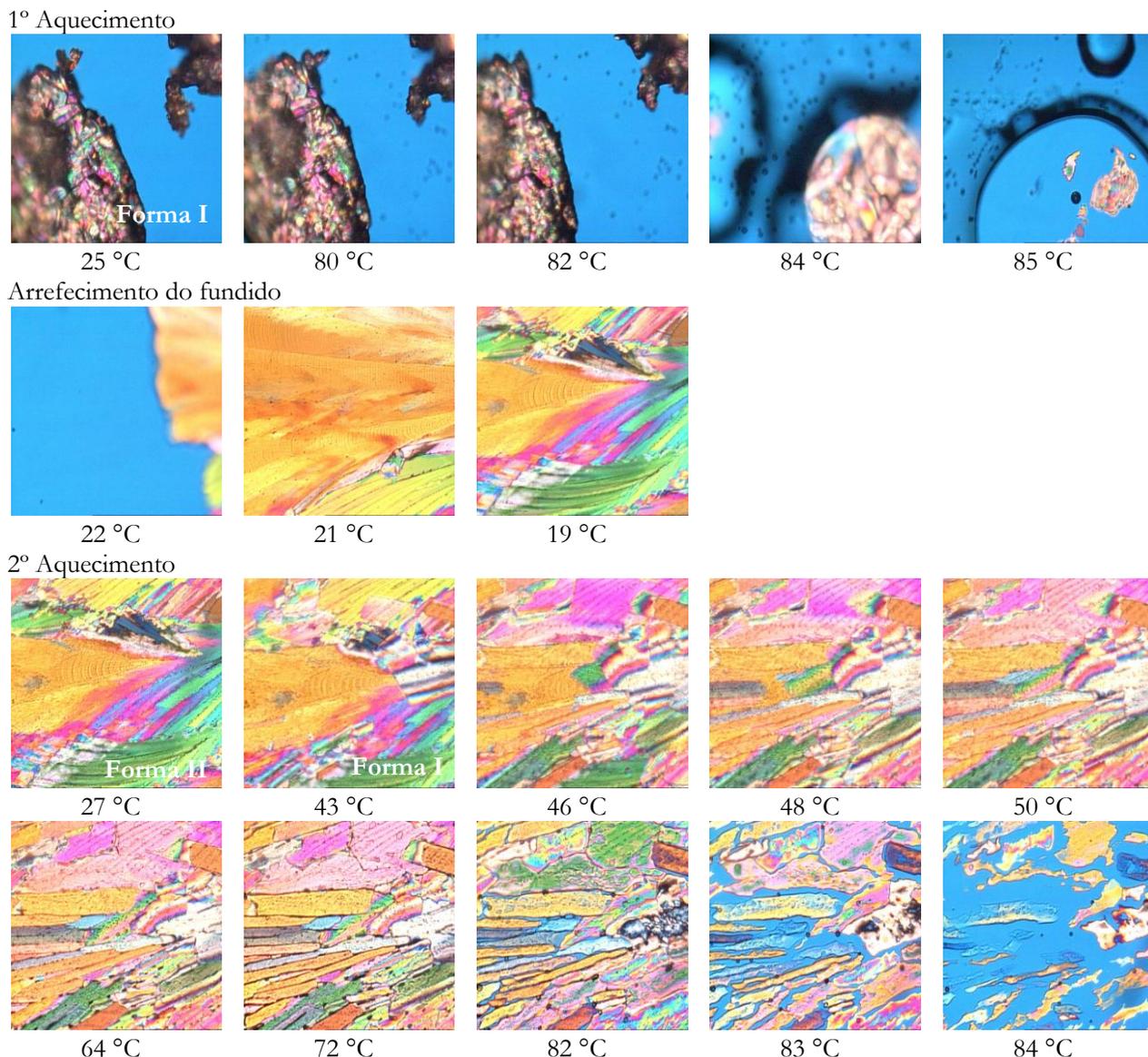


Figura 3.10. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol purificado por sublimação; ampliação 200x; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

↪ Estudo por FTIR-ATR

As amostras analisadas por FTIR-ATR foram o *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial, o sólido obtido por cristalização do fundido (utilizou-se o sólido submetido a ciclos de aquecimento/arrefecimentos por DSC) e o sólido obtido por sublimação a 70 °C.

Os espectros de FTIR-ATR obtidos estão representados na Figura 3.11. Ao comparar o espectro do composto comercial (b) com o espectro do composto sublimado (c) observa-se que são iguais, o que indica que a impureza presente no composto comercial ou não absorve radiação no infravermelho ou está presente numa quantidade abaixo do limite de deteção deste método. O espectro do sólido obtido por cristalização do fundido (a) apresenta diferenças significativas,

3. Resultados e Discussão

nomeadamente na região referente às vibrações de alongamento da ligação O-H: a banda compreendida entre 3500 e 3000 cm^{-1} apresenta um formato diferente ocorrendo uma deslocação para frequências mais baixas (o pico a 3175 cm^{-1} desloca-se para 3150 cm^{-1}). Existem ainda diferenças notórias nas bandas nas regiões entre 1400 e 1500 cm^{-1} , 1300 e 1400 cm^{-1} , 1200 e 1300 cm^{-1} e na banda entre 600 e 750 cm^{-1} .

Esta análise permite confirmar que no processo de arrefecimento do fundido se obtém uma forma diferente da presente no composto comercial e no sólido obtido por sublimação. Não é possível, no entanto, confirmar se no arrefecimento do fundido se obtém a forma II pura ou concomitante com a forma I.

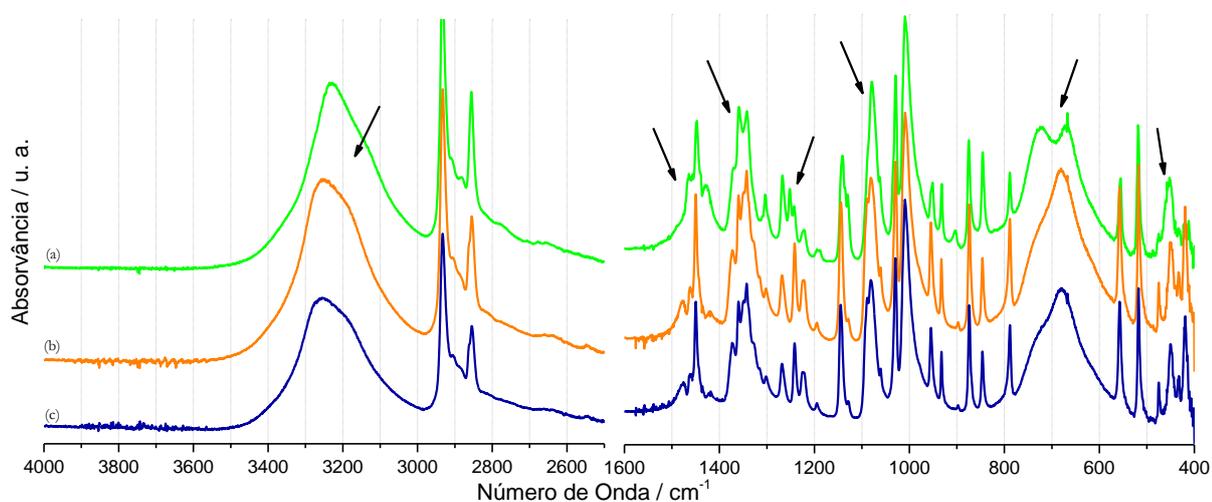


Figura 3.11. Espectro de infravermelho de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol: (a) Sólido obtido por cristalização do fundido; (b) Composto comercial; (c) Composto sublimado.

↪ Estudo por XRPD

Os difratogramas de raios-X de pó experimentais e o simulado obtido a partir do ficheiro CIF¹⁰⁸ de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol são mostrados na Figura 3.12. O difratograma (a) corresponde ao composto purificado por sublimação (forma I) à temperatura ambiente. Esta forma foi aquecida até à fusão e arrefecida obtendo-se o difratograma (b) correspondente ao sólido obtido por cristalização do fundido (forma II). Comparando os difratogramas obtidos observa-se uma pequena diferença a cerca de $2\theta = 36^\circ$, diferenciando assim as duas formas encontradas. Pode observar-se que a forma II se transformou completamente na forma I a cerca de 40 $^\circ\text{C}$, no processo de aquecimento.

Na Figura 3.13 encontra-se representada a célula unitária obtida para a forma publicada na literatura, com os respetivos parâmetros cristalográficos na Tabela 3.3¹⁰⁸.

O composto *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol cristaliza num grupo espacial centrossimétrico com apenas uma molécula independente por célula unitária. Cada molécula assume uma conformação em cadeira

[distância C-C média 1.516(2) Å e ângulo de torsão médio 56.29(1) °] com ambos os grupos OH em posições equatoriais. Cada grupo OH atua como dador e aceitador de átomos de hidrogénio unindo as moléculas em camadas paralelas ao plano *ac*. Cada molécula tem dois centros quirais, os átomos de carbono ligados ao grupo hidroxilo, com configurações *S* e *R* ou *R* e *S* pois ambos os enantiómeros estão presentes no cristal e unidos por ligações H dentro da mesma camada de moléculas.

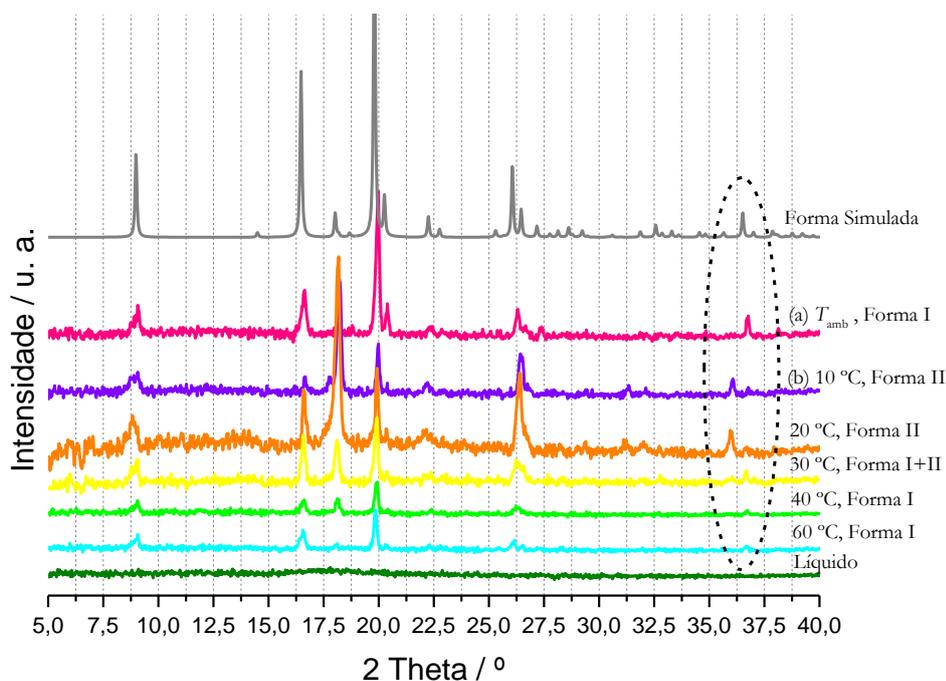


Figura 3.12. Difractogramas de difração raios-X de pó de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol a várias temperaturas; $\beta \sim |6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

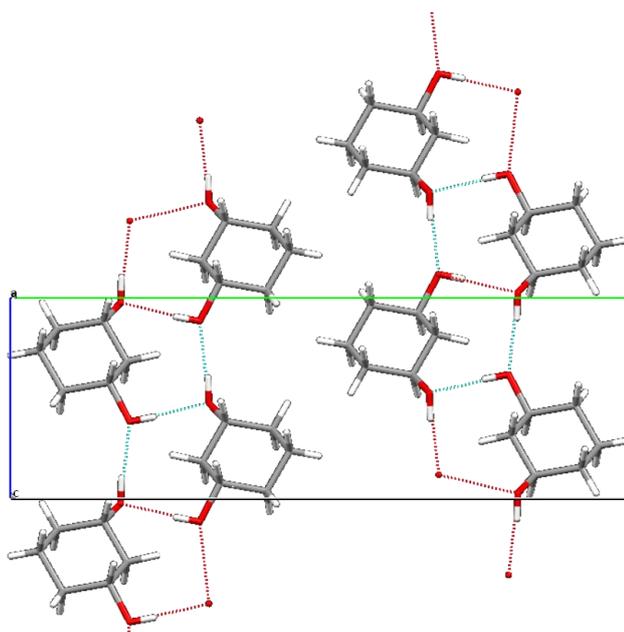


Figura 3.13. Célula unitária de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol; as ligações de hidrogénio estão representadas a tracejado¹⁰⁸.

Tabela 3.3. Parâmetros cristalográficos de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol¹⁰⁸.

Propriedades	Valores
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de simetria	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	5,382(3)
$b / \text{Å}$	19,669(2)
$c / \text{Å}$	6,868(2)
Volume / Å^3	679,8(5)
Z	4

↪ Superfícies de Hirshfeld

Esta investigação complementa um conjunto de dados experimentais já disponíveis sobre a estrutura cristalina e comportamento térmico de ciclo-hexanodíóis isoméricos⁶⁶. Estes dados foram analisados no quadro de superfícies Hirshfeld, a fim de procurar alguma correlação possível entre a estrutura e capacidade de formação de mesofase cristal plástica. As superfícies de Hirshfeld (Figura 3.14) e as respetivas impressões digitais (Figura 3.15) dos compostos foram geradas a partir dos dados de cristalografia em arquivos CIF utilizando o *software* CrystalExplorer.

Nas imagens das superfícies de Hirshfeld, o contacto das ligações de hidrogénio está representado por manchas vermelhas na superfície d_{norm} . Ao analisar os valores da globularidade e da asfericidade é possível observar que existem semelhanças para os compostos que apresentam fase de cristal plástico, em particular os valores de asfericidade. Os parâmetros obtidos através das superfícies de Hirshfeld estão indicados na Tabela 3.4. Para os compostos que não apresentam essa fase, os valores da asfericidade são mais elevados. No entanto, o *trans*-1,4-ciclo-hexanodiol (ax), que também existe numa das formas polimórficas, apresenta um valor de asfericidade baixo, isto pode ser explicado pelo facto de o substituinte axial ser quase perpendicular ao plano do anel o que faz com que a molécula seja mais isotrópica. Os valores de globularidade não são tão discriminativos. No entanto, é de referir que o polimorfo que possui confórmeros axiais também tem na célula unitária confórmeros equatoriais. Também para os isómeros 1,3-ciclo-hexanodiol, a asfericidade revelou ser um parâmetro adequado para a previsão de formação de mesofase de cristal plástico. Assim, o valor da asfericidade para o *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol, que apresenta a mesofase de cristal plástico, é de $\Omega = 0,021$ enquanto que para o isómero *cis* é de $\Omega = 0,035$.

Ao analisar as impressões digitais das superfícies de Hirshfeld, observam-se diferenças estruturais que evidenciam um ambiente diferente das moléculas que possuem a fase de cristal plástico daquelas que não têm. Nestas imagens, o contacto das ligações de hidrogénio são evidenciados pelo par de pontas afiadas na parte inferior esquerda. Existem diferenças, que são evidentes, entre as parcelas de impressões digitais dos isómeros com cristal plástico quando comparado com os outros isómeros, ou seja, para valores de d_i e d_e próximo de 1,2 Å.

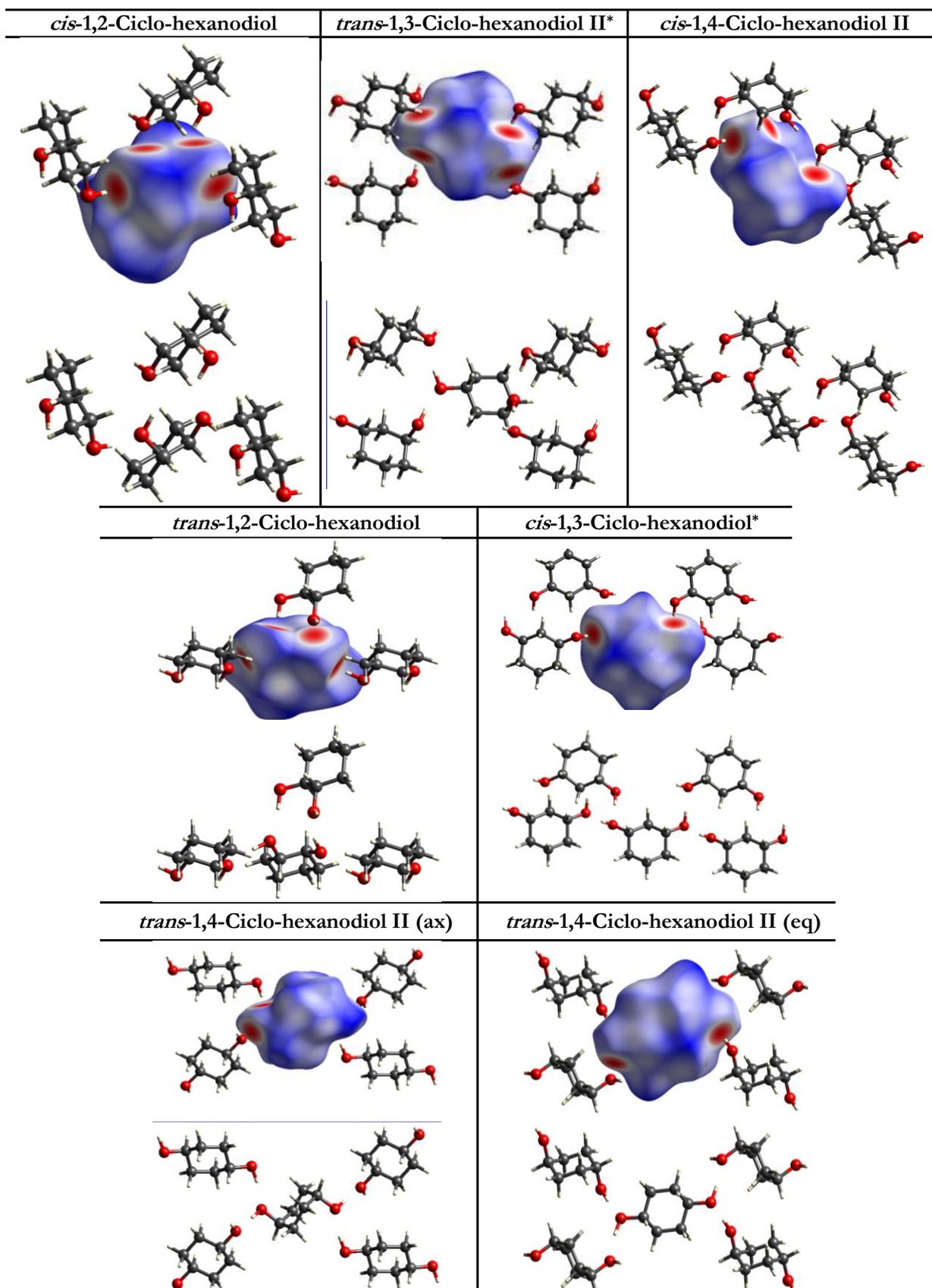


Figura 3.14. Superfícies de Hirshfeld dos isômeros 1,2⁶⁶, 1,3 e 1,4-ciclo-hexanodios⁶⁶ (*estudados neste trabalho).

3. Resultados e Discussão

Tabela 3.4. Parâmetros das superfícies de Hirshfeld, asfericidade e globularidade, para isômeros de ciclo-hexanodiol.

	Globularidade	Asfericidade
<i>cis</i> -1,2-Ciclo-hexanodiol ⁶⁶	0.889	0.022
* <i>trans</i> -1,3-Ciclo-hexanodiol	0.879	0.021
<i>cis</i> -1,4-Ciclohexanodiol ⁶⁶	0.875	0.022
<i>trans</i> -1,2-Ciclo-hexanodiol ⁶⁶	0.881	0.035
* <i>cis</i> -1,3-Ciclo-hexanodiol	0.884	0.035
<i>trans</i> -1,4-Ciclo-hexanodiol (ax) ⁶⁶	0.881	0.018
<i>trans</i> -1,4-Ciclo-hexanodiol (eq) ⁶⁶	0.882	0.034

*estudados neste trabalho

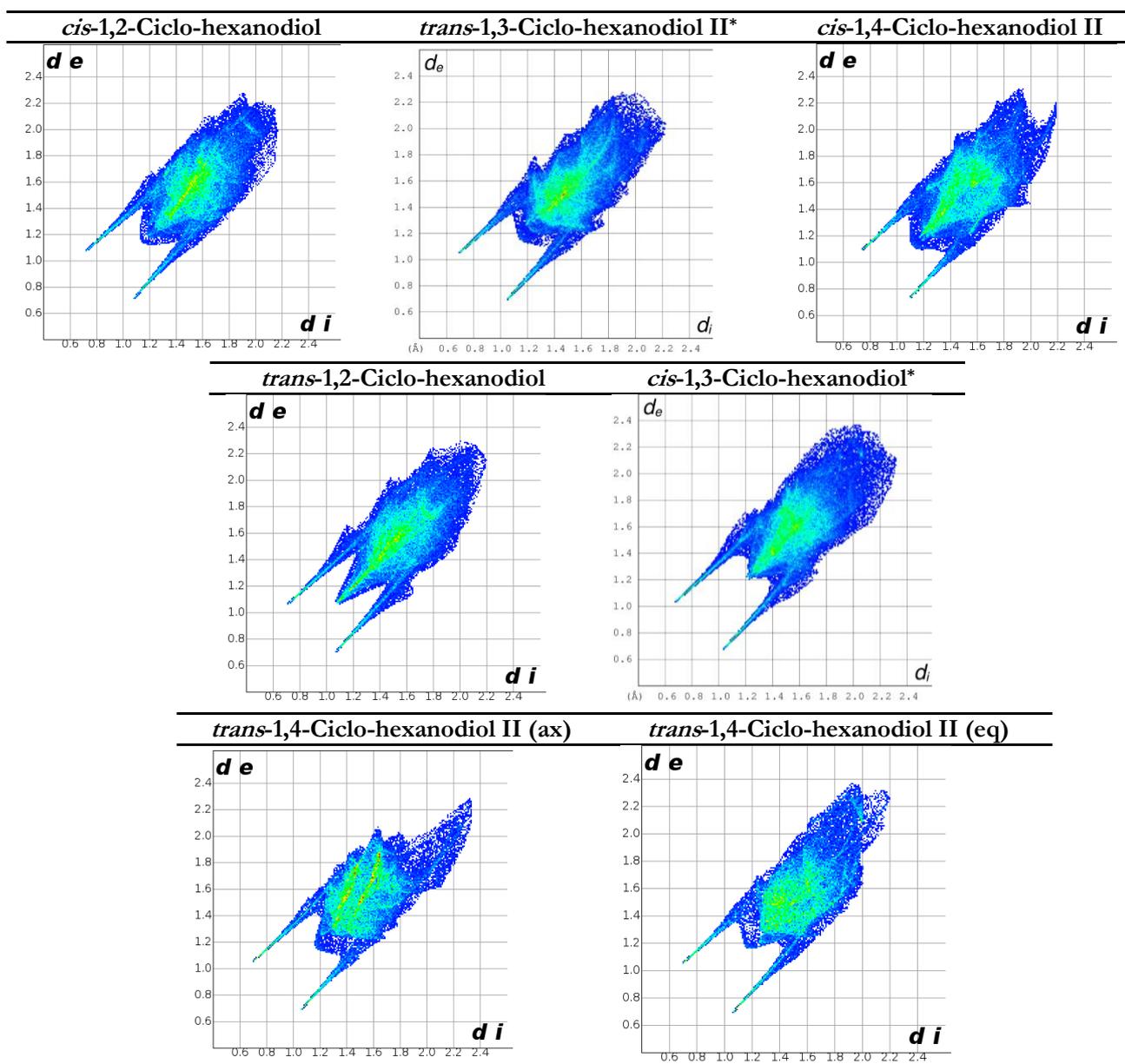


Figura 3.15. Comparação das impressões digitais dos isômeros 1,2⁶⁶, 1,3 e 1,4-ciclo-hexanodiol⁶⁶ (*estudados neste trabalho).

3.2 Isómeros de 2-Metilciclo-hexanol

3.2.1 *cis*-2-Metilciclo-hexanol

↪ Estudo do comportamento térmico por DSC e PLTM

Na Figura 3.16 encontram-se ilustradas curvas de arrefecimentos/aquecimentos sucessivos de *cis*-2-metilciclo-hexanol, efetuadas a $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$. No arrefecimento do líquido observou-se uma transição de fase exotérmica a $T_{\text{L-II}} = (-28 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$, com $\Delta_{\text{L-II}}H = (-1,4 \pm 0,4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{L-II}}S = (-6 \pm 2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, seguida de um processo de vitrificação a $T_g = (-87 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.

O aquecimento do sólido obtido por arrefecimento do líquido, revela três transições de fase, Figura 3.16: desvitrificação a $T_g = (-86 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$; transição sólido-sólido a $T_{\text{II-I}} = (-50 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ e fusão a $T_{\text{fus,I}} = (-7 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Delta_{\text{fus,I}}H = (6,9 \pm 0,6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus,I}}S = (26 \pm 2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os valores de temperatura, entalpia e entropia de transição para as quatro amostras analisadas, estão representados na Tabela 3.5.

É de notar que o pico de fusão apresenta uma largura considerável o que poderá ser devido à presença de alguma impureza, ainda que o grau de pureza indicado pelo fabricante seja elevado (98 %).

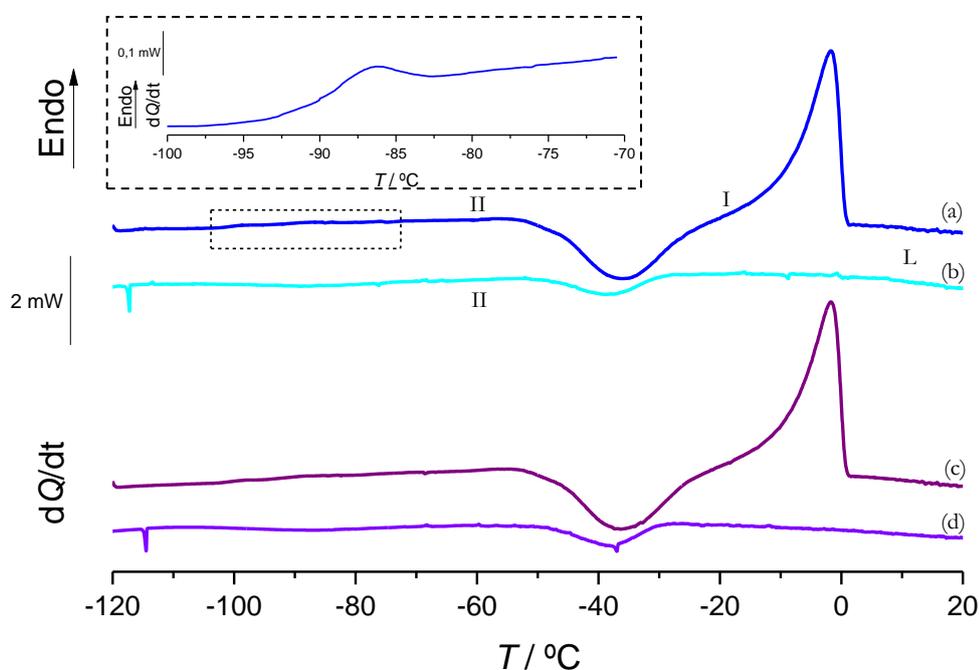


Figura 3.16. Curvas de DSC de *cis*-2-metilciclo-hexanol: (a) 1º Aquecimento; (b) 1º Arrefecimento; (c) 2º Aquecimento; (d) 2º Arrefecimento; $m = 3,14 \text{ mg}$; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

3. Resultados e Discussão

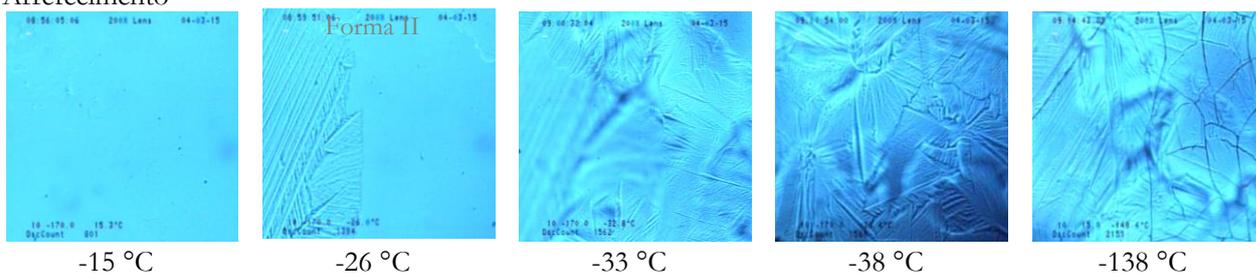
Tabela 3.5. Valores de temperatura, de entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimentos de *cis*-2-metilciclo-hexanol $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$; $n = 4$.

Arrefecimentos						
Amostra, n	$T_{\text{L-II}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{g}}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{L-II}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{L-II}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		
1a	-30,2	-88,9	-1,0	-4,3		
1b	-36,5	-90,3*	-1,1	-4,7		
2a	-31,1	-88,4	-1,0	-4,1		
2b	-30,9	-89,0*	-1,0	-4,1		
3a	-23,4	-86,3*	-1,9	-7,6		
3b	-23,6	-84,7*	-1,8	-7,1		
4a	-25,8	-86,3*	-1,7	-6,8		
4b	-25,3	-86,1*	-1,8	-7,1		
Média	(-28 ± 5)	(-87 ± 2)	(-1,4 ± 0,4)	(-6 ± 2)		
Aquecimentos						
Amostra, n	$T_{\text{g}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{II-I}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{fus,I}}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{II-I}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus,I}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus,I}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1c	-85,2	-47,1	-9,1	-6,0	6,5	24,7
1d	-86,0*	-45,6	-8,9	-5,2	6,2	23,6
2c	-84,3	-51,8	-8,9	-4,8	6,2	23,6
2d	-83,2*	-50,4	-6,7	-4,6	6,6	24,7
3c	-88,5*	-51,7	-5,6	-4,8	8,0	29,9
3d	-87,9*	-52,8	-5,5	-5,2	7,5	28,0
4c	-87,8*	-49,1	-6,4	-5,6	7,1	26,8
4d	-87,9*	-49,3	-6,4	-5,8	7,1	26,7
Média	(-86 ± 2)	(-50 ± 3)	(-7 ± 2)	(-5,3 ± 0,5)	(6,9 ± 0,6)	(26 ± 2)

a) 1º arrefecimento; b) 2º arrefecimento; * valores aproximados; c) 1º aquecimento; d) 2º aquecimento.

As imagens registadas durante a análise de *cis*-2-metilciclo-hexanol por PLTM, $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$, encontram-se ilustradas na Figura 3.17. Ao arrefecer o líquido de partida, este transforma-se a $T \sim -26 \text{ }^\circ\text{C}$ numa forma estruturada isotrópica, forma II. Ao continuar a arrefecer, vê-se a quebra do material contido na cápsula de vidro a $T \sim -138 \text{ }^\circ\text{C}$, o que indica que ocorreu vitrificação da fase anteriormente formada. No processo de aquecimento, regista-se a $T \sim -90 \text{ }^\circ\text{C}$ a desvitrificação do composto. Continuando a aquecer, ocorre uma transformação de fase com início a $T_{\text{trs,II-I}} \sim -45 \text{ }^\circ\text{C}$ sendo obtida uma forma anisotrópica, a qual funde a $T_{\text{fus,I}} \sim -5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Arrefecimento



-15 °C

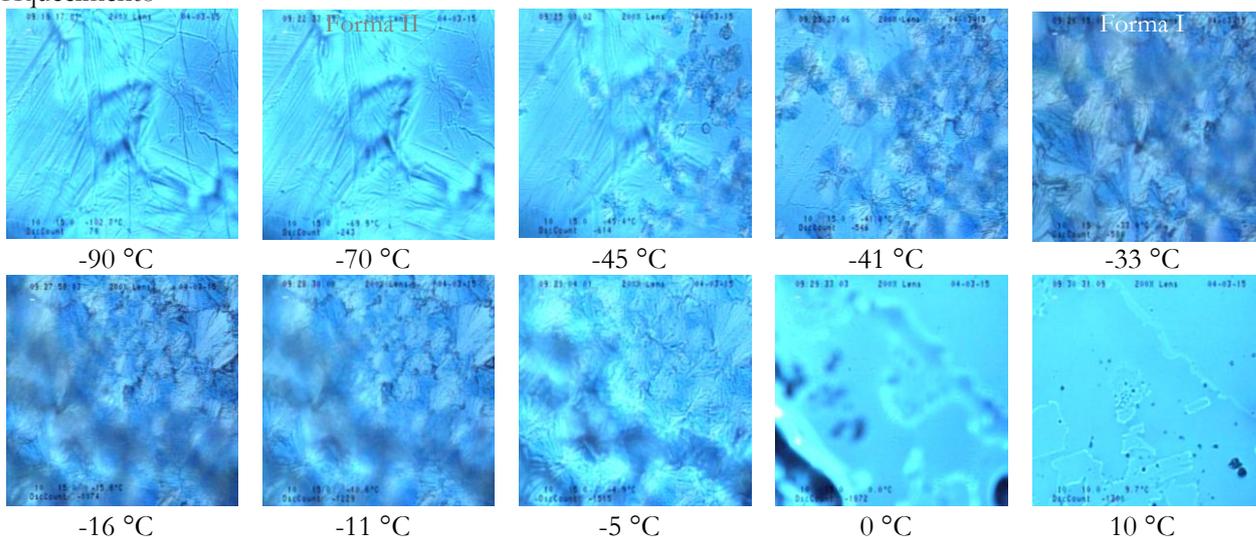
-26 °C

-33 °C

-38 °C

-138 °C

Aquecimento



-90 °C

-70 °C

-45 °C

-41 °C

-33 °C

-16 °C

-11 °C

-5 °C

0 °C

10 °C

Figura 3.17. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *cis*-2-metilciclo-hexanol num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

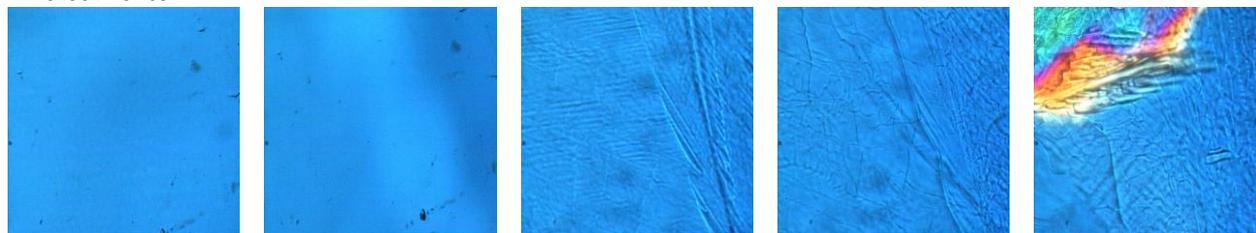
Foram também efetuados ensaios por PLTM com velocidade de varrimento de $\beta = |1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$. Estão ilustradas na Figura 3.18 as imagens obtidas num ciclo de arrefecimento/aquecimento. No processo de arrefecimento, observa-se a transição do líquido para uma fase estruturada isotrópica, $T_{\text{L-II}} \sim -13 \text{ }^\circ\text{C}$, e a $T_{\text{II-III}} \sim -33 \text{ }^\circ\text{C}$ vê-se uma transição para uma fase anisotrópica (forma III). A amostra foi mantida a esta temperatura durante 10 minutos. A fusão desta forma ocorre a $T_{\text{fus,III}} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da conjugação dos resultados obtidos por DSC (Figura 3.16) e PLTM (Figura 3.17 e 3.18) é possível concluir que a fase formada no arrefecimento, forma II, é uma fase com características de cristal plástico. Esta conclusão advém do facto de a entropia de cristalização (líquido para cristal plástico) ser baixa, $\Delta_{\text{L-II}}S = (-6 \pm 2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (perda de graus de liberdade translacional) e atendendo à sua natureza isotrópica. O arrefecimento desta forma resulta num vidro de cristal plástico. Através da análise por difração de raios-X (apresentada posteriormente), também foi confirmado que a forma II apresenta características de mesofase de cristal plástico. Como resultado do aquecimento da mesofase de cristal plástico obtiveram-se, em ensaios independentes, duas

3. Resultados e Discussão

formas cristalinas anisotrópicas: uma com $T_{\text{fus,I}} \sim -7 \text{ }^\circ\text{C}$ (identificada por DSC e PLTM) e outra com $T_{\text{fus,III}} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ (identificada por PLTM).

Arrefecimento



22 °C

-13 °C

-14 °C

-32 °C

-33 °C

Processo isotérmico



1 min.

6 min.

9 min.

10 min.

12 min.

Aquecimento



-31 °C

-14 °C

-7 °C

-3 °C

-2 °C



0 °C



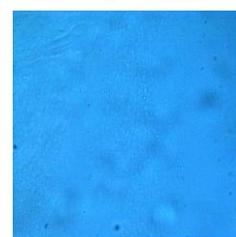
1 °C



2 °C



3 °C



4 °C

Figura 3.18. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *cis*-2-metilciclo-hexanol num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x, $\beta = |1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

De forma a tentar obter a temperatura de fusão da mesofase de cristal plástico foram efetuados ensaios de DSC nos quais o líquido foi arrefecido até à obtenção da fase de cristal plástico, Figura 3.19 (curva b), procedendo-se imediatamente ao aquecimento da fase gerada (curva a). No entanto, não foi possível obter a temperatura e entalpia de fusão correspondente ao cristal plástico, pois este experimenta no processo de aquecimento, a $T \sim -45 \text{ }^\circ\text{C}$, uma transformação exotérmica para outra fase sólida em todos os ensaios efetuados.

O mesmo procedimento foi também realizado por PLTM (Figura 3.20). No arrefecimento observa-se a formação do cristal plástico a $T_{\text{trs,II-I}} \sim -32$ °C. Neste ensaio foi possível registar a fusão da fase de cristal plástico a $T_{\text{fus,II}} \sim -15$ °C, uma vez que não ocorreu a transformação sólido-sólido registada nos ensaios por DSC.

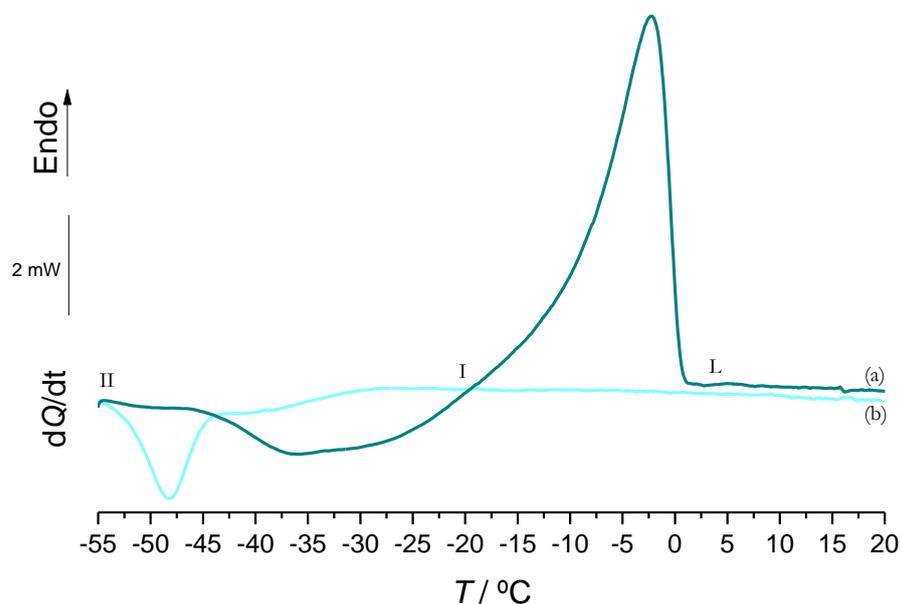


Figura 3.19. Curvas de DSC de *cis*-2-metilciclo-hexanol: (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $m = 6,23$ mg; $\beta = |10$ °C·min⁻¹].

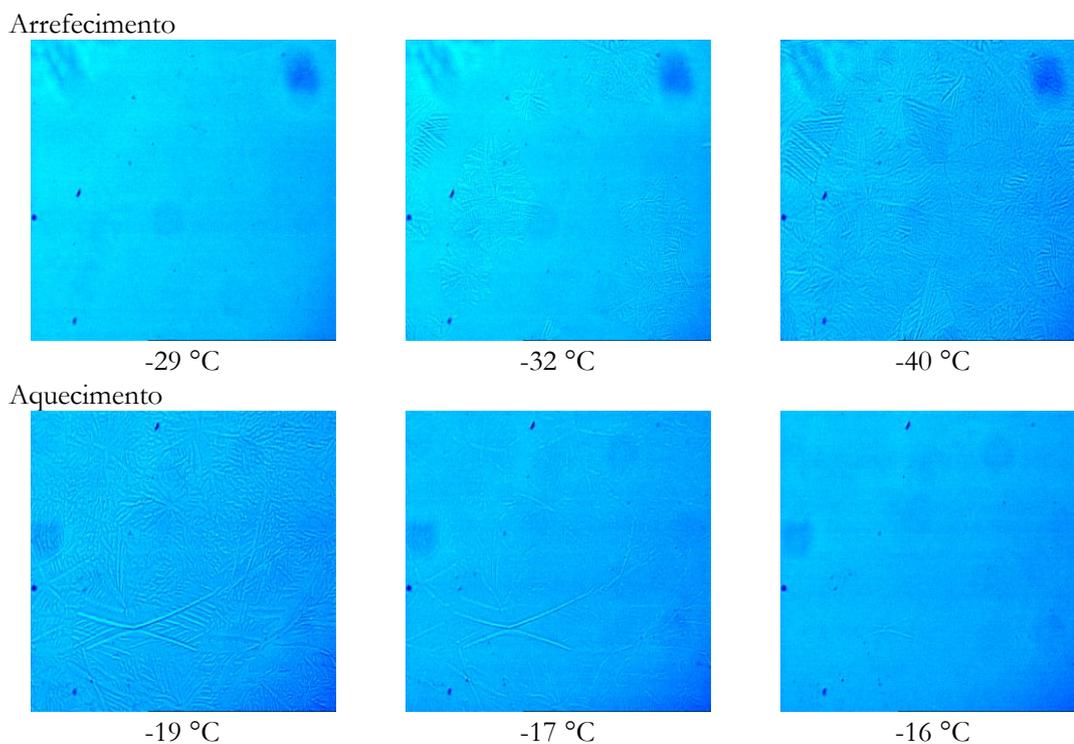


Figura 3.20. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *cis*-2-metilciclo-hexanol num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = |10$ °C·min⁻¹].

↳ Estudo por XRPD

Os difratogramas de raios-X de pó de *cis*-2-metilciclo-hexanol são mostrados na Figura 3.21. A amostra foi submetida a vários ciclos de arrefecimento/aquecimento com $\beta \sim |6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}|$. No arrefecimento registaram-se difratogramas simples obtidos a $T = -70 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) e a $T = -120 \text{ }^\circ\text{C}$ (b), indicativos da formação de mesofase de cristal plástico. Num dos ensaios (a), a fase de cristal plástico transitou para uma outra forma cristalina cujo difratograma foi registado a $T = -50 \text{ }^\circ\text{C}$ a qual evoluiu para outra forma a $T = -15 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.21a). Num outro ensaio (Figura 3.21b), no processo de aquecimento, a fase de cristal plástico transforma-se a $T = -40 \text{ }^\circ\text{C}$ na forma registada no ensaio (a) a $T = -15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tal como por PLTM, por difração de raios-X foi identificada de forma inequívoca uma forma de cristal plástico e duas formas cristalinas. No entanto, não dispomos de informação que permita efetuar a correspondência entre as duas fases anisotrópicas observadas por PLTM e as duas fases cristalinas registadas por difração de raios-X.

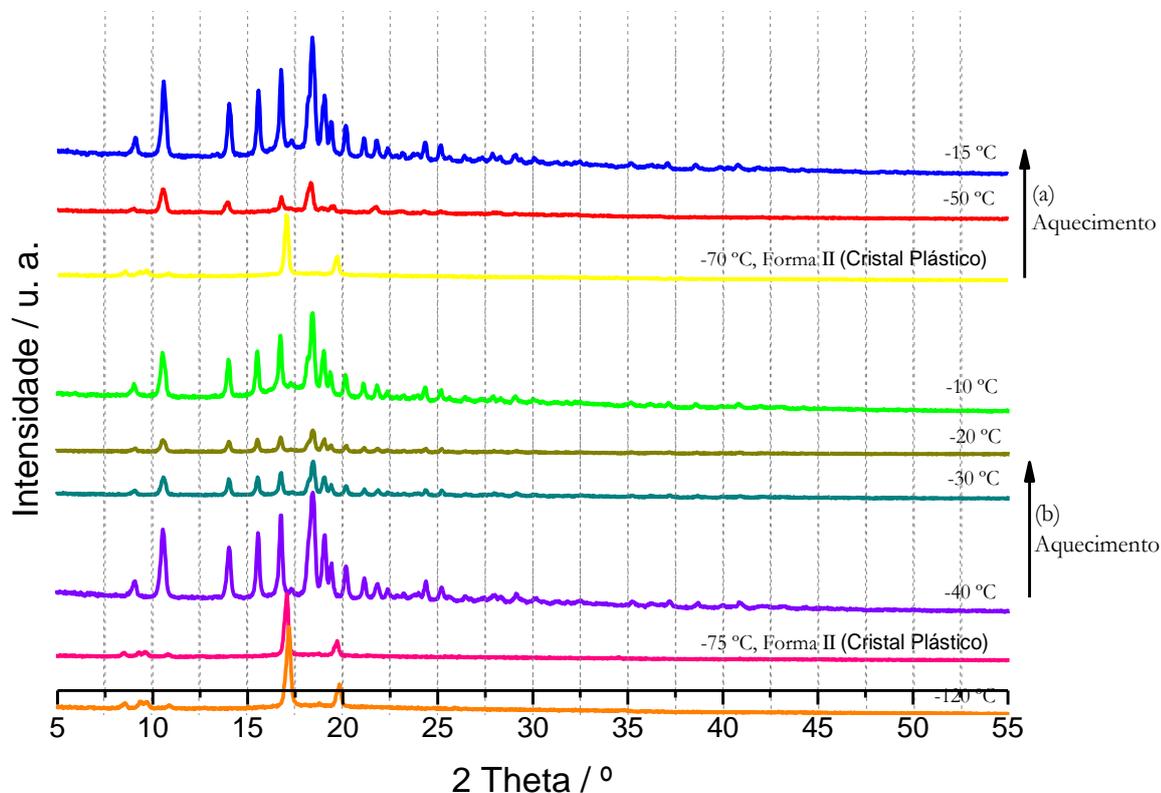


Figura 3.21. Difratogramas de raios-X de *cis*-2-metilciclo-hexanol a várias temperaturas, obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim |6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

3.2.2 *trans*-2-Metilciclo-hexanol

↳ Estudo do comportamento térmico por DSC e PLTM

As amostras de *trans*-2-metilciclo-hexanol foram analisadas por DSC (Figura 3.22) e PLTM (Figura 3.23) com velocidade de varrimento de $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

Em todos os ensaios efetuados, o composto vitrificou no processo de arrefecimento e desvitrificou no aquecimento subsequente, $T_g = (-82 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Na Tabela 3.6, estão representados os dados termodinâmicos da transição vítrea para as três amostras analisadas.

A análise por difração de raios-X revelou também a formação de uma fase amorfa.

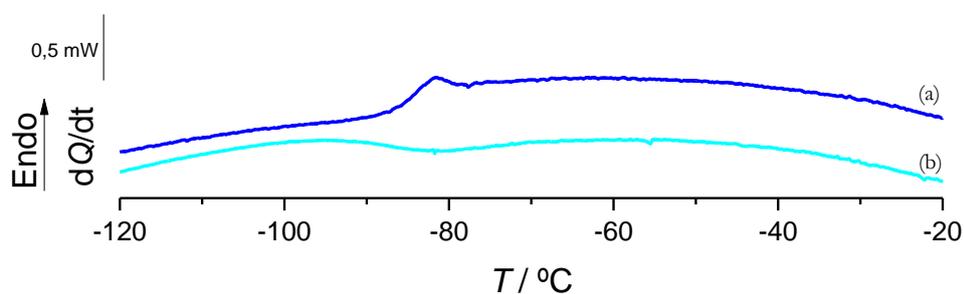


Figura 3.22. Curvas de DSC de *trans*-2-metilciclo-hexanol: (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $m = 3,83 \text{ mg}$; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

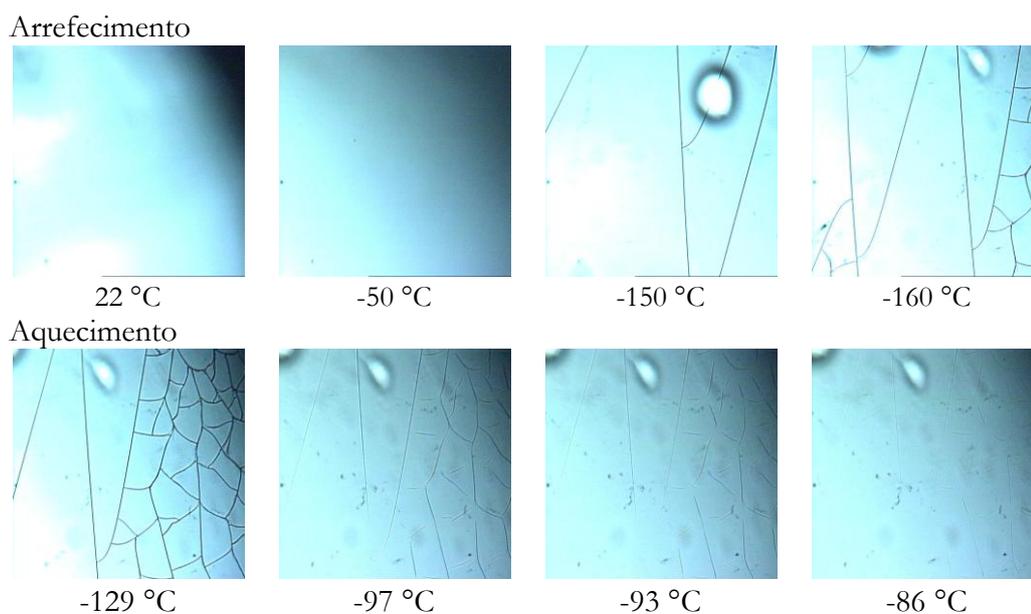


Figura 3.23. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *trans*-2-metilciclo-hexanol num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

3. Resultados e Discussão

Tabela 3.6. Valores de temperatura de transição de fase e de capacidade calorífica que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de *trans*-2-metilciclo-hexanol.

Arrefecimentos		
Amostra, <i>n</i>	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
1a	-86,3	19,8
2a	-87,3	26,5
3a	-89,7	56,1
Média	(-88 ± 2)	(34 ± 19)
Aquecimentos		
Amostra, <i>n</i>	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
1b	-80,4	30,1
2b	-84,3	32,8
3b	-82,5	48,0
Média	(-82 ± 1)	(37 ± 10)

3.3 Isômeros de 4-Metilciclo-hexanol

3.3.1 *cis*-4-Metilciclo-hexanol

↪ Estudo do comportamento térmico por DSC e PLTM

Na Figura 3.24, encontra-se ilustrada uma curva de DSC típica de arrefecimento do *cis*-4-metilciclo-hexanol, $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$, onde se observa apenas uma transição vítrea a $T_g = (-83 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Na Tabela 3.7, estão representados os dados termodinâmicos desta transição para as quatro amostras analisadas.

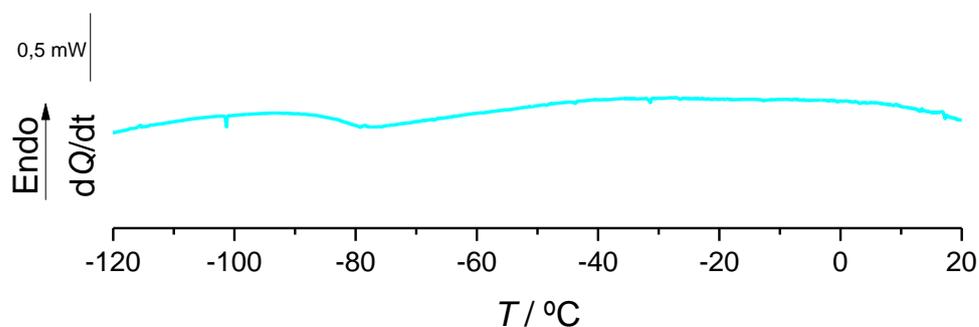


Figura 3.24. Curva de DSC de arrefecimento de *cis*-4-metilciclo-hexanol; $m = 3,70 \text{ mg}$; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

Tabela 3.7. Valores de temperatura de transição de fase que ocorrem no arrefecimento do *α*-4-metilciclo-hexanol: (a) 1º Arrefecimento; (b) 2º Arrefecimento.

Amostra, <i>n</i>	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta C_p / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
1a	-84,7	21,7
1b	-84,6	20,6
2a	-82,8	38,8
2b	-82,5	20,6
3a	-81,7	25,1
3b	-81,5	25,1
4a	-82,5	37,7
4b	-82,3	37,7
Média	(-83 ± 1)	(28,4 ± 8,2)

Apesar de as curvas de DSC dos arrefecimentos efetuados com $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$ revelarem apenas uma transição vítrea em todos os ensaios realizados, no processo de aquecimento do vidro observam-se comportamentos térmicos distintos após a cristalização do líquido formado no processo de desvitrificação. Como resultado do aquecimento deste sólido foram registados vários picos endotérmicos entre $T = -5 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, o que poderá indicar a formação de várias formas polimórficas em diferentes proporções nos vários aquecimentos (Figura 3.25). Os valores de temperatura, entalpia e entropia correspondentes às duas transformações de fase que se observam entre $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $10 \text{ }^\circ\text{C}$, para três amostras analisadas, são dados na Tabela 3.8.

As imagens registadas durante a análise por PLTM, $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$, de duas amostras, encontram-se ilustradas na Figura 3.26. Ao arrefecer o líquido de partida vê-se, a $T \sim -124 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra 1) e a $T \sim -112 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra 2), a quebra do material contido na célula de vidro o que indica a presença de fase vítrea. Na Amostra 2 ocorreu uma cristalização parcial do líquido a $T \sim -63 \text{ }^\circ\text{C}$, vitrificando posteriormente o líquido restante.

No processo de aquecimento de ambas as amostras observa-se a desvitrificação seguida de cristalização do líquido formado a $T \sim -55 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir de $T \sim -10 \text{ }^\circ\text{C}$ a fase sólida sofre alterações observando-se apenas fase líquida para valores de temperaturas superiores a cerca de $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Não foi possível, esclarecer por PLTM a natureza das transformações de fase endotérmicas registadas por DSC.

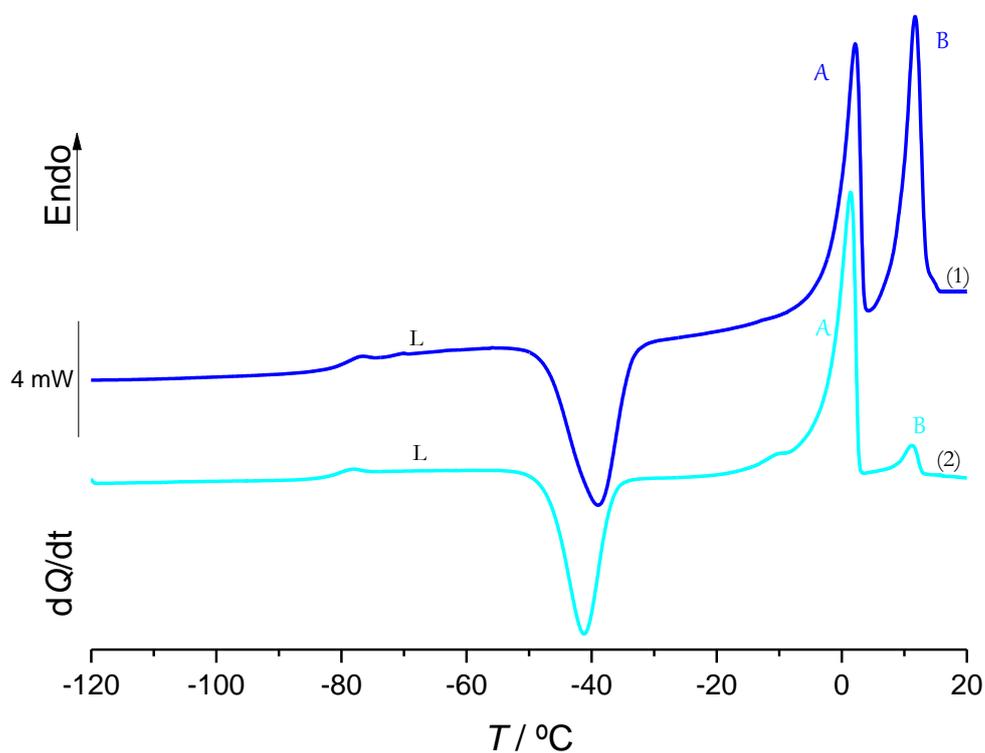


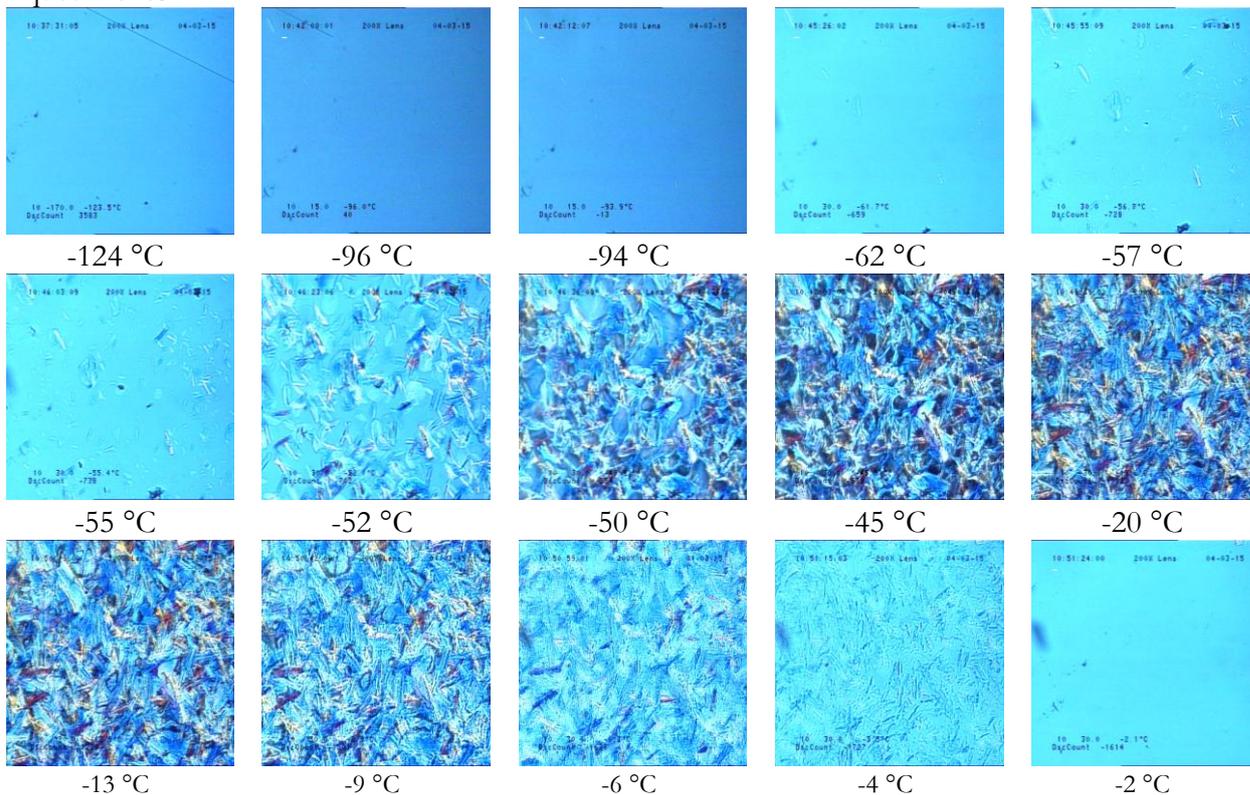
Figura 3.25. Curvas de DSC de aquecimentos de duas amostras de *cis*-4-metilciclo-hexanol: $m_1 = 5,95$ mg; $m_2 = 3,70$ mg; $\beta = 10$ °C·min⁻¹.

Tabela 3.8. Valores de temperatura, de entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no aquecimento de *cis*-4-metilciclo-hexanol.

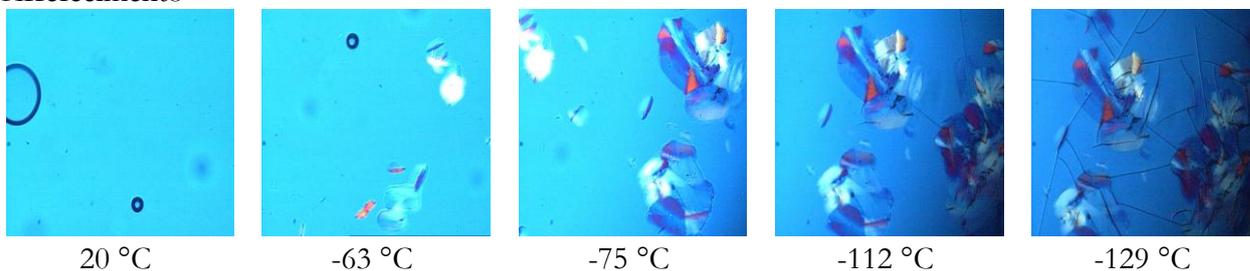
Amostra, n	1	2	3	Média
$T_g/^\circ\text{C}$	-79,8	-80,4	-78,5	(-79 ± 1)
$T_{\text{crist}}/^\circ\text{C}$	-47,4	-46,8	-46,7	$(-47,0 \pm 0,4)$
$\Delta_{\text{crist}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-5,9	-6,5	-6,4	$(-6,3 \pm 0,3)$
$\Delta_{\text{crist}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	-26,0	-28,7	-28,1	(-27 ± 1)
$T_A/^\circ\text{C}$	-1,3	-2,5	-1,1	(-2 ± 1)
$\Delta_A H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	4,1	8,2	5,4	
$\Delta_A S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	14,9	30,3	19,8	
$T_B/^\circ\text{C}$	8,9	8,6	9,0	$(8,8 \pm 0,2)$
$\Delta_B H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3,8	0,6	5,8	
$\Delta_B S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	13,5	2,2	20,7	

Amostra 1

Aquecimento

Amostra 2

Arrefecimento



Aquecimento

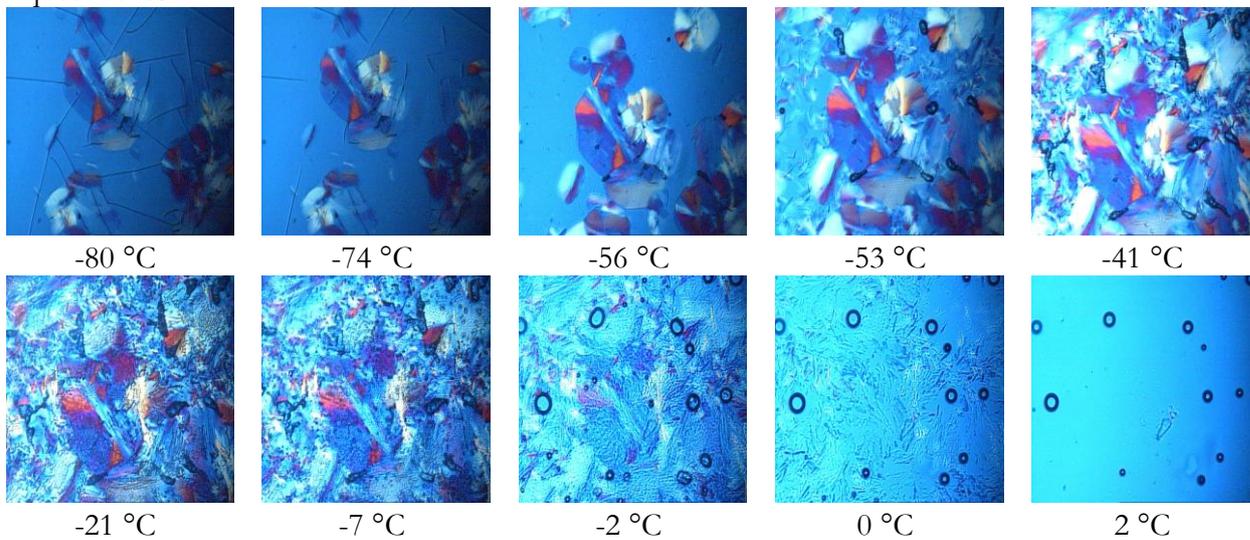


Figura 3.26. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de duas amostra de *cis*-4-metilciclo-hexanol; (a) amostra 1; (b) amostra 2; ampliação 200x; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

↳ Estudo por XRPD

Na Figura 3.27 estão ilustrados os difratogramas de raios-X de *cis*-4-metilciclo-hexanol obtidos em ciclos de arrefecimento/aquecimento. Em ambas as amostras, o composto foi arrefecido até -100 °C obtendo-se um difratograma que indica a formação de uma fase sólida cristalina. No processo de aquecimento da amostra 1 observou-se a existência desta forma até à fusão. A amostra 2 foi submetida a três ciclos de arrefecimento (até -100 °C)/aquecimento até à fusão, e nos três ciclos efetuados registou-se no aquecimento uma fusão parcial e/ou cristalização parcial do líquido numa nova forma (espectros registados a -9, -7 e -6 °C).

Estes resultados evidenciam a existência de duas formas polimórficas cristalinas e corroboram de alguma forma as observações efetuadas por DSC, donde temos a evidência de formação de pelo menos duas formas polimórficas.

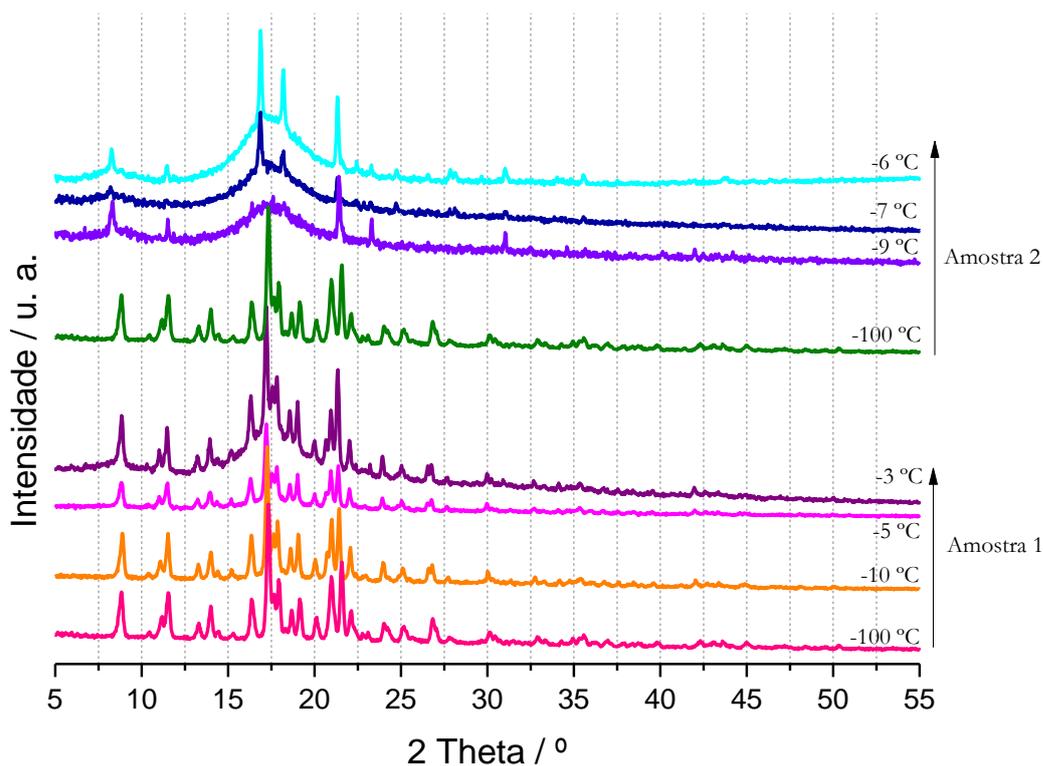


Figura 3.27. Difratogramas de raios-X de duas amostras de *cis*-4-metilciclo-hexanol a várias temperaturas registados em ciclos de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim |6 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

3.3.2 *trans*-4-Metilciclo-hexanol

↳ Estudo do comportamento térmico por DSC e PLTM

Na Figura 3.28, estão representadas curvas de DSC de arrefecimento/aquecimento de duas amostras de *trans*-4-metilciclo-hexanol, analisadas a $|10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$, com os respectivos dados termodinâmicos na Tabela 3.9. Observaram-se dois comportamentos distintos (A e B). Pode observar-se cristalização completa do líquido no arrefecimento (1b) a $T_{L-I} = (-45 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Delta_{L-I}H = (-6,5 \pm 0,3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e no aquecimento (1a) ocorre a fusão a $T_{fus} = (-13 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Delta_{fus}H = (8,3 \pm 0,8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou cristalização parcial do líquido, seguida de vitrificação, $T_g = (-89 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ (2b). No respetivo aquecimento (2a), observa-se desvitrificação, seguida de cristalização a $T_{L-I} = (-65,54 \pm 0,03) \text{ }^\circ\text{C}$ e fusão a $T_{fus} = (-12,82 \pm 0,05) \text{ }^\circ\text{C}$. Atendendo aos valores de temperatura de fusão registados, podemos concluir que em ambos os casos foi obtida a mesma forma polimórfica.

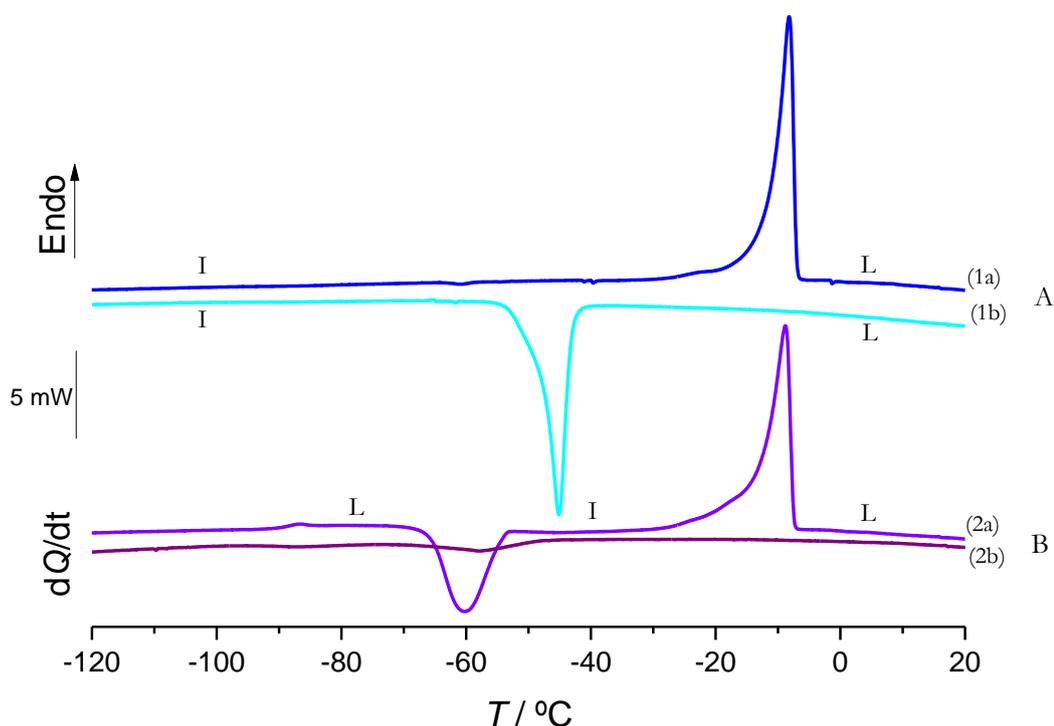


Figura 3.28. Curvas de DSC de duas amostras de *trans*-4-metilciclo-hexanol: (a) Aquecimento e (b) Arrefecimento; $m_1 = 5,02 \text{ mg}$; $m_2 = 4,89 \text{ mg}$; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

3. Resultados e Discussão

Tabela 3.9. Valores de temperatura, de entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de *trans*-4-metilciclo-hexanol; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

Comportamento A						
Amostra, <i>n</i>	$T_{L-I}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{L-I}H$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{L-I}S$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$T_{\text{fus,I}}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{fus,I}}H$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{fus,I}}S$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
1a	-43,2	-6,7	-29,3	-11,4	7,3	28
1b	-43,0	-6,6	-28,6	-11,4	7,3	28
2a	-45,0	-6,5	-28,6	-12,4	8,7	33
2b	-43,8	-6,9	-30,3	-12,5	8,8	33
3a	-48,3	-6,0	-26,8	-13,6	8,8	34
3b	-46,9	-6,4	-28,3	-13,7	8,7	34
Média	(-45 ± 2)	(-6,5 ± 0,3)	(-28 ± 1)	(-13 ± 1)	(8,3 ± 0,8)	(32 ± 3)

Comportamento B						
	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{L-I}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{L-I}H$ /kJ·mol ⁻¹	$T_{\text{fus,I}}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{fus,I}}H$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{fus,I}}S$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
1° Ar.	-89,9	-	-	-	-	-
1° Aq.	-88,8	-65,52	-4,89	-12,79	6,5	25,0
2° Ar.	-90,9	-	-	-	-	-
2° Aq.	-87,8	-65,56	-5,08	-12,85	6,7	25,9
Média	(-89 ± 2)	(-65,54 ± 0,03)	(-5,0 ± 0,1)	(-12,82 ± 0,05)	(6,6 ± 0,2)	(25,9 ± 0,6)

a) 1° arrefecimento; b) 2° arrefecimento

Este mesmo comportamento foi também registado por termomicroscopia com luz polarizada. Na Figura 3.29, encontram-se registadas as imagens obtidas de duas amostras. Numa amostra (Amostra 1) realizou-se um ciclo de arrefecimento/aquecimento com velocidade de varrimento de $|1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$. No arrefecimento, observa-se a cristalização total a $T \sim -47 \text{ }^\circ\text{C}$. No aquecimento, a fusão é registada a $T \sim -11 \text{ }^\circ\text{C}$.

Numa outra amostra analisada por PLTM realizada com velocidade de varrimento, $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}|$ (Amostra 2), verifica-se a ocorrência de vitrificação no arrefecimento. No aquecimento, ocorre desvitrificação entre $T \sim -103 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T \sim -80 \text{ }^\circ\text{C}$. Continuando o processo de aquecimento, a $T \sim -70 \text{ }^\circ\text{C}$, ocorre cristalização e a fase sólida formada funde a $T \sim -15 \text{ }^\circ\text{C}$.

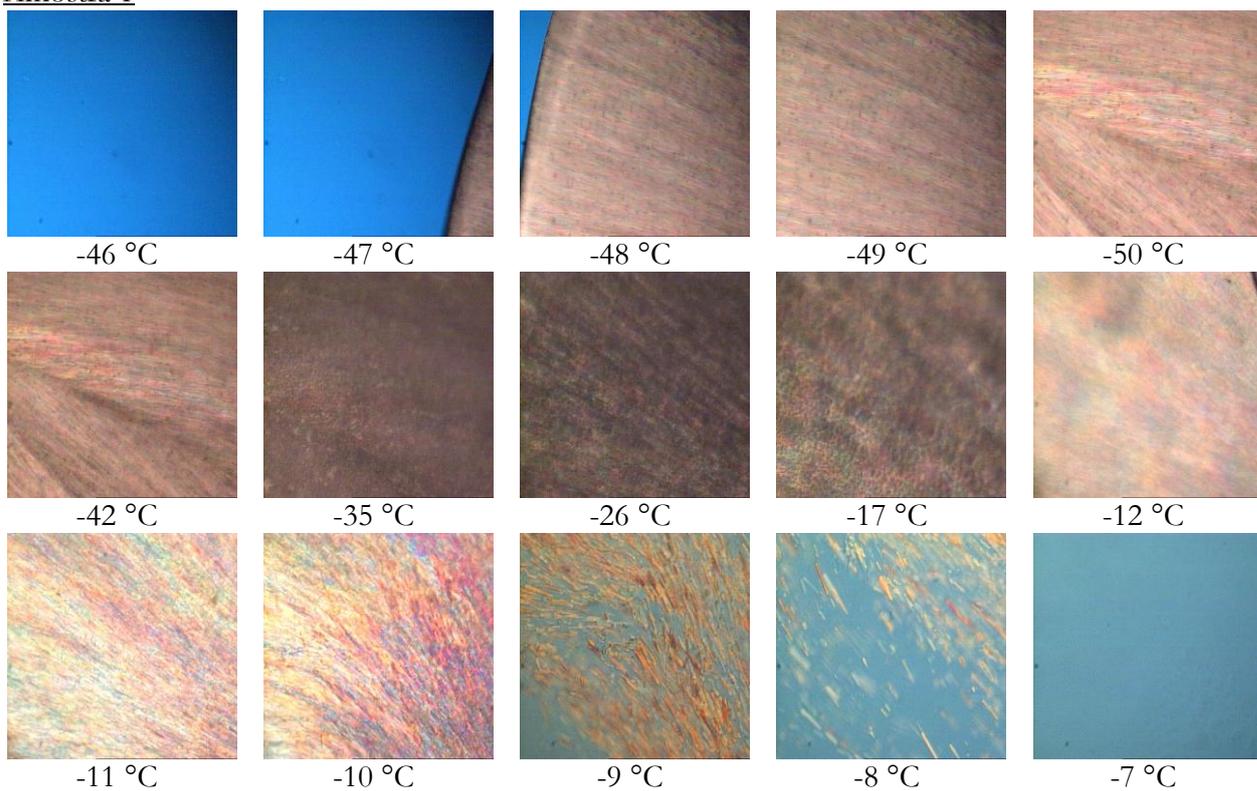
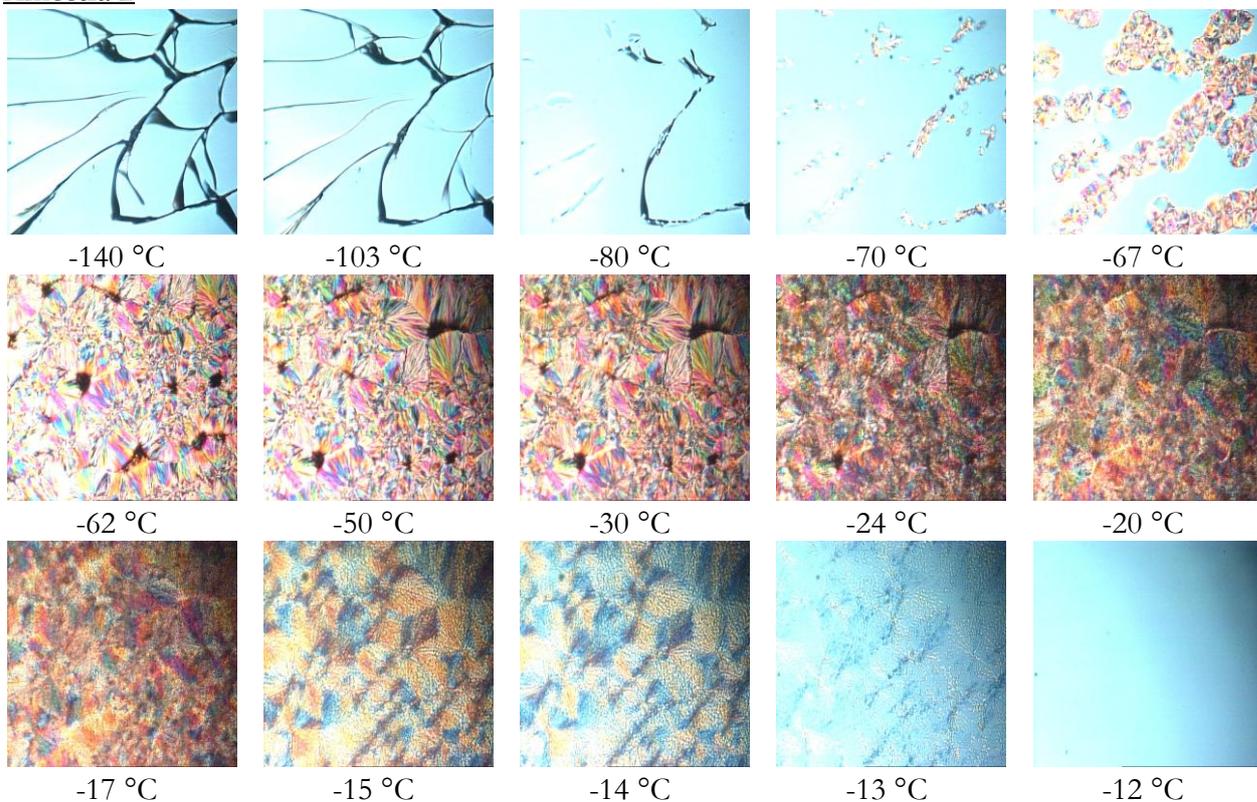
Amostra 1Amostra 2

Figura 3.29. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de duas amostra de *trans*-4-metilciclo-hexanol: Amostra 1 - $\beta = |1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$; Amostra 2 - $\beta = |10 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$; ampliação 200x.

↳ Estudo por XRPD

Na Figura 3.30, encontram-se os difratogramas de raios-X correspondentes a um ciclo de arrefecimento/aquecimento de *trans*-4-metilciclo-hexanol. Analisando estes dados, verifica-se que se obtém apenas uma forma cristalina. Os difratogramas obtidos a $T = -100\text{ °C}$ e $T = -75\text{ °C}$ indicam a presença simultânea de sólido cristalino e amorfo.

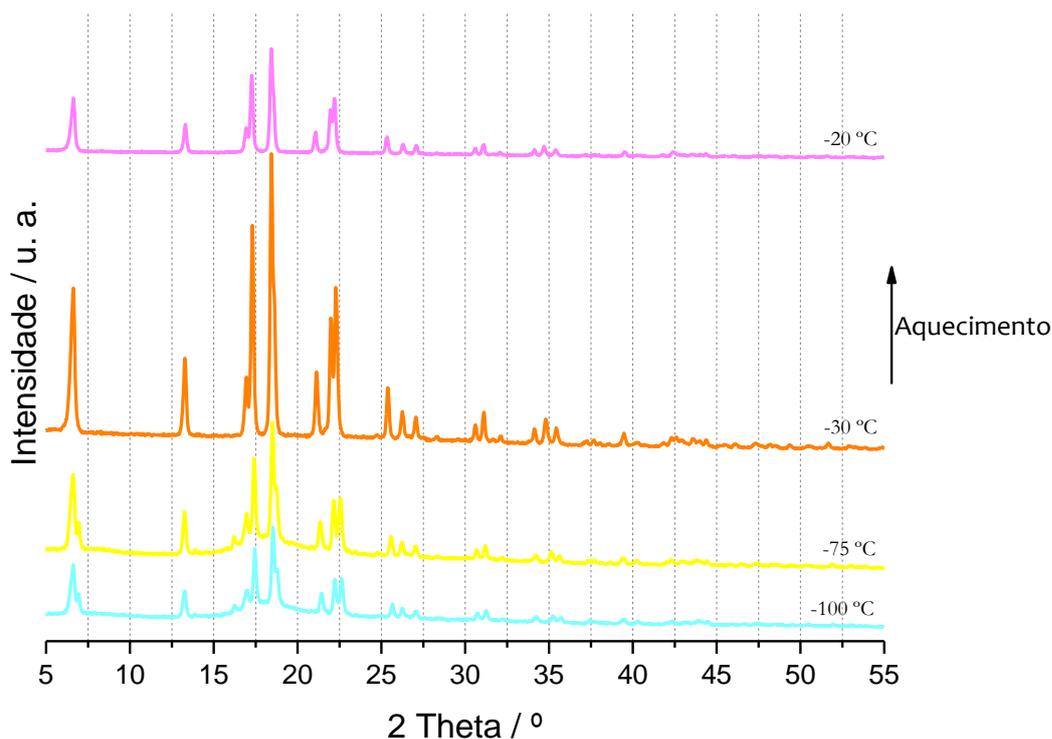


Figura 3.30. Difratogramas de raios-X de *trans*-4-metilciclo-hexanol obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim |6\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

3.4 Isómeros de 1,4-Dimetilciclo-hexano

3.4.1 *cis*-1,4-Dimetilciclo-hexano

↳ Estudo do comportamento térmico por DSC e PLTM

Na Figura 3.31, encontram-se ilustradas curvas de arrefecimento, $\beta = |10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}|$, de *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano correspondentes ao primeiro (a) e ao segundo (b) arrefecimento da amostra em estudo. Observa-se apenas uma transformação exotérmica a $T_{L-II} = (-114 \pm 3)\text{ °C}$. Na

Tabela 3.10 estão representados os valores termodinâmicos desta transição de fase para as duas amostras analisadas.

Na Figura 3.32, estão representadas as curvas do primeiro (c) e do segundo (d) aquecimento, correspondentes aos arrefecimentos ilustrados na Figura 3.31. Em todas as curvas, observam-se duas transformações de fase, uma exotérmica a $T_{\text{II-I}} = (-121,6 \pm 0,7) \text{ } ^\circ\text{C}$ e outra endotérmica a $T_{\text{fus,I}} = (-89,57 \pm 0,02) \text{ } ^\circ\text{C}$. Os dados termodinâmicos para estas transições de fase encontram-se na Tabela 3.10.

Para esclarecer a natureza das transformações de fase registadas por DSC, realizou-se a análise térmica por PLTM. As imagens obtidas encontram-se ilustradas na Figura 3.33. O composto foi inicialmente arrefecido e a $T \sim -154 \text{ } ^\circ\text{C}$ observa-se a cristalização do líquido numa forma anisotrópica (forma II). Ao aquecer esta forma, ocorre uma transição sólido-sólido a $T \sim -127 \text{ } ^\circ\text{C}$, dando origem a outra forma, também anisotrópica (forma I). A forma I funde a $T \sim -90 \text{ } ^\circ\text{C}$. Estes resultados estão concordantes com os resultados obtidos por DSC, correspondendo a transformação exotérmica observada a $T_{\text{II-I}} = (-121,6 \pm 0,7) \text{ } ^\circ\text{C}$ a uma transição de fase entre formas polimórficas. Verificou-se por PLTM que a transição sólido-sólido não é reversível nas condições usadas (Anexos - Figura A4).

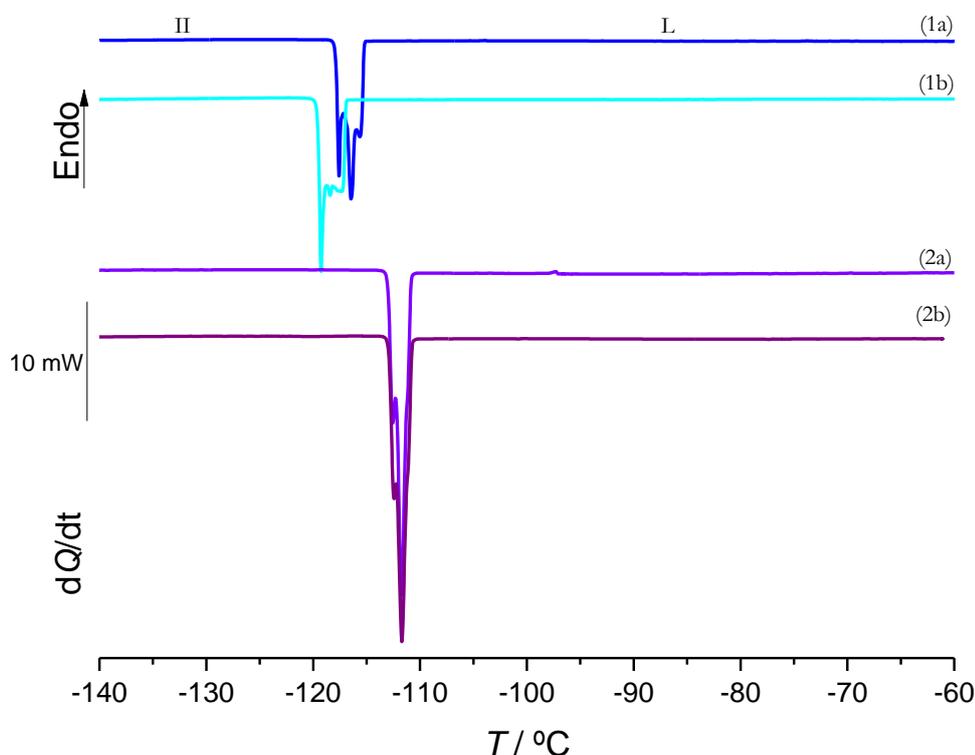


Figura 3.31. Curvas de DSC de duas amostras de *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano: (a) 1º Arrefecimento e (b) 2º Arrefecimento; $m_1 = 2,23 \text{ mg}$; $m_2 = 2,95 \text{ mg}$; $\beta = |10 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

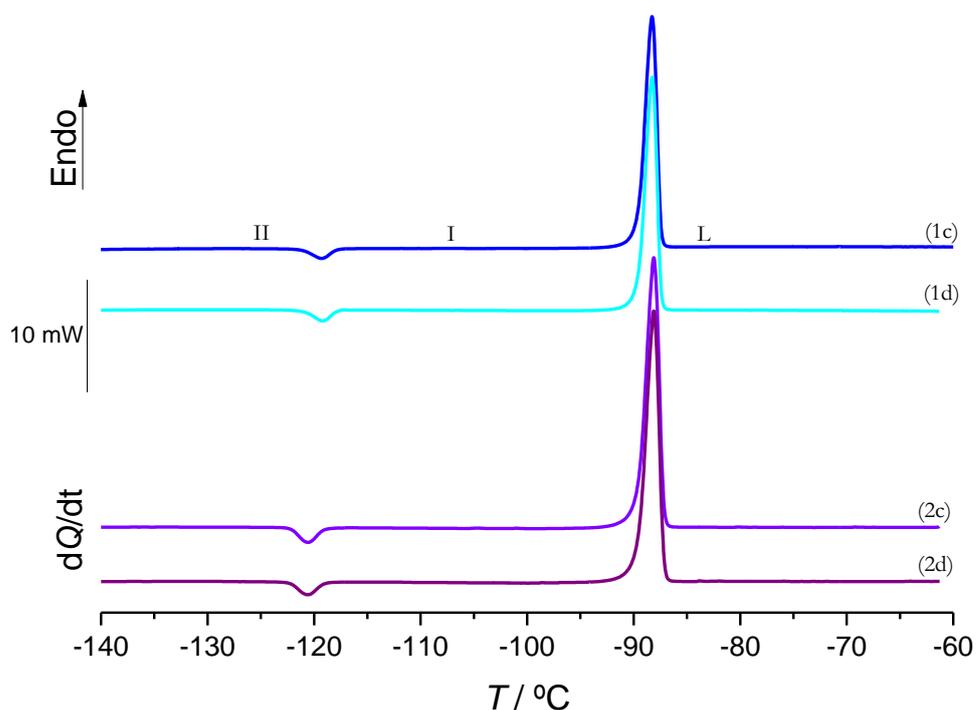


Figura 3.32. Curvas de DSC de duas amostras de *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano: (c) 1º Aquecimento e (d) 2º Aquecimento; $m_1 = 2,23$ mg; $m_2 = 2,95$ mg; $\beta = 10$ °C·min⁻¹.

Tabela 3.10. Valores de temperatura, entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano; $\beta = |10$ °C·min⁻¹; $n = 2$.

Arrefecimento					
Amostra, n	$T_{L-II}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{L-II}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{L-II}S / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		
1a	-115,3	-9,0	-56,9		
1b	-116,9	-8,8	-56,5		
2a	-111,1	-9,3	-57,6		
2b	-111,0	-9,3	-57,5		
Média	(-114 ± 3)	(-9,1 ± 0,3)	(-57,1 ± 0,5)		
Aquecimento					
Amostra, n	$T_{II-I}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{fus},I}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{II-I}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus},I}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus},I}S / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1c	-121,1	-89,57	-0,81	11,95	65,1
1d	-120,9	-89,55	-0,83	11,95	65,1
2c	-122,1	-89,59	-0,82	11,81	64,4
2d	-122,2	-89,56	-0,72	11,86	64,6
Média	(-121,6 ± 0,7)	(-89,57 ± 0,02)	(-0,80 ± 0,05)	(11,89 ± 0,07)	(64,8 ± 0,4)

a) 1º arrefecimento; b) 2º arrefecimento; c) 1º aquecimento; d) 2º aquecimento

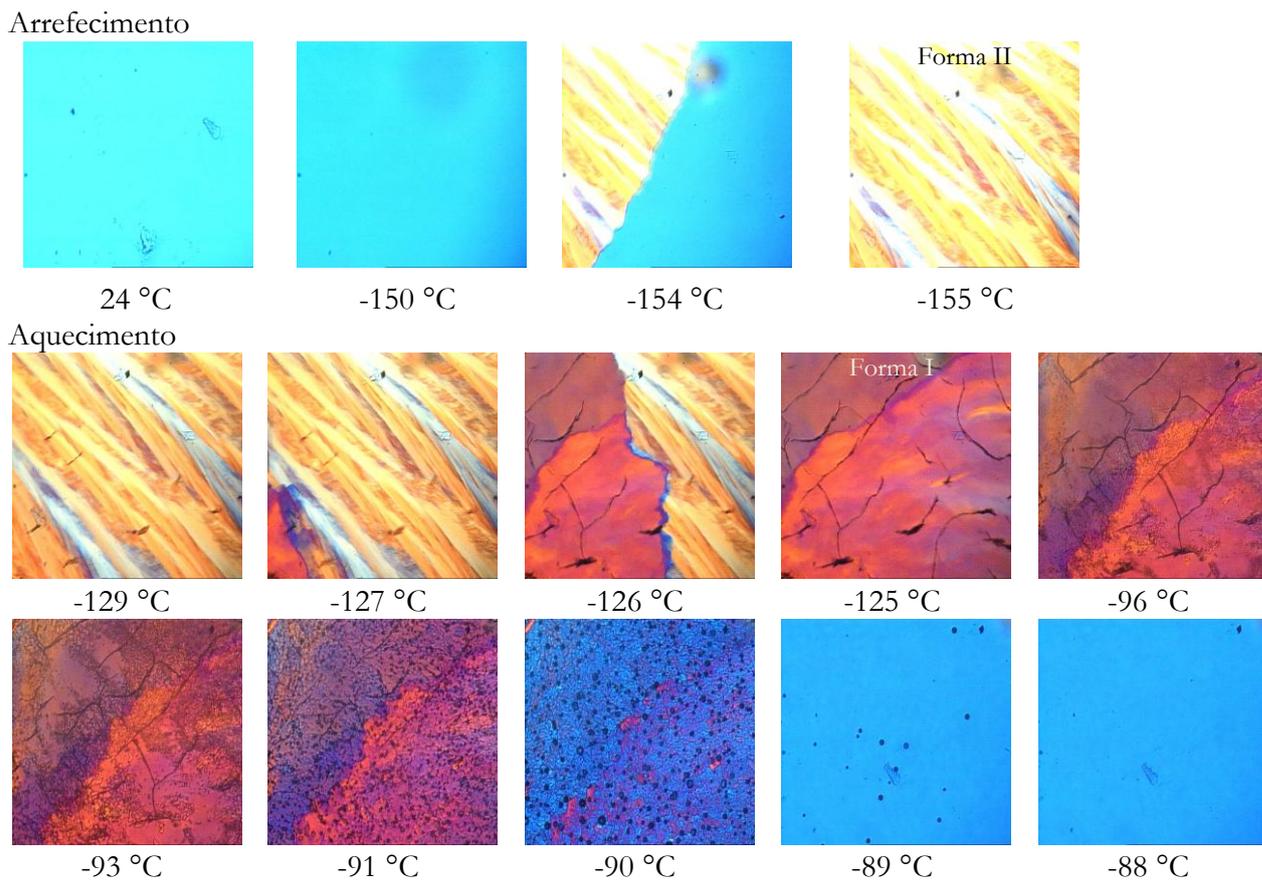


Figura 3.33. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

↪ Estudo por XRPD

Na Figura 3.34 estão representados os difratogramas de raios-X de *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento. O composto foi arrefecido até -145 °C e o difratograma obtido indica a formação de uma fase sólida cristalina, forma II. No processo de aquecimento desta forma observa-se a transição para a forma I, no intervalo de temperatura compreendido entre -145 °C e -130 °C. O difratograma de raios-X obtido a $T = -140 \text{ }^\circ\text{C}$, corresponde a uma mistura das duas formas (forma I+II). A $T = -130 \text{ }^\circ\text{C}$ obtém-se a forma I pura. A conjugação dos resultados obtidos pela análise térmica e por difração de raios-X permite concluir que estamos na presença de duas formas polimórficas.

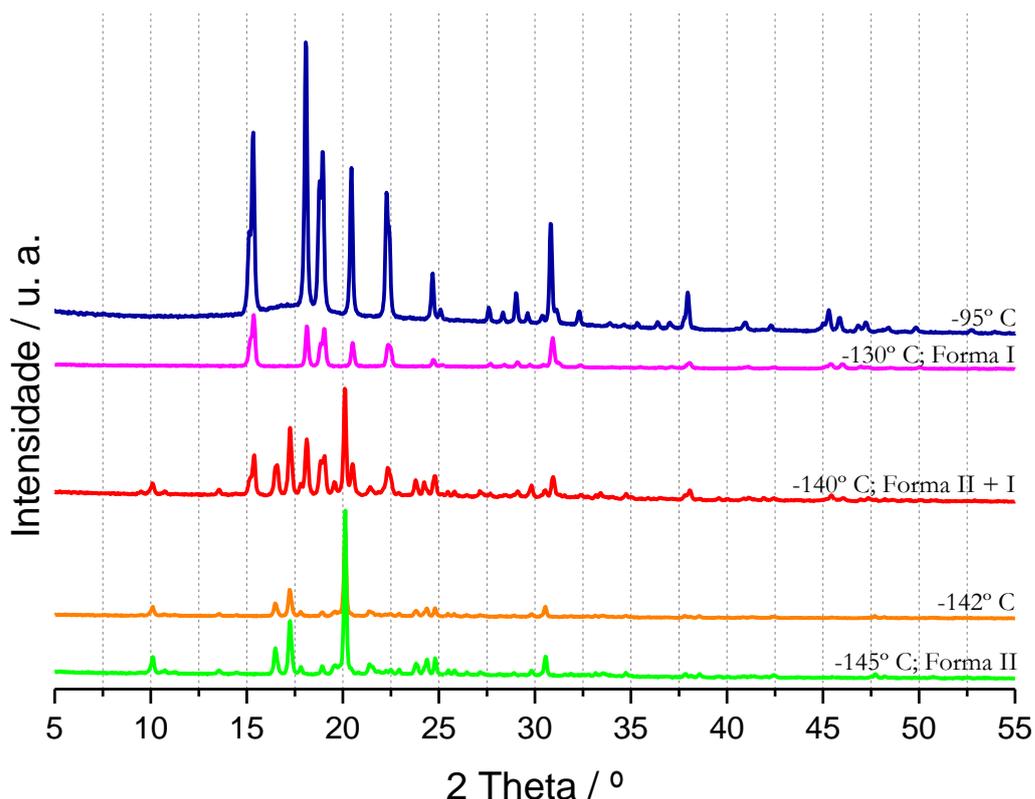


Figura 3.34. Difratogramas de raios-X de *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano a várias temperaturas obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim |6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

3.4.2 *trans*-1,4-Dimetilciclo-hexano

↪ Estudo do comportamento térmico por DSC e PLTM

Na Figura 3.35, encontram-se ilustradas curvas de arrefecimento de duas amostras de *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano, efetuadas com $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$. As curvas correspondem ao primeiro (a) e ao segundo (b) arrefecimento da amostra em estudo. Observa-se apenas uma transformação exotérmica a $T_{\text{crist}} = (-56 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$, correspondente à cristalização do líquido como confirmado por PLTM (Figura 3.37).

As curvas do aquecimento das duas amostras estão ilustradas na Figura 3.36, registando-se apenas uma transformação endotérmica a $T_{\text{fus}} = (-38,8 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$, que está de acordo com a literatura⁷⁵, relativa à fusão do sólido formado no arrefecimento, como comprovado por PLTM (Figura 3.37). Os parâmetros termodinâmicos das transições de fase encontram-se na Tabela 3.11.

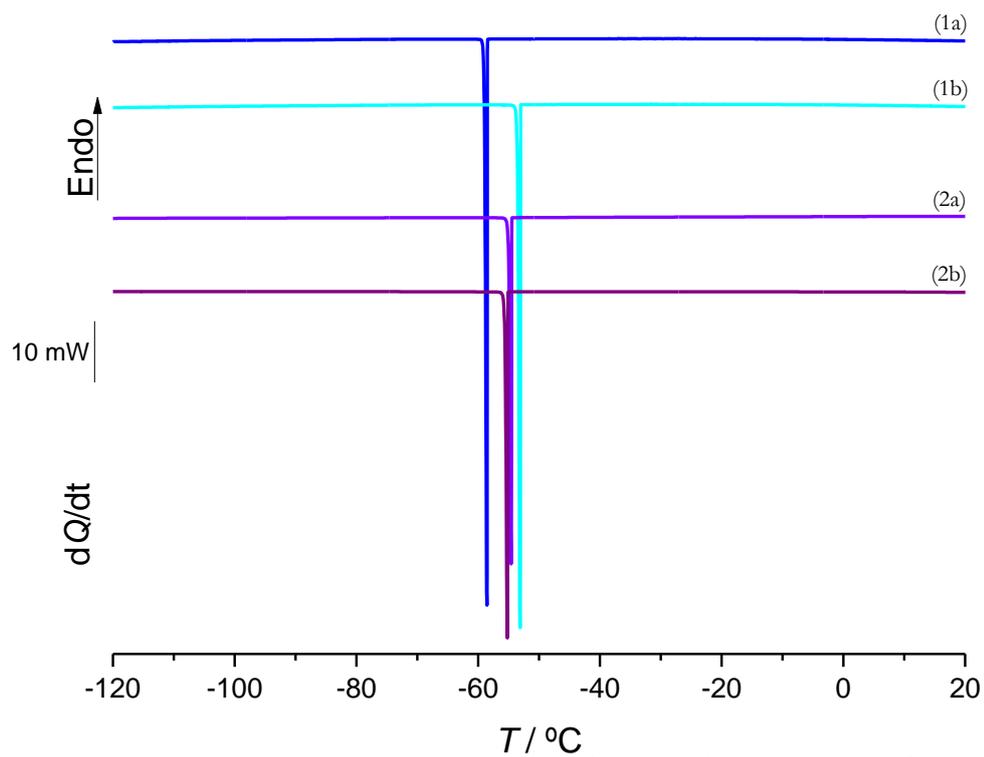


Figura 3.35. Curvas de DSC de duas amostras de *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano: (a) 1º Arrefecimento e (b) 2º Arrefecimento; $m_1 = 2,94$ mg; $m_2 = 1,92$ mg; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

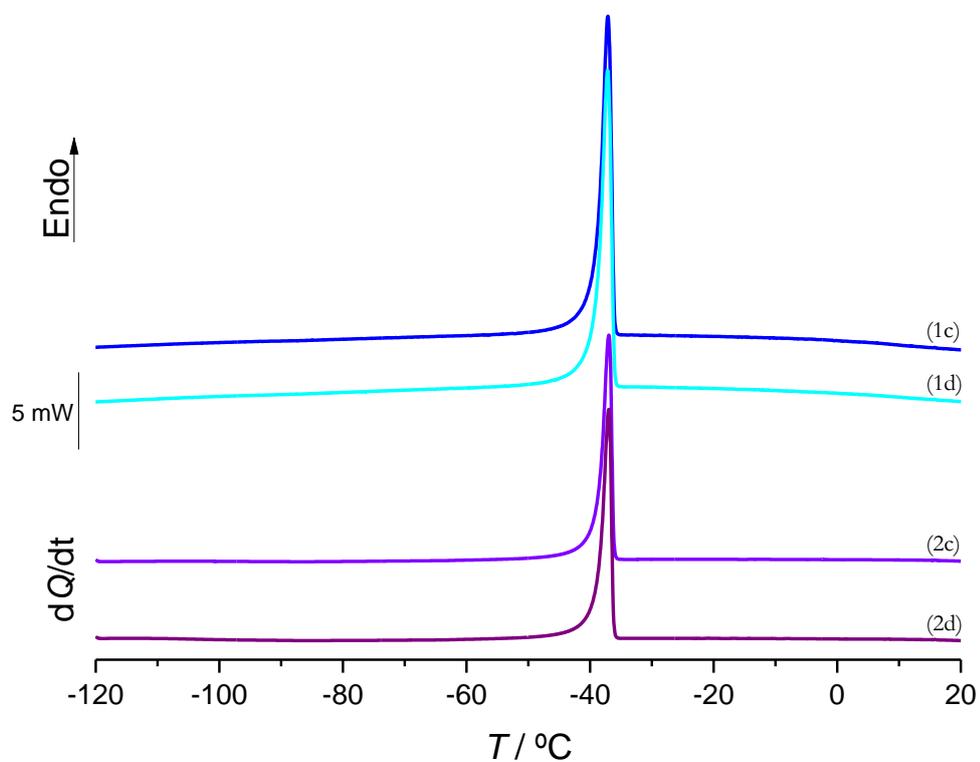


Figura 3.36. Curvas de DSC de duas amostras de *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano: (a) 1º Aquecimento e (b) 2º Aquecimento; $m_1 = 2,94$ mg; $m_2 = 1,92$ mg; $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

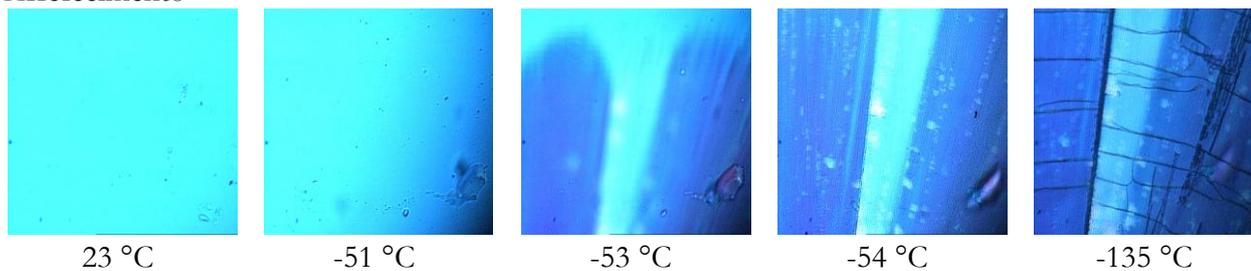
3. Resultados e Discussão

Tabela 3.11. Valores de temperatura, entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$; $n = 4$.

Amostra, n	$T_{\text{crist}}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{crist}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{crist}}S /$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{fus}}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{fus}}H /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}S /$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1a	-58,5	-16,8	-78,26	-39,0	14,6	62,4
1b	-53,0	-16,6	-75,50	-39,1	14,2	60,8
2a	-54,5	-16,2	-73,90	-38,8	15,6	66,7
2b	-55,1	-16,2	-74,24	-38,8	15,9	67,8
3a	-50,6	-16,4	-73,52	-38,6	15,9	67,9
3b	-50,8	-16,5	-74,07	-38,6	15,7	67,0
4a	-62,4	-16,2	-76,96	-38,8	15,8	67,5
4b	-63,9	-16,2	-77,24	-38,9	16,5	70,6
Média	(-56 ± 5)	$(-16,4 \pm 0,2)$	(-76 ± 2)	$(-38,8 \pm 0,2)$	$(15,5 \pm 0,8)$	$(66,3 \pm 3,2)$

a) 1º arrefecimento/aquecimento; b) 2º arrefecimento/aquecimento

Arrefecimento



Aquecimento

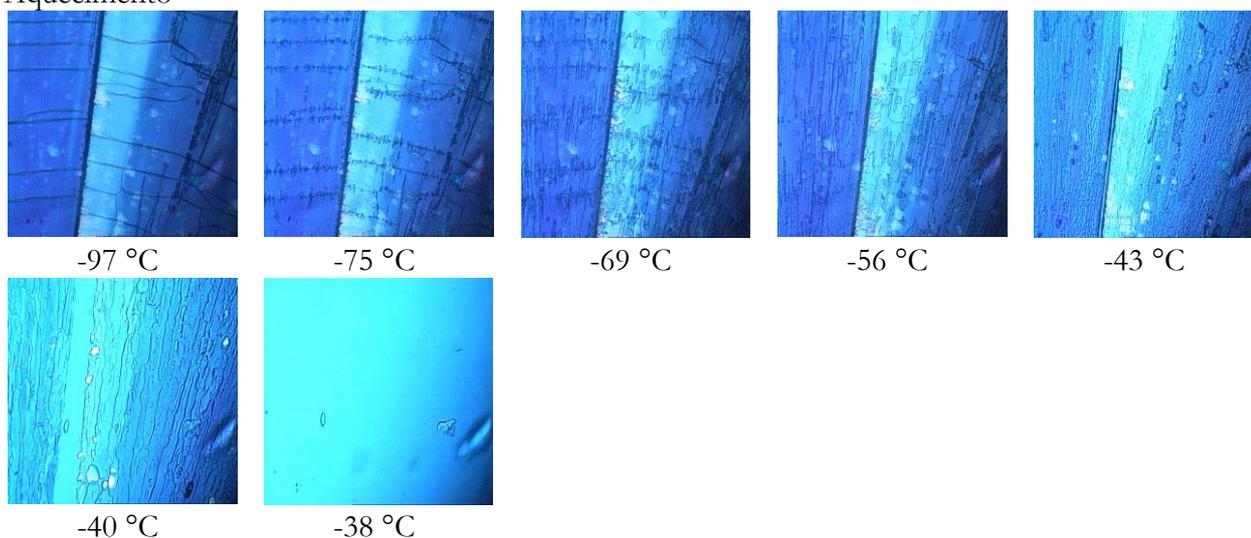


Figura 3.37. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano num ciclo de arrefecimento/aquecimento; ampliação 200x; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

↳ Estudo por XRPD

Os difratogramas de raios-X de *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano estão ilustrados na Figura 3.38. Ao analisar os difratogramas obtidos a diferentes temperaturas verifica-se que estamos na presença de apenas uma forma cristalina.

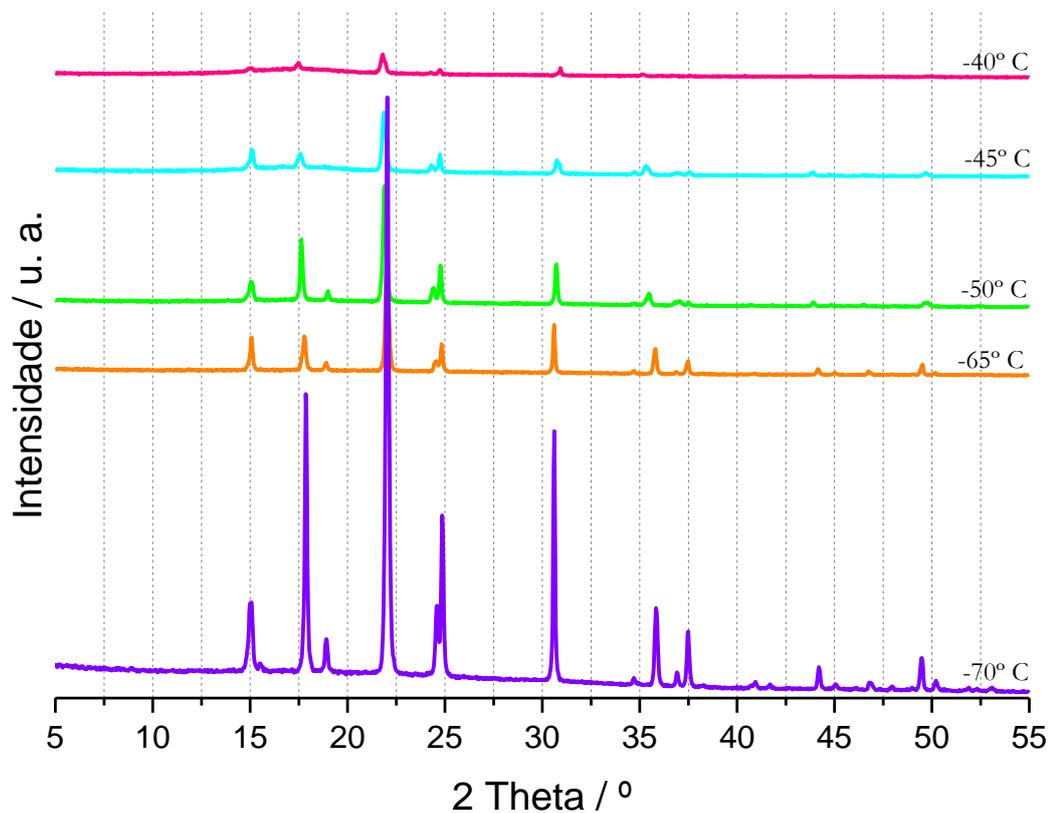


Figura 3.38. Difratogramas de raios-X de *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano a várias temperaturas obtidos num ciclo de arrefecimento/aquecimento; $\beta \sim |6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

Capítulo 4

Conclusões

4 Conclusões

O parâmetro asfericidade, obtido a partir da superfície de Hirshfeld, revelou potencialidade na previsão de formação de mesofases de cristal plástico. Neste trabalho foi possível calcular a asfericidade para os isómeros geométricos do 1,3-ciclo-hexanodiol pois temos disponíveis as respetivas estruturas cristalinas. Para o isómero *trans* obteve-se para a asfericidade um valor igual a $\Omega = 0,021$ e para o isómero *cis* $\Omega = 0,035$, os quais prevêm corretamente a existência de fase de cristal plástico no *trans* e a sua ausência no *cis*.

A investigação deste isómero vem complementar os dados já existentes para os isómeros 1,2 e 1,4, e permite concluir que para esta família de compostos di-hiroxilados de ciclo-hexano a capacidade de formação de mesofase de cristal plástico estará de alguma forma relacionada com a orientação dos grupos hidroxilo na molécula. Quando um dos grupos hidroxilo se encontra em posição equatorial e o outro em posição axial os compostos apresentam mesofase de cristal plástico independentemente do facto de a molécula ser *cis* ou *trans*.

Esta observação também se aplica ao isómero *cis*-2-metilciclo-hexanol que apresenta mesofase de cristal plástico, e na qual um dos grupos substituintes se encontra em posição axial e o outro equatorial. Relativamente ao isómero *cis*-4-metilciclo-hexanol, atendendo às observações anteriores, seria previsível a existência de mesofase de cristal plástico, no entanto, a sua formação não foi detetada por nenhum dos métodos instrumentais de análise usados. Uma razão para a não identificação desta mesofase poderá ser devida à presença de impurezas que de alguma forma condicionem a sua formação. Apesar do grau de pureza indicado pelo fabricante ser elevado (> 98 %) registou-se um pico de fusão muito largo.

Em relação ao isómero *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano também não se registou a formação de mesofase de cristal plástico, mas como esta molécula tem características de polaridade substancialmente diferentes dos compostos acima referidos as conclusões anteriormente retiradas podem não se aplicar. É no entanto de voltar a referir que para o isómero *cis*-1,2-dimetilciclo-hexano foi identificada uma mesofase de cristal plástico²³. Seria interessante calcular para os isómeros de dimetilciclo-hexano a asfericidade, mas não existem estruturas cristalinas publicadas para os isómeros *cis*.

Apresenta-se a seguir um resumo com as principais conclusões obtidas para cada um dos compostos investigados neste projeto.

4. Conclusões

↪ Isômeros de 1,3-Ciclo-hexanodiol

Para o isômero *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol foram identificadas três formas polimórficas: sólido anisotrópico (forma II), sólido isotrópico com características de cristal plástico (forma I), $T_{\text{fus,I}} = (117,6 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Delta_{\text{fus,I}}H = (3,4 \pm 0,1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus,I}}S = (8,7 \pm 0,2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, e sólido isotrópico com características de vidro de cristal plástico. A transição sólido-sólido II-I ocorre a $T_{\text{II-I}} = (76 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ com $\Delta_{\text{II-I}}H = (17 \pm 3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{II-I}}S = (48 \pm 2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Foi resolvida a estrutura cristalina do polimorfo II através de difração de raios-X de monocristal. Este polimorfo cristaliza no sistema ortorrômbico *Pbca* encontrando-se na célula cristalina ambos os enantiômeros.

Relativamente ao isômero *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol foram registradas duas formas polimórficas. A forma I funde a $T_{\text{fus,I}} = (82 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, com $\Delta_{\text{fus,I}}H = (14,6 \pm 1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus,I}}S = (41 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. A forma II, que pode ser obtida no processo de arrefecimento do fundido, transforma-se na forma I a $T_{\text{II-I}} = (39 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

↪ Isômeros de 2-Metilciclo-hexanol

Os estudos efetuados sobre o *cis*-2-metilciclo-hexanol revelaram quatro formas polimórficas. Dois sólidos anisotrópicos (forma I e III), $T_{\text{fus,I}} = (-7 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{fus,I}}H = (6,9 \pm 0,6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus,I}}S = (26 \pm 2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $T_{\text{fus,III}} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$; um sólido isotrópico com características de cristal plástico (forma II) com $T_{\text{fus,II}} \sim -15 \text{ }^\circ\text{C}$. A formação da mesofase de cristal plástico ocorre no processo de arrefecimento do fundido a $T_{\text{L-II}} = (-28 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$. Observou-se ainda uma fase de sólido isotrópico com características de vidro de cristal plástico com $T_g = (-87 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.

Relativamente ao isômero *trans*-2-metilciclo-hexanol apenas se observou uma fase vítrea.

↪ Isômeros de 4-Metilciclo-hexanol

Para o isômero *cis*-4-metilciclo-hexanol foram identificadas três formas polimórficas: duas formas de sólido cristalino, com $T_{\text{fus,A}} \sim (-2 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{fus,B}} \sim (8,8 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$, e uma forma vítrea.

Para o *trans*-4-metilciclo-hexanol foi registada uma fase sólida cristalina com $T_{\text{fus}} = (-13 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{fus}}H = (8,3 \pm 0,8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus}}S = (32 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e também uma fase vítrea.

↪ Isómeros de 1,4-Dimetilciclo-hexano

Relativamente ao isómero *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano foram identificadas duas formas polimórficas. A forma I, já identificada na literatura⁷⁵, com $T_{\text{fus,I}} = (-89,57 \pm 0,02) \text{ } ^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{fus,I}}H = (11,89 \pm 0,07) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus,I}}S = (64,8 \pm 0,4) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. A forma II, identificada pela primeira vez neste trabalho, foi obtida no decurso do arrefecimento do fundido a qual a $T_{\text{II-I}} = (-121,6 \pm 0,7) \text{ } ^\circ\text{C}$ se transforma no polimorfo I mediante uma transformação de fase exotérmica de baixa energia.

Para o isómero *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano observou-se apenas a formação de uma fase anisotrópica já identificada na literatura⁷⁵. Esta forma apresenta $T_{\text{fus}} = (-38,8 \pm 0,2) \text{ } ^\circ\text{C}$ com $\Delta_{\text{fus}}H = (15,5 \pm 0,8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus}}S = (66,3 \pm 3,2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5. Perspetivas Futuras

5 Perspetivas Futuras

Apesar dos compostos adquiridos para estudar neste projeto de investigação apresentarem pureza elevada, > 98 %, registaram-se picos de fusão largos para os isómeros *cis*-2-metilciclo-hexanol, *cis*-4-metilciclo-hexanol e *trans*-4-metilciclo-hexanol, o que poderá ser devido à presença de alguma impureza. Certas impurezas, mesmo em níveis muito baixos de concentração, podem originar este efeito, e alterar o comportamento térmico relativamente ao composto puro. Assim, seria adequado recorrer a processos de purificação como por exemplo destilação. Este procedimento não foi realizado uma vez que o volume de composto disponível era inferior a 1 mL.

Por forma a complementar os resultados obtidos será interessante investigar o estado sólido dos isómeros *cis* e *trans* do 3-metilciclo-hexanol por forma a avaliar a capacidade de formação de fase de cristal plástico e verificar se as conclusões retiradas para os derivados di-hidroxilados são válidas nesta família de isómeros.

A resolução das estruturas cristalinas para os isómeros de metilciclo-hexanol e de dimetilciclo-hexano seria muito importante pois permitiria calcular a asfericidade das moléculas e verificar se este parâmetro também prevê a formação de mesofases de cristal plástico para estes isómeros. Este é no entanto um objetivo difícil de concretizar uma vez que os compostos são líquidos à temperatura ambiente.

O *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol estudado neste trabalho consiste numa mistura dos seus enantiómeros. Será interessante estudar o comportamento térmico dos enantiómeros e avaliar a sua capacidade de formação de mesofase de cristal plástico relativamente à mistura racêmica.

6. Bibliografia

6 Bibliografia

1. Melo, M. E. R. & Rivera, M. H. *Estrutura de Sólidos Amorfos*. Ingenierías 3, 7–14 (2000).
2. Alves, O. L., Gimenez, I. de F. & Mazali, I. O. *Vidros*. Cad. Temáticos Química Nov. na Esc. Edição esp, 13–24 (2001).
3. Florence, A. T. & Attwood, D. *Physicochemical Principles of Pharmacy*. (Press, Pharmaceutical, 2003).
4. Kettle, S. F. A. & Norrby, L. J. *Really, your lattice are all primitive, Mr. Bravais!* J. Chem. Educ. 70, 959–963 (1993).
5. Mitscherlich, E. *Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques*. Ann. Chim. Pys. 14, 172–190 (1820).
6. McCrone, W. C. *Polymorphism: In Physics and Chemistry in Organic Solid State*. (Interscience Publishers, 1965).
7. Buerger, M. J. & Bloom, M. C. *Crystal Polymorphism*. Z. Kristallogr. 96, 182–200 (1937).
8. Nangia, A. *Conformational Polymorphism in Organic Crystals*. Acc. Chem. Res. 41, 595–604 (2008).
9. Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*. (Clarendon Press, 2002).
10. Hilfiker, R. *Polymorphism: In the Pharmaceutical Industry*. (Wiley-VCH, 2006).
11. Griesser, U. J., Weigand, D., Rollinger, J. M., Haddow, M. & Gstrein, E. *The Crystal Polymorphs of Metazachlor - Identification and thermodynamic stability*. J. Therm. Anal. Calorim. 77, 511–522 (2004).
12. Paulus, E. F., Leusen, F. J. J. & Schmidt, M. U. *Crystal Structures of Quinacridones*. Cryst. Eng. Comm. 9, 131–143 (2007).
13. Vrcelj, R. M., Sherwood, J. N., Kennedy, A. R., Gallagher, H. G. & Gelbrich, T. *Polymorphism in 2-4-6 Trinitrotoluene*. Cryst. Growth Des. 3, 1027–1032 (2003).
14. Giron, D., Mutz, M. & Gamier, S. *Solid-state of Pharmaceutical Compounds*. J. Therm. Anal. Calorim. 77, 709–747 (2004).
15. Brittain, H. G. *Physical Characterization of Pharmaceutical Solids*. (Marcel Dekker, 1995).
16. Brittain, H. G. *Polymorphism in Pharmaceutical Solids*. (Marcel Dekker, 1999).
17. Wunderlich, B. & Grebowicz, J. *Thermotropic Mesophases and Mesophase Transitions of Linear, Flexible Macromolecules*. Adv. Polym. Sci. 60, 1–59 (1984).
18. Friedel, M. G. *Les Etats Mésomorphes de la Matière*. Ann. Phys. 18, 273–474 (1922).

6. Bibliografia

19. Ubbelohde, A. R. *The Molten State of Matter. Melting and Crystal Structure*. (John Wiley & Sons, **1978**).
20. Gray, G. W. & Winsor, P. A. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*. (E. Horwood, **1974**).
21. Staveley, L. A. K. Phase Transitions in Plastic Crystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 13, 351–368 (**1962**).
22. Blokhin, A. V., Kabo, G. J., Kozyro, A. A., Ivashkevich, L. S., Krasulin, A. P., Diky, V. V. & Maksimuk, Y. V. *Thermodynamic Properties of 1-Methylcyclopentanol and 1-Chloro-1-methylcyclopentane in the Ideal Gas State*. *Thermochim. Acta* 292, 19–29 (**1997**).
23. Kabo, G. J., Kozyro, A. A., Frenkel, M. & Blokhin, A. V. *Solid Phase Transitions of the Cyclohexane Derivatives and the Model of Energy States of Molecules in Plastic Crystals*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 326, 333–355 (**1999**).
24. Kabo, G. J., Blokhin, A. V., Charapennikau, M. B., Kabo, a. G. & Sevruk, V. M. *Thermodynamic properties of adamantane and the energy states of molecules in plastic crystals for some cage hydrocarbons*. *Thermochim. Acta* 345, 125–133 (**2000**).
25. Bazyleva, A. B., Blokhin, A. V., Kabo, G. J., Kabo, A. G. & Paulechka, Y. U. *Thermodynamic properties of 1-bromoadamantane in the condensed state and molecular disorder in its crystals*. *J. Chem. Thermodyn.* 37, 643–657 (**2005**).
26. Bazyleva, A. B., Kabo, G. J. & Blokhin, A. V. *On energy models of orientational disorder of molecules in plastic crystals*. *Phys. B Condens. Matter* 383, 243–252 (**2006**).
27. Pardo, L. C., Lunkenheimer, P. & Loidl, A. *Alpha and beta relaxation dynamics of a fragile plastic crystal*. *J. Chem. Phys.* 124, 124911–124917 (**2006**).
28. Willart, J. F., Descamps, M. & Van Miltenburg, J. C. *Calorimetric Investigations of Stable and Metastable Phases of Cyanoadamantane Glassy Crystal*. *Phase Transitions* 76, 239–246 (**2003**).
29. Clark, T., McKervey, M. A., Mackle, H. & Rooney, J. J. *Pre-melting transitions in caged hydrocarbons, a general theory of disorder in plastic crystals*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 70, 1279–1291 (**1974**).
30. Charapennikau, M. B., Blokhin, A. V., Kabo, G., Kabo, A. G., Diky, V. V. & Gusakov, A. G. *Thermodynamic properties and the plastic crystal state of 2-methyl-2-adamantanol*. *Thermochim. Acta* 382, 109–118 (**2002**).
31. Arntz, H. & Schneider, G. M. *Calorimetric Investigations of Plastic Crystals at Low Temperatures and High Pressures with Differential Scanning Calorimetry*. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 69, 139–145 (**1980**).
32. Mooibroek, S., Wasylishen, R. E., Macdonald, J. B., Ratcliffe, C. I. & Ripmeester, J. *A Nuclear Magnetic Resonance Study of tert-butylaldehyde and tert-butyl iodide*. *Can. J. Chem.* 66, 734–740 (**1987**).

33. Hasebe, T., Nakamura, N. & Chihara, H. *Molecular Motion and Phase Transitions in 2-Methyl-2-nitropropane as Studied by Proton Magnetic Resonance and Relaxation*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 179–183 (1984).
34. Bräuninger, S., Dou, S. Q., Fuess, H., Schmahl, W., Strauss, R. & Weiss, A. *Orientational Disorder in Solid Composed of the Ellipsoid-Shape Molecules Trichloromethyltrimethylsilane, $Cl_3CSi(CH_3)_3$, *t*-Butyltrichlorosilane, $(CH_3)_3CSiCl_3$, and *t*-Butyldimehtylchlorosilane, $(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$* . Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 98, 1096–1099 (1994)..
35. Ishikawa, S. & Ando, I. *Structural Studies of *n*-Octadecanol by Variable-Temperature Solid-Solid High-resolution ^{13}C NMR Spectroscopy*. J. Mol. Struct. 291, 183–190 (1993).
36. Moriya, K., Matsuo, T. & Suga, H. *Thermodynamic Properties of Alkali and Thallium Nitrites: The Ionic Plastically Crystalline State*. Thermochim. Acta 132, 133–140 (1988).
37. Würflinger, A. *Dielectric Studies under Pressure of the Plastic Phases of Some Alcohols*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 95, 1040–1046 (1991).
38. Chandra, D., Helms, J. H. & Majumdar, A. *Ionic Conductivity in Ordered and Disordered Phases of Plastic Crystals*. J. Electrochem. Soc. 141, 1921–1927 (1994).
39. Singh, L. P. & Murthy, S. S. N. *Dielectric and Calorimetric Investigation of an Unusual Two-component Plastic Crystal: Cyclohexanol-Neopentylglycol*. Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 5110–5118 (2009).
40. Adams, J. M., Snyderman, D. M. & Conradi, M. S. *The Solid Phase of Cyclooctanone Studied by Thermal, Nuclear Magnetic Resonance and Dielectric Techniques*. J. Phys. Chem. 97, 11092–11095 (1993).
41. Vassal, A. G. & Szwarc, H. *Thermodynamic Properties of Cycloketones: A DSC Study*. Thermochim. Acta 320, 141–154 (1998).
42. Postel, M. & Riess, J. G. *Plastic Phase in Globular Phosphorus Compounds. A New Structural Criterion for Plastic Behavior*. J. Phys. Chem. 81, 2634–2637 (1977).
43. Jin, L., Howlett, P. C., Pringle, J. M., Janikowski, J., Armand, M., MacFarlane, D. R. & Forsyth, M. *An Organic Ionic Plastic Crystal Electrolyte for Rate Capability and Stability of Ambient Temperature Lithium Batteries*. Energy Environ. Sci. 7, 3352–3361 (2014).
44. Romanenko, K., Pringle, J. M., O'Dell, L. A. & Forsyth, M. *New Insights into the Thermal Behaviour of Organic Ionic Plastic Crystals: Magnetic Resonance Imaging of Polycrystalline Morphology Alterations Induced by Solid–Solid Phase Transitions*. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 18991–19000 (2015).
45. Pringle, J. M., Howlett, P. C., MacFarlane, D. R. & Forsyth, M. *Organic Ionic Plastic Crystals: Recent Advances*. J. Mater. Chem. 20, 2056–2062 (2010).
46. Golemme, A., Zamir, S., Poupko, R., Zimmermann, H. & Luz, Z. *Self-diffusion in the Plastic Phase of Succinonitrile by 2H NMR Quadrupole Echo Train*. Mol. Phys. 81, 569–578 (1994).

6. Bibliografia

47. Rogers, R. N. & Ortiz, L. W. *Thermal Characterization of the Plastic Crystalline Phase*. *Thermochim. Acta* 3, 379–381 (1972).
48. Diky, V. V., Kabo, G. J., Kozyro, A. A., Krasulin, A. P. & Sevruk, V. M. *Thermodynamic properties of crystalline and liquid chlorocyclohexane and inversion of ring*. *J. Chem. Thermodyn.* 26, 1001–1013 (1994).
49. Kabo, G. J., Blokhin, A. V., Kozyro, A. A., Diky, V. V., Ivashkevich, L. S., Krasulin, A. P., Sevruk, V. M. & Frenkel, M. *Thermodynamic properties and phase transitions of 1-methylcyclohexanol and 1-chloro-1-methylcyclohexane*. *Thermochim. Acta* 313, 111–124 (1998).
50. Moura Ramos, J. J., Sousa, R. J. C., Correia, N. T. & Dionísio, M. S. C. *Molecular Motions in a Molecular Crystal: Tetrachloro-m-Xylene*. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, 571–577 (1996).
51. Tanabe, T. & Nakamura, D. *Novel Ionic Plastic Phase of $[(CH_3)_4N]SCN$ Obtainable above 455 K Studied by Proton Magnetic Resonance, Electrical Conductivity and Thermal Measurements*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 987–990 (1991).
52. Canotilho, J. *Dissertação de Doutoramento: Polimorfismo de Compostos Orgânicos. Polimorfos da Terfenadina*. (Universidade de Coimbra, 1999).
53. Timmermans, J. *Plastic Crystal: A Historical Review*. *J. Phys. Chem. Solids* 18, 1–8 (1961).
54. Wunderlich, B. *The Detection of Conformational Disorder by Thermal Analysis*. *Pure Appl. Chem.* 61, 1347–1351 (1989).
55. Timmermans, J. *Researches in Stoichiometry. I. The Heat of Fusion of Organic Compounds*. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 44, 17–40 (1935).
56. Frenkel, J. *On the Liquid State and the Theory of Fusion*. *Trans. Faraday Soc.* 33, 58–65 (1937).
57. Pauling, L. *The Rotational Motion of Molecules in Crystals*. *Phys. Rev.* 36, 430–443 (1930).
58. Fowler, R. H. *A Theory of the Rotations of Molecules in Solids and of the Dielectric Constant of Solids and Liquids*. *Proc. R. Soc. A* 149, 1–28 (1935).
59. Parsonage, N. G. & Staveley, L. A. K. *Disorder in Crystals*. (Clarendon Press, 1978).
60. Brot, C. & Renaud, M. *Changements de Phase et Mouvements Orientationnels dans les Cristaux Moléculaires*. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristal.* 95, 183–201 (1972).
61. Ibberson, R. M., Parsons, S., Allan, D. R. & Bell, A. M. T. *Polymorphism in cyclohexanol*. *Acta Crystallogr. B.* 64, 573–82 (2008).
62. Richards, J. W. *Relations between the Melting Points and the Latent Heats of Fusion of the Metals*. *Chem. News* 75, 278–279 (1897).
63. Walden, P. *Über die Schmelzwärme, Spezifisch Kohäsion und die Molekulargröße bei der Schmelztemperatur*. *Z. Elektrochem.* 14, 713–728 (1908).

64. Wunderlich, B. *A Classification of Molecules, Phases and Transitions as Recognized by Thermal Analysis*. *Thermochim. Acta* 341, 37–52 (1999).
65. Wunderlich, B. *The Detection of Conformational Disorder by Thermal Analysis*. *Thermochim. Acta* 162, 59–67 (1990).
66. Bebiano, S. V. S., Rosado, M. T. S., Castro, R. A. E., Ramos Silva, M., Canotilho, J., Maria, T. M. R. & Eusébio, M. E. S. *Polymorphism of cis-1,4-cyclohexanediol, a new plastic crystal former. Considerations on isomeric cyclohexanediols plastic crystal forming abilities*. *J. Mol. Struct.* 1078, 10–19 (2014).
67. Spackman, M. a. & Jayatilaka, D. *Hirshfeld surface analysis*. *Cryst. Eng. Comm.* 11, 19-32 (2009).
68. Luo, J., Jensen, A. H., Brooks, N. R., Sniekers, J., Knipper, M., Aili, D., Li, Q., Vanroy, B., Wübbenhorst, M., Yan, F., Meervelt, L. V., Shao, Z., Fang, J., Luo, Z., Vos, D. E. D., Binnemans, K. & Fransaeer, J. *1,2,4-Triazolium perfluorobutanesulfonate as an Archetypal Pure Protic Organic Ionic Plastic Crystal Electrolyte for all-solid-state Fuel Cells*. *Energy Environ. Sci.* 8, 1276–1291 (2015).
69. Pringle, J. M. *Recent Progress in the Development and Use of Organic Ionic Plastic Crystal Electrolytes*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 1339–1351 (2013).
70. Abouimrane, A., Abu-Lebdeh, Y., Alarco, P.-J. & Armand, M. *Plastic Crystal-Lithium Batteries: An Effective Ambient Temperature All-Solid-State Power Source*. *J. Electrochem. Soc.* 151, A1028–A1031 (2004).
71. Divi, S., Chellappa, R. & Chandra, D. *Heat capacity measurement of organic thermal energy storage materials*. *J. Chem. Thermodyn.* 38, 1312–1326 (2006).
72. Whitener, G. D., Hagadorn, J. R. & Arnold, J. *Synthesis and Characterization of a New Class of Chelating Bis(amidinate) Ligands*. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 11, 1249–1255 (1999).
73. Bennani, Y. L. & Hanessian, S. *trans-1,2-Diaminocyclohexane Derivatives as Chiral Reagents, Scaffolds, and Ligands for Catalysis: Applications in Asymmetric Synthesis and Molecular Recognition*. *Chem. Rev.* 97, 3161–3196 (1997).
74. Nakamura, N., Suga, H. & Seki, S. *Calorimetric Study on Orientationally Disordered Crystals. Cyclohexene Oxide and Cyclohexanone*. *Chem. Soc. Japan* 53, 2755–2761 (1980).
75. Huffman, H. M., Todd, S. S. & Oliver, G. D. *Low Temperature Thermal Data on Eight C₈H₁₆ Alkylcyclohexanes*. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 584–592 (1949).
76. Maria, T. M. R., Costa, F. S., Leitão, M. L. P. & Redinha, J. S. *A calorimetric student of phase transitions for some cyclohexanediols*. *Thermochim. Acta* 269/270, 405–413 (1995).
77. Leitão, M. L. P., Castro, R. A. E., Costa, F. S. & Redinha, J. S. *Phase transitions of 1,2-cyclohexanediol isomers studied by polarised light microscopy and differential thermal analysis*. *Thermochim. Acta* 378, 117–124 (2001).

6. Bibliografia

78. Maria, T. M. R., Castro, R. A. E., Bebian, S. S., Ramos Silva, M., Matos Beja, A., Canotilho, J. & Eusébio, M. E. S. *Polymorphism of trans -1,4-Cyclohexanediol: Conformational Isomorphism*. Cryst. Growth Des. 10, 1194–1200 (2010).
79. Balsells, J., Mejorado, L., Phillips, M., Ortega, F., Aguirre, G., Somanathan, R. & Walsh, P. J. *Synthesis of chiral sulfonamide/Schiff base ligands*. Tetrahedron Asymmetry 9, 4135–4142 (1998).
80. Campbell, L. M. *Cyclohexane*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley-VCH 2012).
81. Musser, M. T. *Cyclohexanol and Cyclohexanone*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley-VCH 2005).
82. Li, N., Su, Q., Tan, F. & Zhang, J. *Effect of 1,4-Cyclohexanediol on Percutaneous Absorption and Penetration of Azelaic Acid*. Int. J. Pharm. 387, 167–171 (2010).
83. Li, N., Jia, W., Zhang, Y., Tan, F. & Zhang, J. *Synergistic Effect of 1,4-Cyclohexanediol and 1,2-Hexanediol on Percutaneous Absorption and Penetration of Metronidazole*. Int. J. Pharm. 415, 169–174 (2011).
84. Rosado, L. M., Solís, C. T., Romero, M. P. C., Popoca, E. A., Santoyo, A. S., Lazarini, L. A., Dazenda, S. F., Legleu, C. E. C. & Treviño, S. V. *Co-Carcinogenic Effect of Cyclohexanol on the Development of Preneoplastic Lesions in a Rat Hepatocarcinogenesis Model*. Mol. Carcinog. 46, 524–533 (2007).
85. Bartholomäus, R., Harms, K., Levina, A. & Lay, P. A. *Synthesis and characterization of a chromium(V) cis-1,2-cyclohexanediolato complex: a model of reactive intermediates in chromium-induced cancers*. Inorg. Chem. 51, 11238–11240 (2012).
86. Giavaresi, G., Tschon, M., Daly, J. H., Liggat, J. J., Fini, M., Torricelli, P. & Giardino, R. *Natural and Synthetic Polyester for Musculoskeletal Tissue Repair: Experimental in vitro and in vivo evaluations*. Int. J. Artif. Organs. 27, 796–805 (2004).
87. Quan, G. B., Wu, S. S., Lan, Z. G., Yang, H. Y., Shao, Q. Y. & Hong, Q. H. *The Effects of 1,4-Cyclohexanediol on Frozen Ram Spermatozoa*. Cryoletters 34, 217–227 (2013).
88. Galal, A. M., Gul, W., Slade, D., Ross, S. A., Feng, S., Hollingshead, M. G., Alley, M. C., Kaur, G. & ElSohly, M. A. *Synthesis and Evaluation of Dihydroartemisinin and Dihydroartemisinin Acetal Dimers Showing Anticancer and Antiprotozoal Activity*. Bioorganic Med. Chem. 17, 741–751 (2009).
89. Loussouarn, A., Ouadi, A., Morandau, L., Remaud, P., Giles, R., Gustin, J. F. & Webb, J. *Synthesis of New Semi-Rigid Chelating Agents for Samarium-153*. Tetrahedron Lett. 44, 3539–3541 (2003).
90. Hanessian, S., Gomtsyan, A., Simard, M. & Roelens, S. *Molecular Recognition and Self-Assembly by "Weak" Hydrogen Bonding: Unprecedented Supramolecular Helicate Structures form Diamine/Diol Motif*. J. Am. Chem. Soc. 116, 4495–4496 (1994).

91. Steiner, T. & Saenger, W. *Relief of steric strain by intramolecular C-H...O interactions: structural evidence for the 1,4-disubstituted cyclohexanes*. J. Chem. Soc. 2, 371–377 (1998).
92. Huffman, H. M. *Personal Communication*. (US Bur. Mines, 1948).
93. Adachi, K., Suga, H. & Seki, S. *Phase Changes in Crystalline and Glassy-Crystalline Cyclohexanol*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 1073–1087 (1968).
94. Brown, M. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. (Kluwer, 2004).
95. Skoog, D. M. W. D., Holler, F. J. & Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. (Thomson, 2006).
96. Ionashiro, M. *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. (Giz Editorial, 2004).
97. Jampilek, J. & Dohnal, J. *Carbohydrate - Comprehensive Studies on Glycobiology and Glycotechnology* (InTech, 2012).
98. Docoslis, A., Huszarik, K. L., Papageorgiou, G. Z., Bikiaris, D., Stergiou, A. & Georgarakis, E. *Characterization of the distribution, polymorphism, and stability of nimodipine in its solid dispersions in polyethylene glycol by micro-Raman spectroscopy and powder X-ray diffraction*. AAPS J. 9, E361–E370 (2007).
99. Évora, A. O. L., Castro, R. A. E., Maria, T. M. R., Rosado, M. T. S., Beja Matos, A., Canotilho, J. & Eusébio, M. E. S. *Pyrazinamide-Diflunisal: A New Dual-Drug Co-Crystal*. Cryst. Growth Des. 11, 4780–4788 (2011).
100. Castro, R. A. E., Maria, T. M. R., Évora, A. O. L., Canotilho, J. & Eusébio, M. E. S. *Estudo de dois polimorfos da pirazinamida por calorimetria diferencial de varrimento e espectroscopia de infravermelho*. Química 130, 53–58 (2013).
101. Derollez, P., Dudognon, E., Asffouard, F., Danéde, F., Correia, N. T. & Descamps, M. *Ab initio structure determination of phase II of racemic ibuprofen by X-ray powder diffraction*. Acta Crystallogr. Sect. B - Struct. Sci. 66, 76–80 (2010).
102. Connolly, J. R. *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*. (EPS400-002, 2005).
103. McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Mitchell, A. S. *Novel Tools for Visualizing and Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals*. Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 60, 627–668 (2004).
104. Spackman, M. A. & Byrom, P. G. *A novel definition of a molecule in a crystal*. Chem. Phys. Lett. 267, 215–220 (1997).
105. Mckinnon, J. J., Fabbiani, F. P. A. & Spackman, M. A. *Comparison of Polymorphic Molecular Crystal Structures through Hirshfeld Surface Analysis*. Cryst. Growth Des. 7, 755-769 (2007).
106. Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. *Fingerprinting Intermolecular Interactions in Molecular Crystals*. Cryst. Growth Des. 4, 378–392 (2002).

6. Bibliografia

107. Oliveira, M. F. *Relatório de Estágio Laboratorial: Estudo do Isómero trans-1,3-ciclo-hexanodiol no Estado Sólido*. (Universidade de Coimbra, **2014**).
108. Lehtonen, A., Kivekäs, R. & Sillanpää, R. *The Separation of cis- and trans-1,3-Cyclohexanediol Isomers by Copper Complexation. Crystal Structures of cis-1,3-Cyclohexanediol and Copper(II) Chloride cis-1,3-Cyclohexanediol Complex*. *Polyhedron* 21, 1133–1138 (**2002**).

7. Anexos

Na Figura A1 encontram-se ilustradas as curvas de DSC correspondentes a um ciclo típico de aquecimento/arrefecimento do *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial. A amostra foi analisada com uma velocidade de varrimento de $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$. Na Tabela A1, estão representados os dados termodinâmicos das transições de fase registadas.

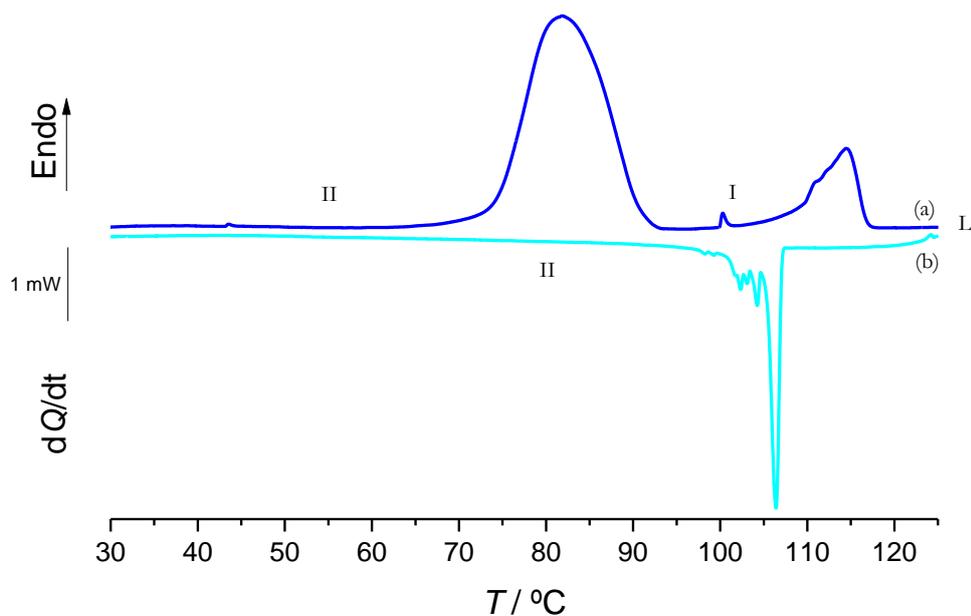


Figura A1 Curvas de DSC do *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial; $m = 1,57 \text{ mg}$; (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

Tabela A1. Valores de temperatura, entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de *trans*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

$T_{\text{II-I}}/^\circ\text{C}$	74,4
$\Delta_{\text{II-I}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	14,6
$\Delta_{\text{II-I}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	41,9
$T_{\text{I-L}}/^\circ\text{C}$	108,8
$\Delta_{\text{I-L}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2,6
$\Delta_{\text{I-L}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	6,7
$T_{\text{L-II}}/^\circ\text{C}$	107,0
$\Delta_{\text{L-II}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1,7
$\Delta_{\text{L-II}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	-0,004

7. Anexos

As curvas representadas na Figura A2 correspondem às curvas de aquecimento/arrefecimento típicas de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial. Os dados termodinâmicos das transições de fase estão registados na Tabela A2.

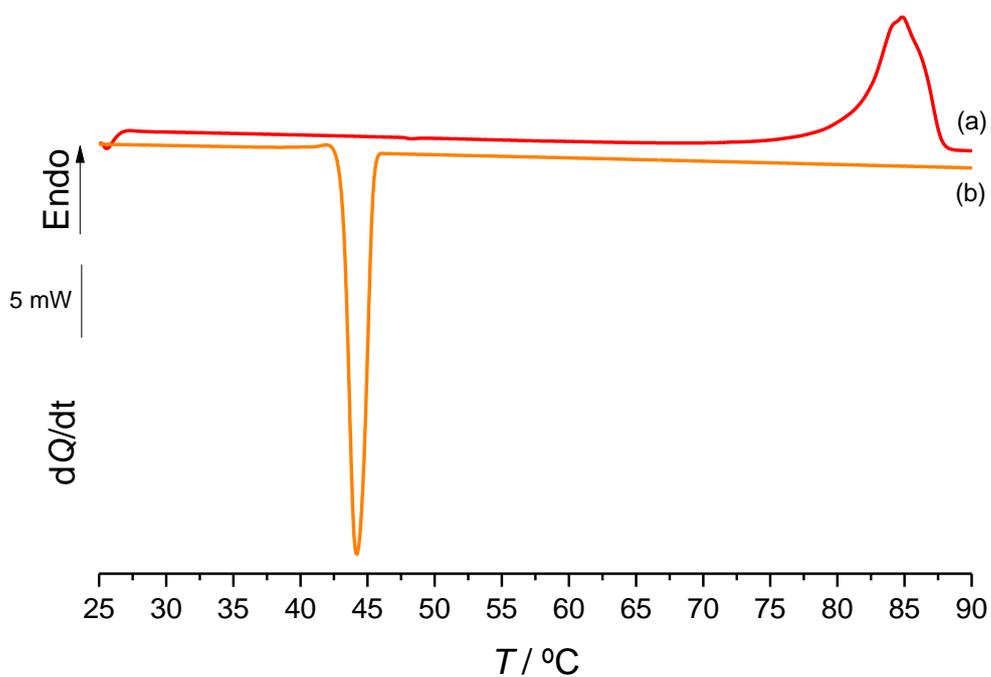


Figura A2. Curvas de DSC do *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial; $m = 2,18$ mg; (a) Aquecimento; (b) Arrefecimento; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

Tabela A2. Valores de temperatura, entalpia e de entropia de transição de fase que ocorrem no arrefecimento/aquecimento de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol comercial; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

$T_{\text{fus}}/^\circ\text{C}$	79,7
$\Delta_{\text{fus}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	13,9
$\Delta_{\text{fus}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	39,4
$T_{\text{crist}}/^\circ\text{C}$	42,7
$\Delta_{\text{crist}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-13,1
$\Delta_{\text{crist}}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	-41,5

Através do método de DSC foi possível verificar que *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol apresenta uma transição sólido-sólido (II-I) irreversível. O composto foi aquecido até à temperatura de transição II-I e arrefecido até 15 °C. Seguidamente, o composto foi aquecido até a temperatura de fusão e verificou-se que não ocorre transição sólido-sólido (Figura A3).

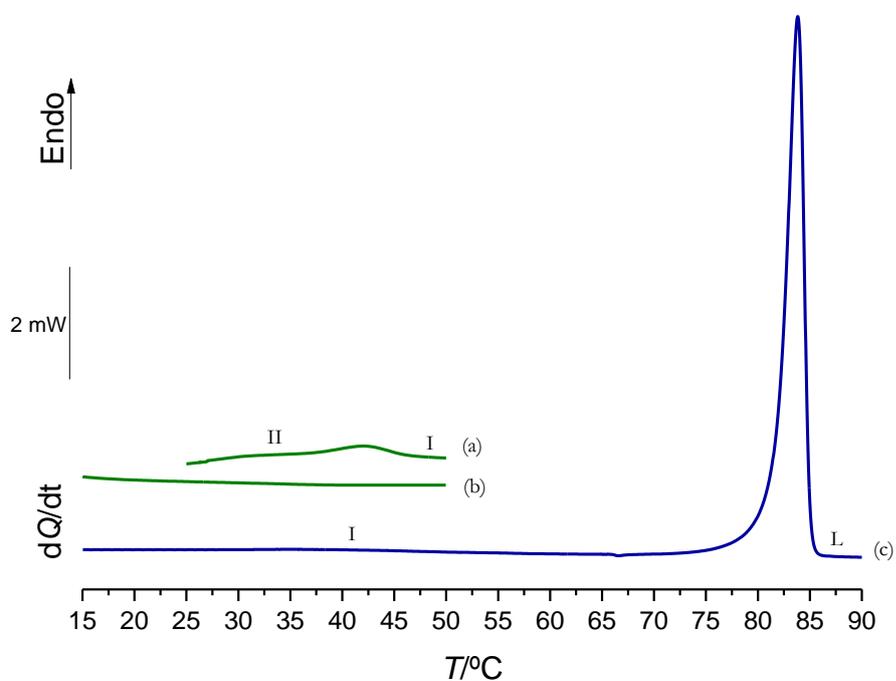
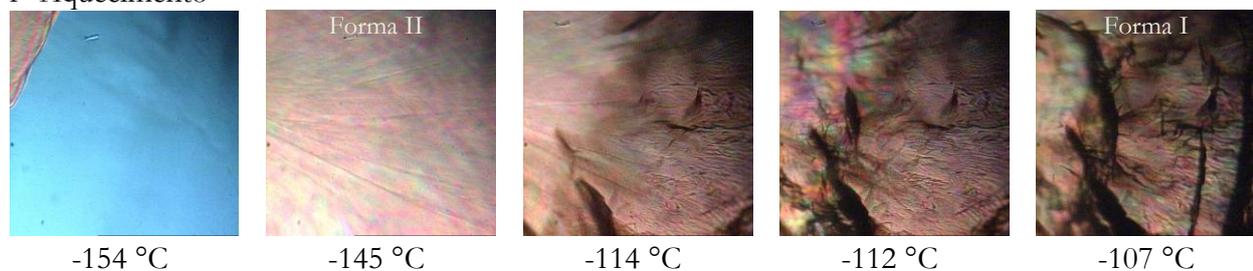


Figura A3. Curvas de DSC de uma amostra de *cis*-1,3-ciclo-hexanodiol: (a) 1º Aquecimento; (b) Arrefecimento; (c) 2º Aquecimento; $m = 1,15 \text{ mg}$; $\beta = |10 \text{ C}\cdot\text{min}^{-1}|$.

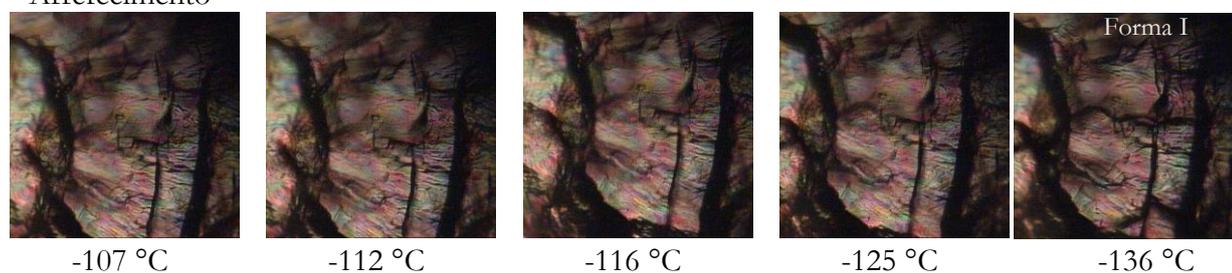
7. Anexos

Através do método de PLTM verificou-se que *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano apresenta uma transição sólido-sólido (II-I) irreversível. O composto foi aquecido até à temperatura de transição II-I e arrefecido até -136 °C. Seguidamente, o composto foi aquecido até a temperatura de fusão e verificou-se que não ocorre transição sólido-sólido (Figura A4).

1º Aquecimento



Arrefecimento



2º Aquecimento

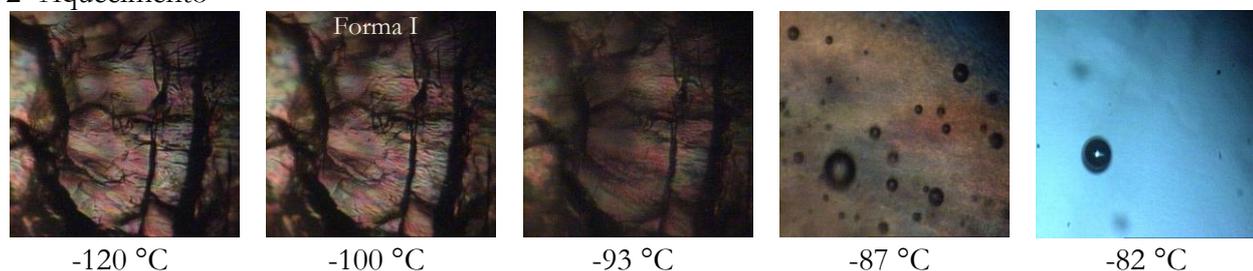


Figura A4. Imagens obtidas por termomicroscopia com luz polarizada de *cis*-1,4-dimetilciclo-hexano num ciclo de arrefecimento/aquecimento da transição sólido-sólido irreversível; ampliação 200x; $\beta = |10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}|$.