

Filmes Finos de Semicondutores Orgânicos

Marco António Leal e Lima

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

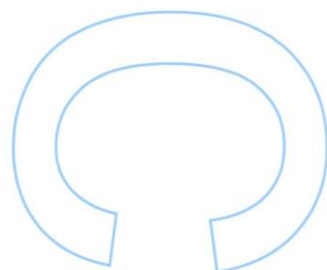
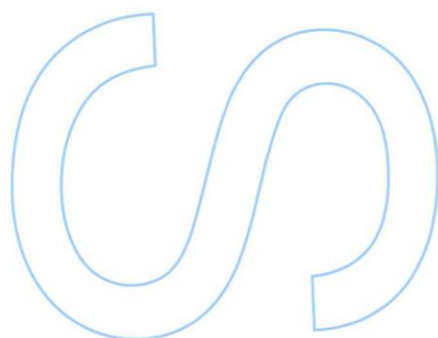
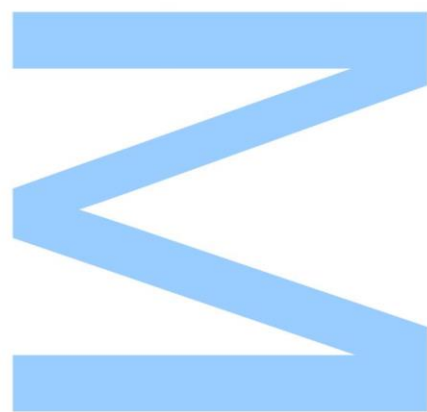
2021

Orientador

Margarida Bastos, Professora Associada,
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

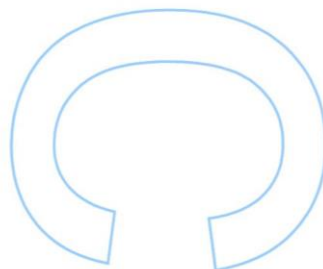
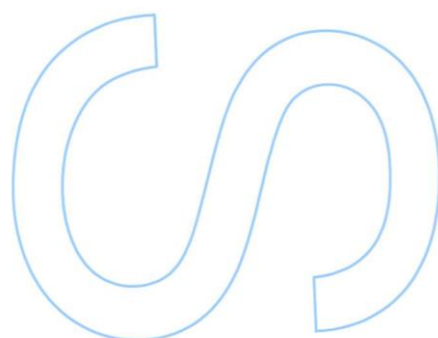
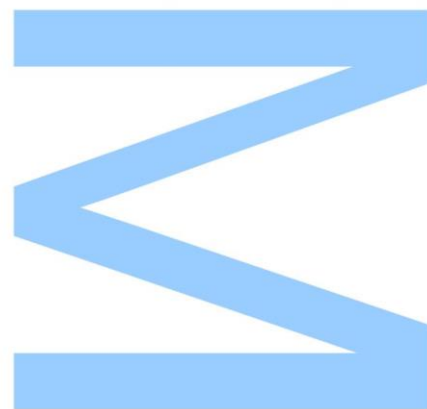
Carlos Lima, Investigador,
CIQUP - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto





Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



I. Agradecimentos

Agradeço imenso ao meu orientador, Professora Margarida Bastos e ao coorientador, Doutor Carlos Lima, por me proporcionarem esta oportunidade de aprendizagem e desenvolvimento pessoal assim como pela autonomia para explorar que me foi confiada. Fico também muito agradecido ao Professor Luís Belchior Santos pelo interesse que teve no meu projecto e ao conhecimento providenciado que enriqueceu o meu trabalho.

Deixo um agradecimento ao Doutor José Costa, que me introduziu ao trabalho académico no passado e permitiu-me ganhar uma familiaridade com conceitos e técnicas importantes nesta área de estudo. Esta exposição prévia facilitou o meu processo de aprendizagem e desenvolvimento pessoal que tive durante este projecto.

Agradeço também ao Professor Doutor John Low da Universidade de Aberdeen pelo contributo dado a este trabalho na área da cristalografia e à rede nacional de espectroscopia RMN (PTNMR) pela colaboração na identificação de compostos por RMN.

Agradeço a todos com quem partilhei o meu tempo durante este ano lectivo, 2020/21 foi um ano de circunstâncias muito complicadas, e foi importante ter camaradaria e amizade nesta fase de austeridade. Em particular, agradeço ao Carlos Lima, Carlos Miranda, Ana Lima e Rodrigo Silva pelas conversas e momentos divertidos nos intervalos laborais.

Agradeço á minha mãe, Isabel Lima, teria sido excepcionalmente difícil concluir com sucesso este projecto sem o seu apoio. Deixo também saudações ao meu irmão, Rui Lima, e ao meu pai, Paulo Lima.

A todos os mencionados, e a tantos outros que não mencionei, um grande obrigado por estarem lá quando precisei.

II. Resumo

Este trabalho procura explorar fenómenos físico-químicos ainda pouco compreendidos em compostos orgânicos com potencial aplicação em dispositivos electrónicos e ópticos. Neste sentido, efectuou-se um estudo sistemático e abrangente de quatro compostos pertencentes a uma série de hidrocarbonetos aromáticos derivados do naftaleno, dando continuidade à linha de investigação em estrutura e energética molecular do grupo de investigação em Química-Física onde fui integrado. Embora o comportamento semicondutor destas espécies seja limitado, estes compostos possuem as dimensões ideais para o estudo de forma aprofundada, com os meios disponíveis, com a vantagem de ser possível observar mudanças de comportamento sem que estas sejam mascaradas por outros fenómenos que se verificam em moléculas de maiores dimensões.

Os compostos em estudo foram sintetizados através da reacção de acoplamento de Suzuki-Miyaura, purificados, e caracterizados por ressonância magnética nuclear. Foram também utilizados compostos já estudados pelo grupo, tanto para fins de contextualização como também para complementar informação ainda não recolhida. Serão mencionados, também, compostos que foram sintetizados e estudados em paralelo no contexto de outros trabalhos do grupo dentro desta mesma temática.

Foram utilizadas as técnicas de método de efusão de Knudsen com recurso a microbalança de cristal de quartzo, calorimetria diferencial isotérmica com forno acoplado ("drop" heat capacity calorimetry), calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para determinar propriedades termodinâmicas dos compostos em estudo. Foi também explorada a calorimetria de combustão, no entanto, não serão apresentados resultados devido a dificuldades várias que surgiram durante o desenvolvimento do trabalho. Paralelamente, foram realizados estudos complementares de espectroscopia UV-Vis, com vista a sondar a riqueza de conjugação nos sistemas aromáticos, e Raios-X de cristal único para visualizar a física do estado sólido. Cálculos computacionais *ab initio* com recurso a metodologias DFT e esquemas de reacções homodésmicas foram técnicas auxiliares de bom valor para interpretação e sistematização de fenómenos energéticos nas moléculas em estudo.

Devido aos resultados obtidos pelas diversas técnicas, foi descartada a ideia de fazer filmes finos destes compostos. A falta de comportamento óptico e carência de estado vítreo em condições operacionais implica que pouco mais seria adicionado a este trabalho com a produção de filmes finos dos compostos estudados. Para compostos um pouco mais complexos, certamente será de maior valor científico.

III. Abstract

The aim of this work is to explore physical and chemical phenomena that are yet to be fully understood in organic compounds with potential application in optoelectronic devices. To this end, this work is a broad spectrum, systematic, study of four aromatic hydrocarbon compounds derived from naphthalene, integrated in the research group's vision on structure and energetics. While the selected compounds are expected to show limited semiconductor behaviors, their size and composition are very attractive, given the means available to study them. Another advantage is that in molecules this small the phenomena in study are still developing and it is easier to track their origin.

The compounds selected were synthesized through Suzuki-Miyaura cross-coupling, purified, and characterized through Nuclear Magnetic Resonance.

To provide a general understanding of the context of these compounds, several other compounds of similar nature, already studied by the research group, were added to the comparison.

The broad-spectrum study involved the use of Differential Scanning Calorimetry (DSC), Drop Isothermal Heat Capacity Calorimetry, Knudsen Effusion Method with Crystal Microbalance. There were attempts to use combustion calorimetry through a minibomb apparatus, but the results are not very noteworthy due to the limited number of experiments done.

Other techniques were explored to enrich this work, those were UV-Vis spectroscopy to exhibit the impact of conjugated aromatic systems in their absorption spectra, XRD crystallography was used for characterization purposes as well as to explore solid state properties of the crystals grown. Computational calculations *ab initio* were done to support the other techniques in the various stages of development of this work, and homodesmotic reaction schematics were used to refine computational results and provide another tool for greater understanding.

Due to the results obtained through the different techniques the idea of developing thin films of these compounds was discarded. The lack of optical spectrum absorption and the non-feasibility of reaching glass transition temperatures in conditions of production of thin films were the main reasoning behind this decision. However, for slightly larger compounds, thin film production would add great value.

IV. Índice

I. Agradecimentos.....	I
II. Resumo.....	II
III. Abstract.....	III
IV. Índice.....	IV
V. Lista de Abreviaturas	V
VI. Lista de Tabelas.....	VI
VII. Lista de Imagens.....	VII
Capítulo 1 – Introdução	1
Objectivo	3
1.1. Estado da Arte	4
1.1.1. <i>Materiais Semicondutores Orgânicos</i>	4
1.1.2. <i>Aplicações dos semicondutores orgânicos</i>	5
1.1.3. <i>Filmes Finos</i>	6
1.1.4. <i>Importância das Propriedades Físicas e Termodinâmicas</i>	7
1.1.5. <i>Importância das Propriedades Ópticas</i>	7
1.1.6. <i>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos</i>	8
1.1.7. <i>Naftalenos, fenilnaftalenos e naftilnaftalenos</i>	8
1.1.8. <i>Métodos Computacionais no contexto dos compostos semicondutores orgânicos</i>	9
1.2. Conceitos Temáticos	10
1.2.1. <i>Efeito do isómero</i>	10
1.2.2. <i>Conjugação</i>	10
1.2.3. <i>Interacções π-π</i>	11
1.3. Estratégia Experimental.....	12
1.3.1. <i>Listas de Compostos</i>	12
1.3.2. <i>Planificação Experimental</i>	15
1.4. Referências	16
Capítulo 2 – Metodologias e Procedimento	17
2.1. Síntese e caracterização	19
2.1.1. <i>Sínteses Suzuki-Miyaura</i>	20
2.1.2. <i>Extracção e Purificação</i>	21
2.1.3. <i>Caracterização por Cromatografia Gasosa</i>	22
2.1.1. <i>2,7-Difenilnaftaleno</i>	23

2.1.1.1. Síntese e purificação	23
2.1.1.2. Caracterização NMR.....	23
2.1.2. 2,6-Difenilnaftaleno	26
2.1.2.1. Síntese e purificação	26
2.1.2.2. Caracterização NMR.....	27
2.1.3. 1,1'-Binaftilo	29
2.1.3.1. Síntese	29
2.1.3.2. Caracterização NMR.....	29
2.1.4. 1,8-Di(1-naftil)naftaleno	32
2.1.4.1. Síntese	32
2.1.4.2. Caracterização NMR.....	33
2.2. Microcalorimetria diferencial "Drop C _p "	35
2.2.1. Procedimento.....	37
2.2.1.1. Calibração – ampola	37
2.2.1.2. Calibração – aparelho.....	38
2.3. Estudo do comportamento de transição de fase	39
2.3.1. Diagramas de fase.....	39
2.3.1.1. Transições sólido-gás	40
2.3.1. Método de Efusão de Knudsen com recurso a microbalança de cristal de quartzo	42
2.3.1.1. Procedimento Experimental.....	42
2.3.1.2. Transições sólido-líquido	43
2.3.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento	44
2.3.1.1. Procedimento Experimental.....	45
2.3.1.2. Calibração	45
2.3.1.3. Transições sólido-sólido	48
2.3.1.4. Cálculo dos parâmetros a $T = 298.15\text{ K}$	49
2.4. Espectroscopia Ultravioleta-visível.....	50
2.4.1. Procedimento.....	50
2.5. Referências	52
Capítulo 3 – Resultados Experimentais	53
3.1. Calorimetria diferencial "Drop C _p "	55
3.2. Método de evaporação de Knudsen com recurso a microbalança de cristal de quartzo.....	56
3.2.1. Pressões de vapor para o 2,7-difenilnaftaleno.....	56

3.2.2.	<i>Pressões de vapor para o 2,6-difenilnaftaleno</i>	58
3.2.3.	<i>Pressões de vapor para o 1,1'-binaftilo</i>	60
3.2.4.	<i>Pressões de vapor para o 1,8-di(1-naftil)naftaleno</i>	62
3.3.	Calorimetria Diferencial de Varrimento	64
3.3.1.	<i>Resultados de fusão para o 2,7-difenilnaftaleno</i>	65
3.3.2.	<i>Resultados DSC para o 2,6-difenilnaftaleno</i>	66
3.3.3.	<i>Resultados DSC para o 1,1'-binaftilo</i>	67
3.3.4.	<i>Resultados DSC para o 1,8-di(1-naftil)naftaleno</i>	68
3.3.5.	<i>Resultados DSC para o 2-fenilnaftaleno</i>	69
3.3.6.	<i>Quadro-Resumo dos DSC</i>	70
3.4.	Cálculos Computacionais	71
3.5.	UV-Vis	72
3.5.1.	<i>Espectroscopia do 2,7-difenilnaftaleno</i>	72
3.5.2.	<i>Espectroscopia do 2,6-difenilnaftaleno</i>	72
3.5.3.	<i>Espectroscopia do 1,1'-Binaftilo</i>	73
3.5.4.	<i>Espectroscopia UV-Vis do 1,8-di(1-naftil)naftaleno</i>	74
3.6.	XRD.....	75
3.7.	Referências	76
Capítulo 4 – Discussão		77
4.1.	A importância do uso de sistemas isoméricos como veículo de exploração das propriedades das moléculas	79
4.2.	Comportamento físico e equilíbrio de fases.....	80
4.2.1.	<i>Capacidade Calorífica</i>	80
4.2.2.	<i>Equilíbrio de fases</i>	86
4.2.2.1.	Derivados fenilnaftalenos	86
4.2.2.2.	Derivados naftilnaftalenos	96
4.3.	Considerações acerca de efeitos de conjugação eletrônica	99
4.4.	Efeitos de estabilização por sistemas π - π paralelos	106
4.5.	Conclusões e perspectivas futuras	114
4.6.	Referências	115

V. Lista de Abreviaturas

Acrónimos

DFT – Density Function Theory

DSC – Differential Scanning Calorimetry/ Calorimetria Diferencial de Varrimento

FID – Flame Ionization Detector/ Detector por Ionização de Chama

GC – Gas Chromatography/ Cromatografia Gasosa

KEQCM – Knudsen Effusion apparatus with Quartz Crystal Microbalance

LED – Light Emitting Diode

OFET – Organic Field-Effect Transistor

OLED – Organic Light Emitting Diode

PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

XRD – X-Ray Diffraction Crystallography/ Cristalografia por Difracção de Raio-X

Abreviaturas

1,8-DNN – 1,8-di(-1-naftil)naftaleno

1,8-DPN – 1,8-difenilnaftaleno

1-BPN – 1-(p-bifenil)naftaleno

1-BN – 1,1'-binaftilo

1-PhN – 1-fenilnaftaleno

2,6-DPN – 2,6-difenilnataleno

2,7-DPF – 2,7-difenilfluoreno

2,7-DPFO – 2,7-difenilfluorenona

2,7-DPN – 2,7-difenilnataleno

2-BPN – 2-(p-bifenil)naftaleno

2-PhN – 2fenilnaftaleno

DMSO – dimetilsulfóxido

DCM – diclorometano

EtOH – etanol

MeOH – metanol

VI. Lista de Tabelas

Tabela.1.1 - Compostos alvo deste trabalho, respectivas abreviaturas usadas, formula molecular e estrutura.

Tabela.1.2 - compostos com espaçador intermédio diferente, respectivas abreviaturas usadas, formula molecular e estrutura. Estudados por colegas em paralelo e relevantes para este trabalho.

Tabela.1.3 - compostos auxiliares a este trabalho, respectivas abreviaturas usadas, formula molecular e estrutura.

Tabela.2.1 - Calibração dos brancos na calorimetria diferencial isotérmica.

Tabela.2.2 - Calibração do sinal na calorimetria diferencial isotérmica.

Tabela.2.3 - Resultados da calibração do calorímetro.

Tabela.3.1 - Resultados da calorimetria “drop C_p ”.

Tabela.3.2 - Dados das pressões de vapor obtidas pela evaporação por método de Knudsen para o 2,7-difenil naftaleno.

Tabela.3.3 - Resultados experimentais obtidos para o 2,7-difenil naftaleno. Os parâmetros a e b são usados na equação de Clausius-Clapeyron $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$, e $b = \Delta_{cr}^g H_m(<T>) / R$.

Tabela.3.4a - Dados das pressões de vapor medidas por método de Knudsen para o 2,6-Difenil naftaleno.

Tabela.3.4b – Continuação dos dados das pressões de vapor medidas por método de Knudsen para o 2,6-Difenil naftaleno.

Tabela.3.5 - Resultados experimentais obtidos para o 2,6-difenil naftaleno. Os parâmetros a e b são usados na equação de Clausius-Clapeyron $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$, e $b = \Delta_{cr}^g H_m(<T>) / R$.

Tabela.3.6 - Dados das pressões de vapor medidas por método de Knudsen para o 1,1'-Bifenilo.

Tabela.3.7 - Resultados experimentais obtidos para o 1,1'-bifenilo. Os parâmetros a e b são usados na equação de Clausius-Clapeyron $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$, e $b = \Delta_{cr}^g H_m(<T>) / R$.

Tabela.3.8 - Dados das pressões de vapor medidas por método de Knudsen para o 1,8-di(-1'-naftil) naftaleno.

Tabela.3.9 - Resultados experimentais obtidos para o 1,8-di(-1'-naftil) naftaleno. Os parâmetros a e b são usados na equação de Clausius-Clapeyron $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$, e $b = \Delta_{cr}^g H_m(<T>) / R$.

Tabela.3.10 - Parâmetros das fusões do 2,7-difenil naftaleno.

Tabela.3.11 - Parâmetros das fusões do 2,6-difenil naftaleno.

Tabela.3.12 - Parâmetros das fusões do 1,1'-bifenilo.

Tabela.3.13 - Parâmetros das fusões do 1,8-di(-1'-naftil) naftaleno.

Tabela.3.14 - Parâmetros das fusões do 2-fenil naftaleno.

Tabela.3.15 - Quadro-resumo dos dados de DSC para os compostos estudados.

Tabela.3.16 - Energias electrónicas, E_{el} , a $T = 0$ K, entalpias, H_{298} , a $T = 298.15$ K, e capacidades caloríficas, C_p , a $T = 298.15$ K, calculadas para as geometrias optimizadas dos compostos em estudo. Em frente do nome de cada composto está indicado o grupo de simetria pontual da molécula optimizada.

Tabela.4.1 - Resultados experimentais, obtidos pela metodologia de Drop C_p , para a capacidade calorífica molar padrão a pressão constante, $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15$ K, para os compostos estudados na fase condensada: cristalina (cr) ou líquida (l).

Tabela.4.2 - Valores experimentais (retirados da literatura) e calculados computacionalmente, usando o método M06-2X/6-31+G(d,p), para a capacidade calorífica molar padrão a pressão constante, $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15$ K, na fase gasosa, para os compostos estudados.

Tabela.4.3 - Entalpias, $\Delta_{cr}^g H_m^0$, entropias, $\Delta_{cr}^g S_m^0$, e energias de Gibbs, $\Delta_{cr}^g G_m^0$, molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados fenilnaftalenos estudados. Os resultados para os compostos estudados neste trabalho (2,6-DPN e 2,7-DPN) foram obtidos pela metodologia de Knudsen acoplado a microbalança de cristal de quartzo.

Tabela.4.4 - Temperaturas de fusão, T_{fus} , e entalpias, $\Delta_{cr}^l H_m^0$, e entropias, $\Delta_{cr}^l S_m^0$, molares de fusão padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados fenilnaftalenos estudados. Os resultados para todos estes derivados fenilnaftalenos foram obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Tabela.4.5 - Entalpias, $\Delta_l^g H_m^0$, e entropias, $\Delta_l^g S_m^0$, molares de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados fenilnaftalenos estudados.

Tabela.4.6 - Entalpias, $\Delta_{cr}^g H_m^0$, entropias, $\Delta_{cr}^g S_m^0$, e energias de Gibbs, $\Delta_{cr}^g G_m^0$, molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados naftilnaftalenos estudados. Os resultados para os compostos estudados neste trabalho (1-BN e 1,8-DNN) foram obtidos pela metodologia de Knudsen acoplado a microbalança de cristal de quartzo.

Tabela.4.7 - Temperaturas de fusão, T_{fus} , e entalpias, $\Delta_{cr}^l H_m^0$, e entropias, $\Delta_{cr}^l S_m^0$, molares de fusão padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados naftilnaftalenos estudados. Os resultados para estes compostos foram obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Tabela.4.8 - Comparação dos ângulos diedros fenil-aril na fase sólida (dados obtidos por cristalografia de Raios-X) e na fase gasosa (otimização da geometria através de cálculos computacionais usando o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) – QC) em alguns compostos relevantes.

Tabela.4.9 - Entalpias de reacção padrão em fase gasosa, $\Delta_r H_m^0(g)$, a $T = 298.15$ K, determinadas experimentalmente e através de cálculos de química computacional usando o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) – QC, para a reacção de “spacer”, considerando vários tipos de “espaçadores”. Resultados adaptados das referências [4.13] e [4.15].

VII. Lista de Imagens

Fig.1.1 – Representação esquemática do que se compreendo como “sistema π aromático conjugado”, as cores realçam este sistema ao longo da molécula.

Fig.1.2 – Representação esquemática dos principais tipos de interações π - π .

Fig.2.1 – A) Representação esquemática da reacção de Suzuki-Miyaura aplicada ao acoplamento de compostos aromáticos. B) Representação esquemática do mecanismo da síntese: Ar representa o grupo arilo que se pretende adicionar, X o halogéneo substituído no composto base.

Fig.2.2 – À esquerda a montagem do sistema de purificação por sublimação. À direita, imagem ampliada do coldfinger onde ocorre a cristalização.

Fig.2.3 – Cromatógrafo Agilent 4890D e interface acoplada.

Fig.2.4 – Estrutura molecular do 2,7-difenilnaftaleno.

Fig.2.5 – Espectro RMN de ^1H do 2,7-difenilnaftaleno.

Fig.2.6 – Espectro RMN de ^{13}C do 2,7-difenilnaftaleno.

Fig.2.7 – Representação da posição dos hidrogénios discriminados para o 2,7-difenilnaftaleno.

Fig.2.8 – Estrutura molecular do 2,6-difenilnaftaleno.

Fig.2.9 – Espectro RMN de ^1H do 2,6-difenilnaftaleno.

Fig.2.10 – Espectro RMN de ^{13}C do 2,6-difenilnaftaleno.

Fig.2.11 – Representação da posição dos hidrogénios discriminados para o 2,6-difenilnaftaleno.

Fig.2.12 – Estrutura molecular do 1,1'-Binaftilo.

Fig.2.13 – Espectro RMN de ^1H do 1,1'-Binaftilo.

Fig.2.14 – Espectro RMN de ^{13}C do 1,1'-Binaftilo.

Fig.2.15 – Representação da posição dos hidrogénios discriminados para o 1,1'-Binaftilo.

Fig.2.16 – Estrutura molecular do 1,8-Di(1-naftil)naftaleno.

Fig.2.17 – Espectro RMN de ^1H do 1,8-Di(1-naftil)naftaleno.

Fig.2.18 – Espectro RMN de ^{13}C do 1,8-Di(1-naftil)naftaleno.

Fig.2.19 – Representação da posição dos hidrogénios discriminados para o 1,8-Di(1-naftil)naftaleno.

Fig.2.20 – Equipamento drop cp utilizado e interface de utilizador.

Fig.2.21 – Desenho esquemático do interior do calorímetro.

Fig.2.22 – Diagrama de fases típico para uma substância pura.

Fig.2.23 – Camara de operação do “KEMQM” e interface de utilizador.

Fig.2.24 – Esquema simplificado de um Calorímetro Diferencial de Varrimento de fluxo de calor.

Fig.2.25 – Representação gráfica dos parâmetros de calibração. O gráfico A ilustra a variação da constante K de calibração do calorímetro com a temperatura. O gráfico B ilustra a variação da temperatura de fusão medida com a temperatura de fusão da literatura^[3.1].

Fig.2.26 – Polimorfismo colorido verificado durante a purificação do 2,7-Difenilfluoren-9-ona.

Fig.2.27 – Esquema do funcionamento do espectrofotómetro de rede de díodos fotossensíveis, retirado do manual de utilizador do Agilent 8453 UV-Vis.^[2.9]

Fig.3.1 – Representação gráfica da relação $\ln p = f(1/T)$ para as 2 experiências KEQCM com 2,7-difenilnaftaleno.

Fig.3.2 – Representação gráfica da relação $\ln p = f(1/T)$ para as 3 experiências KEQCM com 2,6-difenilnaftaleno.

Fig.3.3 – Representação gráfica da relação $\ln p = f(1/T)$ para as 3 experiências KEQCM com 1,1'-binaftilo.

Fig.3.4 – Representação gráfica da relação $\ln p = f(1/T)$ para as 2 experiências KEQCM com 1,8-di(1-naftil)naftaleno.

Fig.3.5 – Termograma da exp2 do 2,7-difenilnaftaleno.

Fig.3.6 – Termograma da exp2 do 2,6-difenilnaftaleno.

Fig.3.7 – Termograma da exp4 do 1,1'-binaftilo.

Fig.3.8 – Termograma da exp4 do 1,8-di(1-naftil)naftaleno. Produzido com fluxo de calor de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Fig.3.9 – Termograma da exp3a do 2-fenilnaftaleno.

Fig.3.10 – Espectro UV-Vis do 2,7-difenilnaftaleno em CH_2Cl_2 .

Fig.3.11 – Espectro UV-Vis do 2,6-difenil naftaleno em CH_2Cl_2 .

Fig.3.12 – Espectro UV-Vis do 2,7-difenilnaftaleno em CH_2Cl_2 . Na secção ampliada está a região da segunda banda de absorbância.

Fig.3.13 – Espectro UV-Vis do 1,8-di(1-naftil)naftaleno em CH_2Cl_2 .

Fig. 3.14 – Representações visuais dos resultados da cristalografia por difracção de Raios-X. A – célula de cristal do 1,1'-binaftilo, B – Estrutura média do 1,1'-binaftilo. C - célula de cristal do 1,8-di(1-naftil)naftaleno. D – Estrutura média do 1,8-di(1-naftil)naftaleno.

Fig.4.1 – Representação gráfica de $C_{p,m}^0$ (sólido), a $T = 298.15 \text{ K}$, em função do número de substituintes fenilo, $n(\text{Ph})$, nas famílias de compostos estudadas: fenilnaftalenos

(círculos azuis), naftilnaftalenos (losangos pretos), fluorenos (triângulos castanhos) e fluorenonas (quadrados dourados).

Fig.4.2 – Representação gráfica de $C_{p,m}^0$ (sólido), a $T = 298.15$ K, em função da massa molar nas famílias de compostos estudadas: fenilnaftalenos (círculos azuis), naftilnaftalenos (losangos pretos), fluorenos (triângulos castanhos) e fluorenonas (quadrados dourados).

Fig.4.3 – Representação gráfica de $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15$ K, em função da massa molar nas fases sólida (losangos azuis), líquida (triângulo dourado) e gasosa (círculos vermelhos) para os compostos estudados.

Fig.4.4 – Representação gráfica de $\Delta_{cr}^g H_m^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes fenilo no naftaleno.

Fig.4.5 – Representação gráfica de $\Delta_{cr}^g S_m^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes fenilo no naftaleno.

Fig.4.6 - Representação gráfica comparativa das entalpias e entropias padrão molar de fusão, dos fenilnaftalenos com dupla adição de grupo fenilo.

Fig.4.7 – Representação gráfica de $\Delta_{cr}^l H_m^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes fenilo no naftaleno.

Fig.4.8 – Representação gráfica de $[\Delta_{cr}^g S]_m^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes fenilo no naftaleno.

Fig.4.9 - Representação gráfica comparativa das entalpias e entropias padrão molar de fusão, dos fenilnaftalenos com dupla adição de grupo fenilo.

Fig.4.10 – Diagramas entálpico (em cima) e entrópico (em baixo) para comparar a estabilidade das fases entre os isómeros 2,6-DPN e 2,7-DPN. O estado gasoso foi considerado como referência.

Fig.4.11 – Representação gráfica de $[\Delta_{cr}^g H]_m^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes naftilo no naftaleno.

Fig.4.12 – Representação gráfica de $[\Delta_{cr}^g S]_m^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes naftilo no naftaleno.

Fig.4.13 – Comparação dos espectros de UV-Vis obtidos para os isómeros 2,6-DPN (azul), 2,7-DPN (vermelho), 1,4-DPN (preto) e 1,8-DPN (verde) na zona de absorção mais relevante, em CH_2Cl_2 e a $T = 298$ K.

Fig.4.14 – Comparação dos espectros de UV-Vis obtidos para os isómeros 2,6-DPN (azul), 1-BPN (preto) e 2-BPN (vermelho) na zona de absorção mais relevante, em CH_2Cl_2 e a $T = 298$ K.

Fig.4.15 – Comparação dos espectros de UV-Vis obtidos para os compostos para-terfenilo (preto), para-quaterfenilo (vermelho), 2,6-DPN (azul), 2,7-DPF (verde) e 2,7-DPFO (dourado) na zona de absorção mais relevante, em CH₂Cl₂ e a T = 298 K.

Fig.4.16 – Comparação entre os espectros de RMN de ¹H para o 1-BN e 1,8-DNN em CDCl₃, zoom na zona dos picos aromáticos, evidenciando o deslocamento para campos altos (upfield shift) observado para alguns prótons dos substituintes naftilo adjacentes (em posição peri-).

Fig.4.17 – Perspectivas da estrutura cristalográfica do 1-BN que evidenciam a presença do polimorfo racémico no grupo espacial C2/c e a estrutura molecular adoptada na fase sólida: A) unidade de célula; B) e C) ênfase no tipo de interacção intermolecular entre duas moléculas de 1,1'-binaftlilo ao longo do eixo cristalino z.

Fig.4.18 – Espectro de RMN de ¹H do composto 1,8-DNN em CDCl₃, zoom na zona dos picos aromáticos, evidenciando o equilíbrio conformacional syn ↔ anti em solução.

Fig.4.19 – Estrutura molecular do 1,8-DNN, obtida por cristalografia de Raios-X, evidenciando a desordem cristalina associada a um dos grupos naftilo no polimorfo P21/c. A estrutura observada traduz a média das estruturas dos confórmeros syn e anti numa proporção aproximada de 80:20, respectivamente.

Fig.4.20 – Figuras ilustrativas da desordem num dos grupos naftilo na estrutura cristalina do 1,8-DNN: A) estrutura média vista de cima; B) estrutura média vista de lado e com o grupo naftilo adjacente oculto; C) realce à estrutura do confórmero anti, minoritário, ocultando o grupo naftilo adjacente e os átomos do grupo naftilo respeitantes ao confórmero syn.

Fig.4.21 – Excerto de termogramas do 1,8-DNN (esquerda) e do 1-BN (direita), obtidos por DSC, com realce para sinais calorimétricos associados a transições de fase que envolvem polimorfismo. A escala da temperatura no gráfico foi omitida por clareza.

Fig.4.22 – Reacção homodésmica usada para avaliar a magnitude da interacção π⋯π entre os dois substituintes naftilo no 1,8-DNN em fase gasosa.

Fig.4.23 – Comparação entre as geometrias moleculares dos confórmeros syn e anti do 1,8-DNN, obtidas por A) cristalografia de Raios-X e B) optimização de geometria utilizando cálculos de química computacional, método M06-2X/6-31+G(d,p).

Capítulo 1 – Introdução

Conteúdos:

Objectivo do trabalho

1.1 Estado da Arte

1.2 Conceitos Temáticos

1.3 Estratégia Experimental

Objectivo

Este trabalho procura explorar variações em fenómenos físico-químicos derivados de pequenas diferenças estruturais, de modo a melhor compreender como essas diferenças podem ser utilizadas para melhor desenhar compostos semicondutores orgânicos, e, deste modo, encontrar soluções viáveis às já existentes.

Em particular, o trabalho debruça-se na temática dos efeitos de conjugação electrónica em moléculas ricas em sistemas aromáticos e no poder das interacções entre sistemas π emparelhados paralelamente. A unir estes dois fenómenos está a metodologia para a obtenção de conhecimento – Com o uso de compostos isómeros para sistematizar e excluir outros fenómenos que ocorrem em paralelo.

Efectuou-se a síntese dos compostos, purificação, caracterização e estudos de equilíbrio físico. Este estudo é complementado com o recurso a espectroscopia ultravioleta-visível e cristalografia de Difracção de Raios-X de cristal único.

Originalmente, o trabalho procurou criar filmes finos de materiais semicondutores orgânicos. No entanto, devido ao contexto de pandemia e ao baixo comportamento semicondutor verificado nos compostos estudados, a índole do trabalho passou para um estudo de carácter mais fundamental ainda na temática dos materiais semicondutores orgânicos conjugados.

Este trabalho usou abordagens dos trabalhos de química teórica e computacional, e aplicar esses conceitos de análise em resultados experimentais obtidos, com o objectivo de melhorar a interpretação dos resultados empíricos e conseguir observar padrões numa grande quantidade de informação experimental, nova e antiga.

1.1. Estado da Arte

1.1.1. Materiais Semicondutores Orgânicos

Dependendo da sua condutividade eléctrica, um material pode ser considerado como isolador, semicondutor, condutor ou supercondutor. Um material isolador eléctrico é um material que não conduz corrente eléctrica, ou seja, apresenta muita resistência à passagem de carga. A grande maioria dos compostos orgânicos são, para efeitos práticos, isoladores eléctricos.

Os materiais condutores eléctricos, tal como o nome sugere, conduzem corrente eléctrica. Independentemente do mecanismo que o causa, este tipo de materiais permite maior mobilidade de carga que o meio envolvente, o que faz com que a circulação de electrões se faça ao longo do material. Os materiais supercondutores são uma secção dentro dos condutores, e têm a particularidade de serem excepcionais condutores eléctricos a temperaturas próximas do zero absoluto.

No entanto, a condutividade eléctrica não é uma propriedade discreta, binária, mas sim numa gama de progressiva facilidade de mobilidade de carga. Assim, estando classificados entre os materiais isoladores e os condutores, e tendo condutividades também intermédias, os semicondutores podem-se comportar como ambos, dependendo do modo como são aplicados e trabalhados. A baixas temperaturas são isolantes, mas à medida que se aumenta a temperatura, aumenta também a sua condutividade eléctrica, até um ponto de ruptura onde perdem o seu carácter semicondutor. Este comportamento é contrário ao dos metais, os quais apresentam condutividades superiores a baixas temperaturas^[1.1-1.4].

Os semicondutores tradicionais (inorgânicos) são produzidos a partir do processamento de minerais ricos em elementos do grupo 14 (silício sendo o mais popular) ou sob ligas metálicas de elementos do grupo 13 com o 15 (arseneto de gálio sendo particularmente de interesse académico). Os materiais semicondutores orgânicos são constituídos largamente por estruturas de carbono e hidrogénio, agrupados em polímeros ou pequenas moléculas (oligómeros), cuja estrutura química apresenta elevada deslocalização electrónica (devido aos sistemas π conjugados). Os materiais semicondutores orgânicos podem ser sintetizados laboratorialmente, o que permite ajustar a sua estrutura química e respectivas propriedades de acordo com a aplicação pretendida, esta particularidade oferece uma dimensão adicional no contexto da aplicação prática, e tem sido essa mesma vertente que tem visto mais atenção na literatura. Como principais aplicações dos materiais semicondutores orgânicos

destacam-se os díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), as células solares orgânicas fotovoltaicas (OPVs), os transístores orgânicos (OFETs), entre outros^[1.1-1.10].

Geralmente, um bom indicador da condutividade de um material, orgânico ou inorgânico, é a diferença entre as energias das camadas/bandas de condução e valência, comumente referida como hiato energético (*band gap*). Quanto menor for o valor da *band gap*, maior a condutividade do material em questão. Em compostos semicondutores orgânicos a banda de condução corresponde à orbital LUMO (orbital molecular não ocupada de menor energia) e a banda de valência a orbital HOMO (orbital molecular ocupada de maior energia). Para que um material semicondutor tenha elevado potencial de aplicação, é necessário que este consiga manipular o modo como a corrente eléctrica circula. Assim, um díodo, por exemplo, requer que existam duas regiões distintas, de modo a poder executar a sua tarefa – ser condutor num sentido, mas isolador no oposto. Díodos são componentes fundamentais de qualquer circuito lógico.

Nesse sentido, além da manipulação estrutural da molécula existe a dopagem do material. Esta pode ser feita de modo a favorecer o transporte de electrões (tipo *n*) e assim obter um produto final mais condutor, ou pode a dopagem ser feita para reduzir o transporte de electrões e aumentar o transporte de lacunas (tipo *p*). Em compostos orgânicos, esta dopagem é feita a partir de mecanismos de oxidação (dopagem *p*) ou de redução (dopagem *n*) do composto, por adição de compostos carregados (iões) ao material semicondutor^[1.5-1.8]. Geralmente, a oxidação é promovida pela adição de halogéneos e a redução pela adição de metais alcalinos. Estas adições interactivam preferencialmente com os sistemas π do composto, embora seja inteiramente plausível que interactivem com outras regiões da molécula. Em contraste, nos compostos inorgânicos a dopagem é feita por substituição de átomos na estrutura cristalina.

Atendendo às suas propriedades electrónicas os materiais semicondutores orgânicos são transportadores de electrões e de lacunas, no entanto, podem exhibir preferência por um destes tipos de transporte de carga, favorecendo um relativamente ao outro.

1.1.2. Aplicações dos semicondutores orgânicos

Tal como os semicondutores inorgânicos, a principal aplicação dos seus congéneres orgânicos está nos circuitos lógicos e electrónica, em particular na optoelectrónica que é o ramo que se dedica aos processos transformativos da corrente eléctrica em sinal/radiação óptico/electromagnético e vice-versa. Como anteriormente mencionado, díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células solares orgânicas fotovoltaicas

(OPVs), e transístores orgânicos por efeito de campo eléctrico (OFETs) são as aplicações com maior interesse de momento.

Abordando cada uma de forma leve, OLEDs são estruturas onde a resistência à passagem de corrente eléctrica é reduzida num sentido, mas muito elevada no sentido oposto (díodo) acoplado a um sistema de comunicação visual, que indica a passagem de corrente no sentido correcto (díodo emissor de luz, ou LED).

OPVs são estruturas cujo conceito é o oposto do OLED/LED, no sentido em que procura transformar luz em corrente eléctrica. Na prática, este tipo de estrutura é altamente complexo visto que o objectivo é ter uma espécie química excitável pela radiação incidente, e um sistema que facilita a passagem do electro/electrões excitados no circuito, deste modo gerando corrente à custa deste processo de excitação e relaxação dos electrões da espécie reactiva à luz. É nesta aplicação que os PAHs primeiro chamaram a atenção, devido à sua fotossensibilidade.

OFETs são estruturas lógicas de maior complexidade conceptual, funcionam como “avaliadores” lógicos, permitindo a passagem de corrente na entrada de avaliação, se e só se, houver passagem de corrente na entrada avaliadora. A resistência à passagem de corrente eléctrica no sentido inverso, é, tal como nos OLEDs, extremamente elevada.

1.1.3. Filmes Finos

Para aplicações optoelectrónicas como as já mencionadas, os semicondutores são utilizados sob a forma de filmes finos. Por definição, filmes finos são filmes ou camadas cuja espessura está na escala de grandeza entre nanómetros (10^{-9} m) e micrómetros (10^{-6} m).

Podem ser feitos dos mais variados materiais e têm um leque muito abrangente de aplicações, desde componentes electrónicos até revestimento de lentes ou aplicações industriais (e.g catalisadores). A maior característica dos filmes finos (e da nanotecnologia em geral) é o aumento da área superficial dos materiais. Deste modo, as propriedades dos átomos de superfície tornam-se mais relevantes no comportamento do material como um todo, estas propriedades diferem grandemente das propriedades dos mesmos compostos no seu estado “bulk”. Quanto mais fino o filme, mais relevante é o comportamento de superfície.

Existe uma grande variedade de técnicas de deposição de filmes finos. Canonicamente, estas técnicas dividem-se em dois tipos: deposição “química” e deposição física. A deposição química faz uso de um precursor, de um solvente no qual está contido o material a depositar. As técnicas de deposição física não requerem

precursor, visto que recorrem a fenómenos de natureza física, mecânica ou termodinâmica para depositar o material. Na literatura, entre as técnicas de deposição física, destaca-se a deposição física a vapor^[1.1; 1.6; 1.9].

1.1.4. Importância das Propriedades Físicas e Termodinâmicas

Para além das propriedades macroscópicas de um material semicondutor, é também de capital importância que os compostos utilizados sejam capazes de desempenhar a sua função durante um período razoavelmente prolongado e sob pressão, caso contrário não será possível encontrar uma aplicação sustentável.

No caso das aplicações electrónicas dos semicondutores, é importante a capacidade de manter a integridade estrutural e funcional a elevadas temperaturas, visto que num sistema eléctrico existe aquecimento por efeito de joule, e no caso de semicondutores em sistemas lógicos, esse efeito tem um papel de particular importância na sua construção.

No caso de estruturas como painéis solares (OPVs), existem ainda mais exigências do ponto de vista da robustez térmica. Um painel solar estará exposto a altas temperaturas (devido a exposição solar e ao próprio comportamento resistivo do semicondutor), grandes oscilações de temperatura, exposição a radiação ionizante (sol) e envelhecimento acelerado pelas condições climáticas^[1.1-1.4].

1.1.5. Importância das Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas de um semicondutor orgânico estão intrinsecamente ligadas ao seu comportamento enquanto semicondutor. Isto sucede porque ao contrário do cenário inorgânico onde se usam elementos semimetálicos e onde se verificam interações electrónicas entre múltiplos níveis energéticos próximos, essencialmente equivalente a uma ligação metálica mais fraca, sem sobreposição de níveis excitados com níveis fundamentais. Num semicondutor orgânico, a transição energética requer maiores energias (de activação) devido a um maior hiato energético entre as bandas de excitação e fundamentais, sendo que os níveis energéticos viáveis e disponíveis estão associados a ligações π . Quanto maior for o sistema π conjugado, mais diversidade de níveis energéticos existe, e menor energia é necessária para haver uma excitação^[1.1].

1.1.6. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH em inglês) caracterizam-se pelas suas estruturas unicamente constituídas por anéis aromáticos. São considerados poluentes ambientais, porque se encontram no carvão assim como em produtos derivados como o alcatrão de hulha ou através da decomposição térmica de matéria orgânica e representam um problema ambiental complexo, devido à sua toxicidade. Ricos em sistemas aromáticos conjugados e com elevada deslocalização electrónica, estes compostos têm sido alvo de estudo em aplicações de alta tecnologia, pelas suas propriedades optoelectrónicas e relativa abundância (ou facilidade de obtenção por síntese).

Devido ao impacto ambiental significativo destas espécies, é importante procurar alternativas para a valorização destes materiais de modo a justificar economicamente o valor adicionado pela sua extracção, antes de se tornarem material combustível.

Embora os compostos em estudo neste trabalho não sejam, por definição, PAHs, são derivados directos de PAHs e são uma forma de valorizar estes compostos.

1.1.7. Naftalenos, fenilnaftalenos e naftilnaftalenos

Neste trabalho serão abordados compostos derivados do naftaleno, que é um PAH, mas, que, devido as alterações feitas na sua estrutura não se qualificam como tal. O conceito destas alterações no composto-base estão no enriquecimento aromático sem que haja fenómenos de perda de aromaticidade ao longo da molécula, devido a fenómenos de ressonância.

Esta família de compostos em particular não demonstra grande potencial de aplicação para as finalidades desejadas, no entanto é onde se pode melhor observar e estudar as propriedades peculiares que fazem dos PAHs e derivados tão atraentes para fins de semicondutores e áreas afins. Para compostos de grandes dimensões é difícil de isolar os factores que provocam certos comportamentos, e ademais, existem técnicas experimentais e computacionais que não são capazes de dissecar os compostos a partir de certas dimensões^[1.11].

1.1.8. Métodos Computacionais no contexto dos compostos semicondutores orgânicos.

Se por seu lado, a investigação de novos compostos semicondutores orgânicos sob o prisma empírico “ataca” famílias de compostos de grandes dimensões, devido a serem mais atractivos para aplicação directa, a investigação mais fundamental e fortemente computacional faz o oposto, estuda famílias de compostos pequenas e com grande quantidade de informação experimental já existente.

Mesmo com mais de uma década de avanço contínuo e uma melhoria assinalável no poder preditivo deste tipo de abordagem, existem ainda certos detalhes que mesmo métodos altamente intensivos (em poder de processamento) têm dificuldade em modelar ou sequer explicar o porquê destes compostos PAH se comportarem do modo que se comportam.

Ainda assim, o uso de cálculos computacionais, por métodos DFT, são um recurso de enorme valor para qualquer empreendimento nesta área. Desde que o operador esteja consciente das limitações e implicações do seu método computacional, é possível obter informação que permite dinamizar o processo do estudo dos compostos.

Outra valência de grande valor na abordagem DFT, está no raciocínio lógico que direcciona a previsão, esta abordagem pode e deve ser, também, aplicada à interpretação dos resultados experimentais, e até conseguir traçar paralelos entre o experimental e o teórico, eventualmente sugerindo soluções para este desvio.

1.2. Conceitos Temáticos

1.2.1. Efeito do isómero

Compostos isómeros são espécies químicas que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferem no modo como os átomos estão organizados e interligados. No contexto deste trabalho, serão explorados isómeros estruturais, onde o ligando se encontra em posições diferentes de uma mesma estrutura central (que será um naftaleno).

Estudar o modo como as propriedades físicas e químicas dos isómeros variam entre si providencia sugestões acerca do funcionamento e da natureza dos grupos que mudam de posição na estrutura.

1.2.2. Conjugação

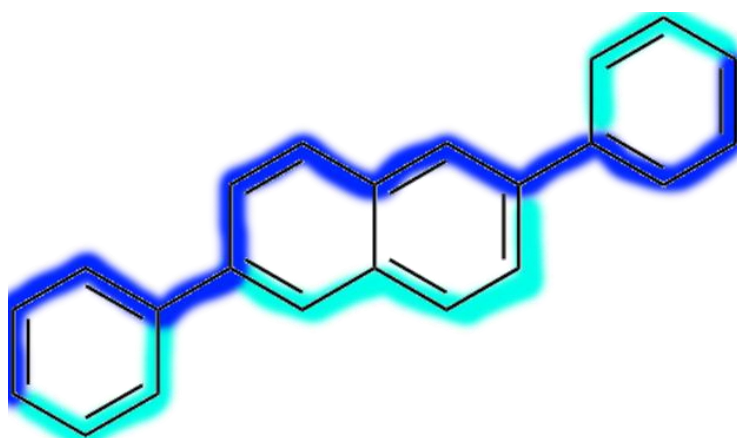


Fig.1.1 – Representação esquemática do que se compreendo como “sistema π aromático conjugado”, as cores realçam este sistema ao longo da molécula.

Efeitos de conjugação electrónica são amplamente conhecidos e abordados, mas, ao mesmo tempo, incompreendidos e de difícil descrição química. De um modo simplista, e recorrendo a teoria de valência, pode-se abordar o fenómeno enquanto parte das dinâmicas de ressonância em estruturas químicas ricas em ligações covalentes duplas. Na química orgânica, a regra de Hückel ainda é um valioso ponto de referência empírica para estudos de aromaticidade.

Numa abordagem mais profunda, estes efeitos de conjugação juntam ideias presentes em vários modelos interpretativos, e, descrever estes fenómenos, requer sempre uma contextualização adequada. Neste trabalho são estudados compostos ricos em sistemas aromáticos, mas de pequenas dimensões. Nestas condições existe

conjugação entre as ligações dos anéis aromáticos, mas nem sempre ao longo de toda a estrutura. Visualizar o modo como pequenas variações estruturais aumentam ou diminuem o tamanho do sistema conjugado e directamente o nível de conjugação presente é uma mais-valia para a compreensão destes fenómenos^[1.12].

1.2.3. Interações π - π



Fig.1.2 – Representação esquemática dos principais tipos de interações π - π .

Embora estas interações sejam normalmente associadas a interações interatómicas, este tipo de interações tem um papel igualmente importante na física e química do estado sólido, enquanto elemento de interação intra e intermolecular.

Neste segundo cenário, tratam-se de interações mais “fracas”, visto que implicam distâncias maiores entre os polos, mas que ainda assim são capazes de ter um impacto incontornável.^[1.13-1.15] Primariamente, estas interações provocam estabilizações energéticas onde ocorrem e contra-balanceiam as repulsões electrostáticas inerentes à proximidade dos átomos.^[1.13-1.15]

Dentro destas interações, as entre sistemas perpendiculares (em forma de T) são as mais comuns, e as mais estabilizadoras, isto porque minimizam a área de contacto entre as nuvens electrónicas deslocalizadas do anel aromático. As interações deslocadas são de particular interesse porque mesmo não sendo tão favoráveis como as em forma de T, conseguem produzir estabilizações em sistemas aromáticos.^[1.13-1.15]

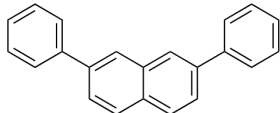
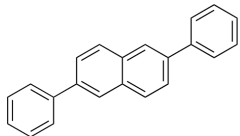
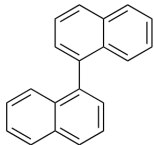
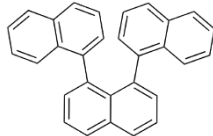
1.3. Estratégia Experimental

1.3.1. Listas de Compostos

Este trabalho centrou-se em 4 compostos em particular, ficando designados por compostos-alvo (de estudo), aos quais se juntaram mais 2 que foram estudados em paralelo como parte de projectos do mesmo grupo de trabalho, e cuja presença aqui será meramente para fins interpretativos. Serão ainda evocados resultados previamente obtidos pelo grupo de trabalho e/ou presentes na literatura.

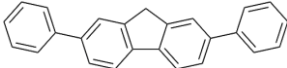
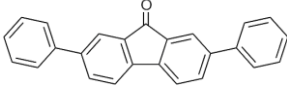
Compostos Alvo:

Tabela.1.1 - Compostos alvo deste trabalho, respectivas abreviaturas usadas, formula molecular e estrutura.

Composto	Abreviatura	Fórmula Molecular	Estrutura
2,7-Difenilnaftaleno	2,7-DPN	$C_{22}H_{16}$	
2,6-Difenilnaftaleno	2,6-DPN	$C_{22}H_{16}$	
1,1'-Binaftilo	1-BN	$C_{20}H_{14}$	
1,8-Di(1-naftil)naftaleno	1,8-DNN	$C_{30}H_{20}$	

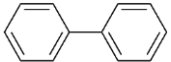
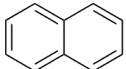
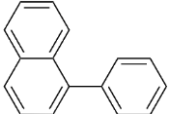
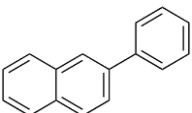
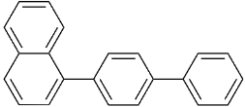
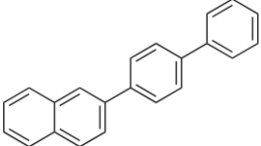
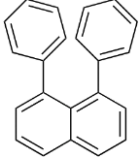
Compostos estudados em paralelo com grupo de investigação, pertinentes para a melhor compreensão dos resultados obtidos:

Tabela.1.2 - compostos com espaçador intermédio diferente, respectivas abreviaturas usadas, formula molecular e estrutura. Estudados por colegas em paralelo e relevantes para este trabalho.

Composto	Abreviatura	Fórmula Molecular	Estrutura
2,7-Difenilfluoreno	2,7-DPF	C ₂₅ H ₁₈	
2,7-Difenilfluoren-9-ona	2,7-DPFO	C ₂₅ H ₁₆ O	

Compostos já estudados e presentes na literatura que foram a base para o estudo:

Tabela.1.3 - compostos auxiliares a este trabalho, respectivas abreviaturas usadas, formula molecular e estrutura.

Composto	Abreviatura	Fórmula Molecular	Estrutura
Benzeno	Bz	C_6H_6	
Bifenilo	BPh	$C_{12}H_{10}$	
Naftaleno	Naph	$C_{10}H_8$	
1-Fenilnaftaleno	1-PhN	$C_{16}H_{12}$	
2-Fenilnaftaleno	2-PhN	$C_{16}H_{12}$	
1-(para-Bifenil)naftaleno	1-BPN	$C_{22}H_{16}$	
2-(para-Bifenil)naftaleno	2-BPN	$C_{22}H_{16}$	
1,8-Difenilnaftaleno	1,8-DPN	$C_{22}H_{16}$	

Neste último conjunto de compostos, foram feitas medições da capacidade calorífica em função da temperatura e propriedades de transição de fase para os compostos para os quais ainda não existiam resultados satisfatoriamente rigorosos.

1.3.2. Planificação Experimental

Os compostos alvo foram obtidos por síntese Suzuki-Miyaura, partindo de bases naftaleno com substituintes Bromo. A escolha da técnica deve-se à sua elevada selectividade, facilidade de acesso aos reagentes necessários e relativa simplicidade de execução. Os resultados da síntese foram averiguados inicialmente por cromatografia gasosa e confirmados posteriormente por ressonância magnética nuclear (de protão e carbono).

Procedeu-se ao método de evaporação de Knudsen com recurso a microbalança de cristal de quartzo para obter indirectamente informação de transição de fase sólido cristalino-gás, calorimetria diferencial de varrimento para estudar o comportamento de transição de fase sólido-líquido. Foi ainda utilizada calorimetria diferencial isotérmica com forno acoplado para determinar as capacidades caloríficas isobáricas. Este conjunto de técnicas oferece uma grande riqueza de informação fundamental que serve de base para todo o trabalho.

Para melhor compreender a energética molecular destes compostos, usaram-se várias técnicas de modo a obter uma visão multidimensional das forças em jogo e do modo como os fenómenos que se pretendem observar se manifestam. Para esse fim, fez-se uso de cálculos quânticos e análise por reacções homodésmicas – tanto para os resultados teóricos como experimentais – explorou-se o comportamento óptico destes compostos por espectroscopia ultravioleta e de espectro visível. Foi feito também um estudo de cristalografia por Difracção de Raios-X.

Para complementar os dados de energética molecular havia a intensão de usar calorimetria de combustão de mini-bomba, no entanto, apenas foi produzido um número limitado de resultados devido às exigências técnicas e temporais da mesma.

1.4. Referências

- [1.1] Yu, P. Y., Cardona, M. Fundamentals of Semiconductors, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 2005.
- [1.2] Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. Adv Mater 19 (2007) 173-191.
- [1.3] Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. Chem Rev 107 (2007) 926-952.
- [1.4] Dimitrakopoulos, C. D.; Mascaro, D. J. Ibm J Res Dev 45 (2001) 11-27.
- [1.5] Fortunato, E.; Barquinha, P.; Martins, R. Adv Mater 24 (2012) 2945-86.
- [1.6] Bronstein, H.; Nielsen, C.B.; Schroeder, B.C. et al. Nat Rev Chem 4 (2020) 66–77.
- [1.7] Costa, J. C. S.; Taveira, R. J. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Mendes, A.; Santos, L. M. N. B. F. Opt Mater 58 (2016) 51-60.
- [1.8] Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. Polym Int 55 (2006) 572-58
- [1.9] Chen, J; Chen, Y; Liang-Wen Feng, Chunling Gu, Guoping Li, Ning Su, Gang Wang, Steven M. Swick, Wei Huang, Xugang Guo, Facchetti, A; Marks, T. J. EnergyChem 2 (2020) 2589-7780.
- [1.10] Mohammad-Pour, G.S.; Ly, R.T.; Fairchild, D.C.; Burnstine-Townley, A.; Vazquez-Molina, D.A.; Trieu, K.D.; Campiglia, A.D.; Harper, J.K.; Uribe-Romo, F.J.
- [1.11] Lima, C. F. R. A. C.; Rocha, M. A. A.; Schröder, B.; Gomes, L. R.; Low, J. N.; Santos, L. M. N. B. F. J Phys Chem B 116 (2012) 3557-3570.
- [1.12] Milián-Medina, B.; Gierschner J.; WIREs Comput Mol Sci 2012, 2: 513–524.
- [1.13] Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. J Chem Soc Perkin Trans 2 (2001) 651-669.
- [1.14] Lima, C. F. R. A. C. PhD Thesis, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2011.
- [1.15] Lima, C. F. R. A. C.; Rocha, M. A. A.; Gomes, L. R.; Low, J. N.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. Chem Eur J 18 (2012) 8934-8943.

Capítulo 2 – Metodologias e Procedimento

Conteúdos:

- 2.1 Síntese e Caracterização
- 2.2 Microcalorimetria “Drop Cp”
- 2.3 Estudo do Comportamento de Fase
- 2.4 Espectroscopia UV-Vis

2.1. Síntese e caracterização

Os compostos utilizados neste trabalho foram sintetizados por acoplamento Suzuki-Miyaura a partir de compostos aromáticos policíclicos halogenados (por norma bromados ou iodados) e ácidos arilborónicos, onde a abreviação “Ar” será usada para denotar um qualquer grupo arilo que se pretende adicionar no/nos locais brominados.

Após a síntese, procede-se a um ciclo de caracterizações por cromatografia gasosa e purificações, até se atingir um grau de pureza adequado às técnicas que se pretende utilizar.

Para confirmar formalmente a identidade dos compostos sintetizados, fez-se recurso a análise por ressonância magnética nuclear. O solvente utilizado foi o DMSO.

Foram também preparados cristais por evaporação para estudo cristalográfico por difracção de Raio-X. Esta técnica requer cristais singulares bem definidos (com poucas imperfeições na rede cristalina) para conseguir resultados elucidativos.

Foram também utilizados compostos já sintetizados, estudados e publicados com o intuito de explorar propriedades energéticas que não foram exploradas previamente pelo grupo, mas que adicionam valor à interpretação dos resultados obtidos.

2.1.1. Sínteses Suzuki-Miyaura

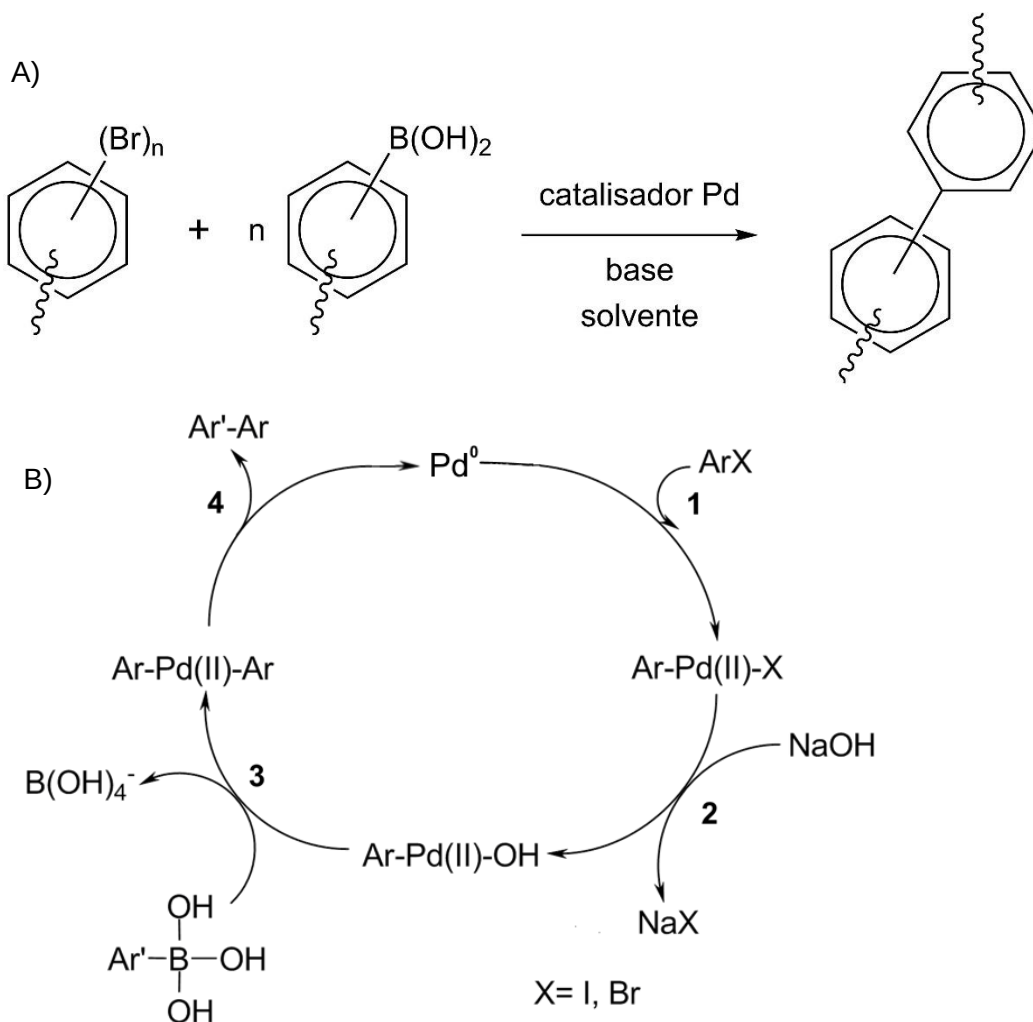


Fig.2.1 – A) Representação esquemática da reacção de Suzuki-Miyaura aplicada ao acoplamento de compostos aromáticos. **B)** Representação esquemática do mecanismo da síntese: Ar representa o grupo arilo que se pretende adicionar, X o halogéneo substituído no composto base.

Propostas em 1979 por Akira Suzuki et al., e merecedora de um prémio Nobel (em conjunto com outras sínteses que recorrem a Paládio como catalisador), as sínteses Suzuki são uma ferramenta poderosíssima no desenvolvimento de moléculas altamente desenhadas/especializadas. ^[2.1]

O que a distingue de outras sínteses com resultados semelhantes são os reagentes necessários serem menos dispendiosos de obter, a toxicidade do processo e espécies resultantes ser menor e mais fácil de gerir, e, o facto de síntese não estar patenteada - o que permite uma passagem do laboratório a fábrica muito mais fácil.

Desde que foi proposta em 1979, houve muita atenção científica dada a adaptação e desenvolvimento das suas aplicações assim como os mecanismos que a constituem.^[2.2 2.3]

2.1.2. Extracção e Purificação

Após o processo sintético, foi necessário isolar a espécie de interesse dos co produtos, reagentes ainda presentes e solventes. Para isso, foram feitas múltiplas extracções líquido-líquido, primeiramente com água e CH_2Cl_2 e, depois, com NaOH 1 M para desprotonar o ácido borónico e promovendo a sua passagem para a fase aquosa, onde pôde ser rejeitado.

A fase orgânica sobranete foi filtrada sob vácuo e o sólido recolhido, este processo foi repetido múltiplas vezes, sendo que após se considerar bem-sucedida lavou-se com EtOH ou MeOH dependendo da solubilidade relativa dos compostos.

Uma primeira análise por cromatografia gasosa foi feita após este passo, para averiguar o sucesso relativo da síntese.

De seguida, procede-se à purificação por sublimação a baixas pressões. A cada purificação testam-se amostras, por cromatografia gasosa, de modo a deliberar a repetição (ou não) da sublimação novamente.



Fig.2.2 – À esquerda a montagem do sistema de purificação por sublimação. À direita, imagem ampliada do coldfinger onde ocorre a cristalização.

2.1.3. Caracterização por Cromatografia Gasosa



Fig.2.3 – Cromatógrafo Agilent 4890D e interface acoplada.

Devido às dimensões e comportamento hidrofóbico destes compostos, assim como a quantidade esperada de impurezas, recorreu-se à separação por cromatografia gasosa (GC) num Cromatógrafo Gasoso Agilent 4890D, com um detector de ionização por chama (FID). A coluna de separação é de carácter apolar, uma HP-5 (dimetilpolisiloxano substituído a 5% por grupos fenilo) de 15 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 1,5 μm de espessura da camada interior.

O grau de pureza foi estimado segundo a equação 2.1, que se segue:

$$\%pureza = \frac{A_{composto}}{\sum A_{composto}} \quad (2.1)$$

onde $A_{composto}$ define a área do pico respectivo de cada composto e o somatório refere-se a todas os picos observados no cromatograma após descontar a contribuição do solvente e linha de base. O sinal do detector FID é aproximadamente proporcional à massa de amostra que por ele passa. Desta forma, a %pureza medida por GC será uma aproximação à fracção em massa, $\%(m/m)$, da amostra analisada.

2.1.1. 2,7-Difenilnaftaleno

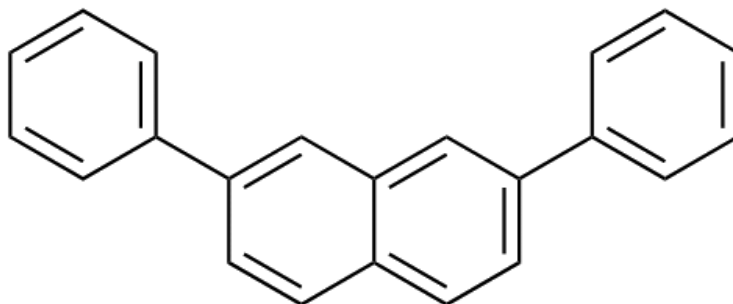


Fig.2.4 – Estrutura molecular do 2,7-difenilnaftaleno.

2.1.1.1. Síntese e purificação

Uma solução de K_2CO_3 (13 mmolar) em água foi adicionada a uma solução de 2,7-dibromonaftaleno (3,6 mmolar), ácido fenilborónico (11 mmolar) e acetato de paládio(II) (2 mol %) em DMF. A solução resultante da mistura foi agitada a 900 rpm e a uma temperatura de 15 °C, durante 2h.

O produto bruto foi extraído com DCM. A fase orgânica obtida foi lavada com água, e posteriormente, com uma solução aquosa de NaOH (1 M). Após secagem, a solução foi filtrada e foi obtido um sólido incolor (μ (%) = 72). Este sólido foi lavado com metanol e depois sublimado sob baixas pressões, onde se conseguiram cristais brancos de elevada pureza (99.9% por cromatografia gasosa).

O rendimento da síntese foi de 63%.

2.1.1.2. Caracterização NMR

As figuras seguintes (3.3 e 3.4) mostram, respectivamente os espectros RMN de próton e carbono, obtidos a partir de amostras retiradas dos produtos de síntese, e preparados em $CDCl_3$.

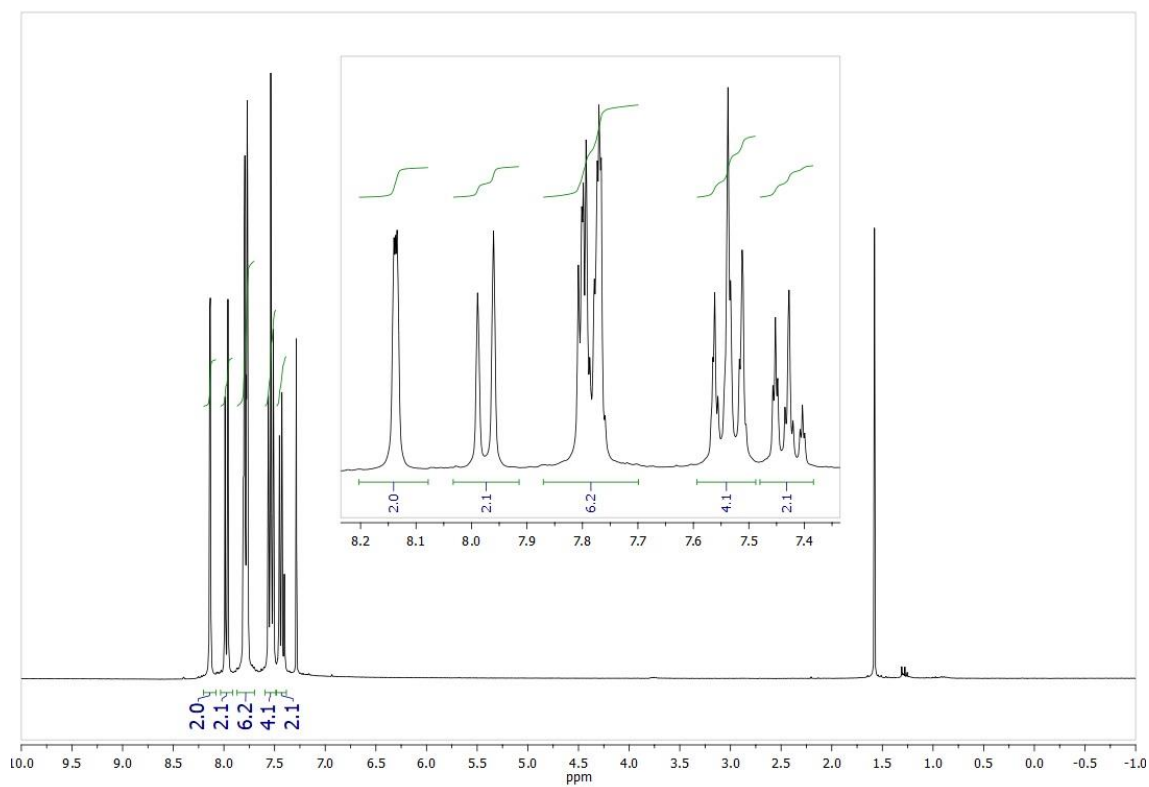


Fig.2.5 – Espectro RMN de ^1H do 2,7-difenilnaftaleno.

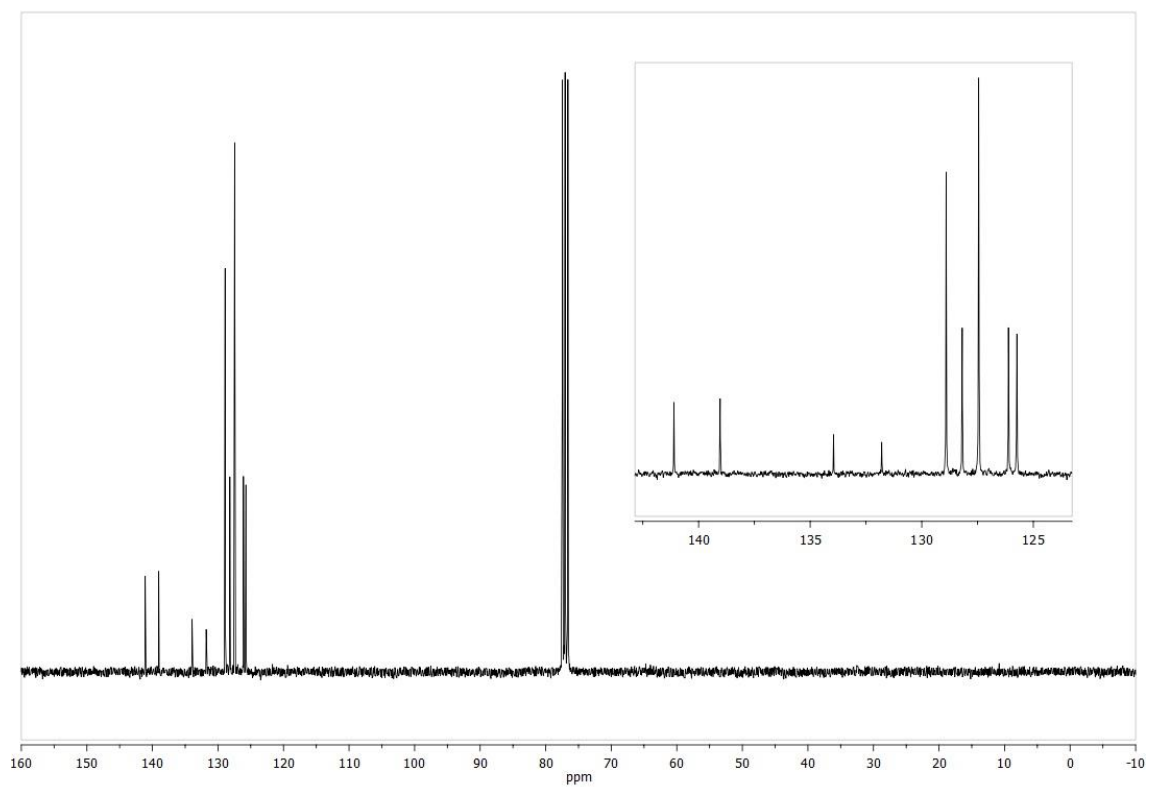


Fig.2.6 – Espectro RMN de ^{13}C do 2,7-difenilnaftaleno.

Descrição:

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) 8,16 – 8,11 (2H, m, Hd), 7,97 (2H, d, $J = 8,7$ Hz, Hf), 7,83 – 7,74 (6H, m, Hc + He), 7,54 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, Hb), 7,43 (2H, tt, $J_1 = 7,5$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, Ha).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) 141,1; 139,0; 134,0; 131,8; 128,9; 128,2; 127,4; 126,1; 125,7.

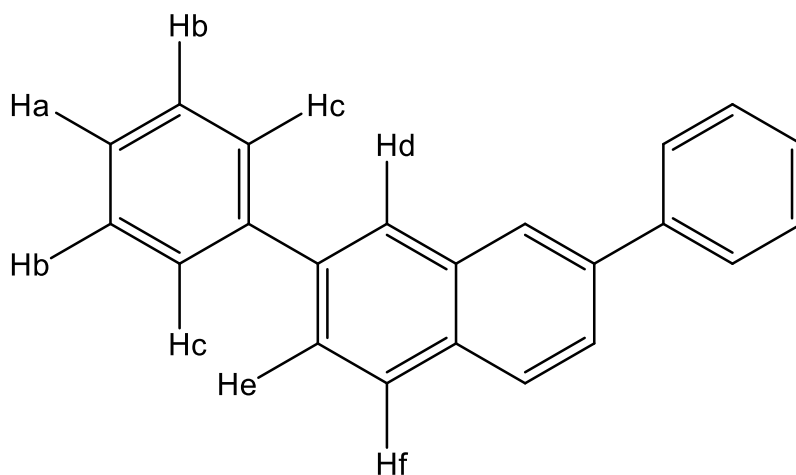


Fig.2.7 – Representação da posição dos hidrogénios discriminados para o 2,7-difenilnaftaleno.

2.1.2. 2,6-Difenilnaftaleno

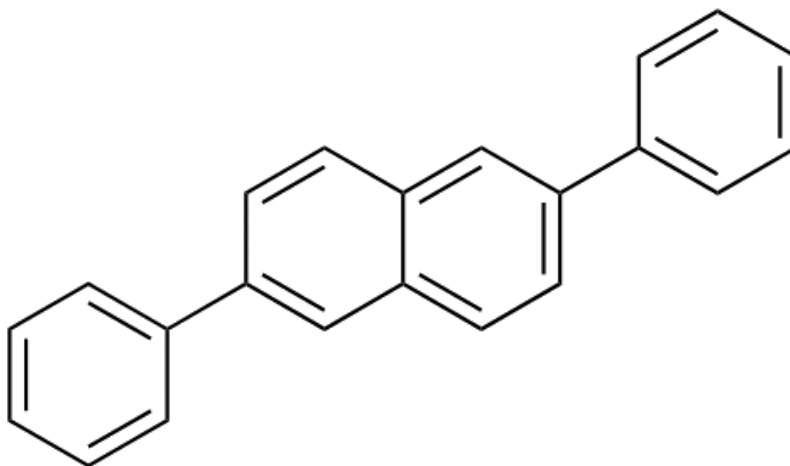


Fig.2.8 – Estrutura molecular do 2,6-difenilnaftaleno.

2.1.2.1. Síntese e purificação

Uma solução de K_2CO_3 (14 mmolar) em água foi adicionada a uma solução de 2,6-dibromonaftaleno (3,6 mmolar), ácido fenilborónico (12 mmolar) e acetato de paládio(II) (2 mol %) em DMF. A solução resultante da mistura foi agitada a 900 rpm e a uma temperatura de 70 °C, durante 2h.

O produto bruto foi extraído com DCM. A fase orgânica obtida foi lavada com água, e posteriormente, com uma solução aquosa de NaOH (10 M). Após secagem, a solução foi filtrada e foi obtido um sólido incolor (μ (%) = 85). Este sólido foi lavado com metanol e depois sublimado sob baixas pressões, onde se conseguiram cristais brancos de elevada pureza (99% por cromatografia gasosa).

O rendimento da síntese foi de 51%.

2.1.2.2. Caracterização NMR

As figuras seguintes (3.6 e 3.7) mostram, respectivamente os espectros RMN de próton e carbono, obtidos a partir de amostras retiradas dos produtos de síntese, e preparadas em CDCl_3 .

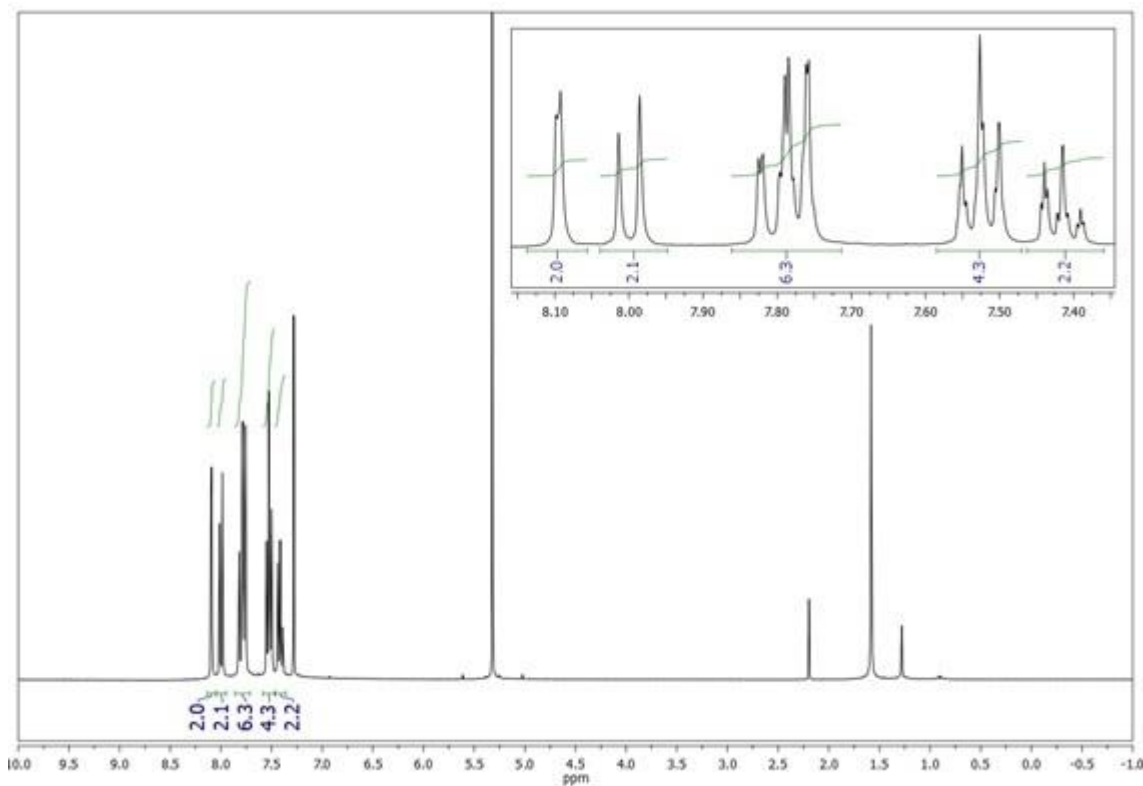


Fig.2.9 – Espectro RMN de ^1H do 2,6-difenilnaftaleno.

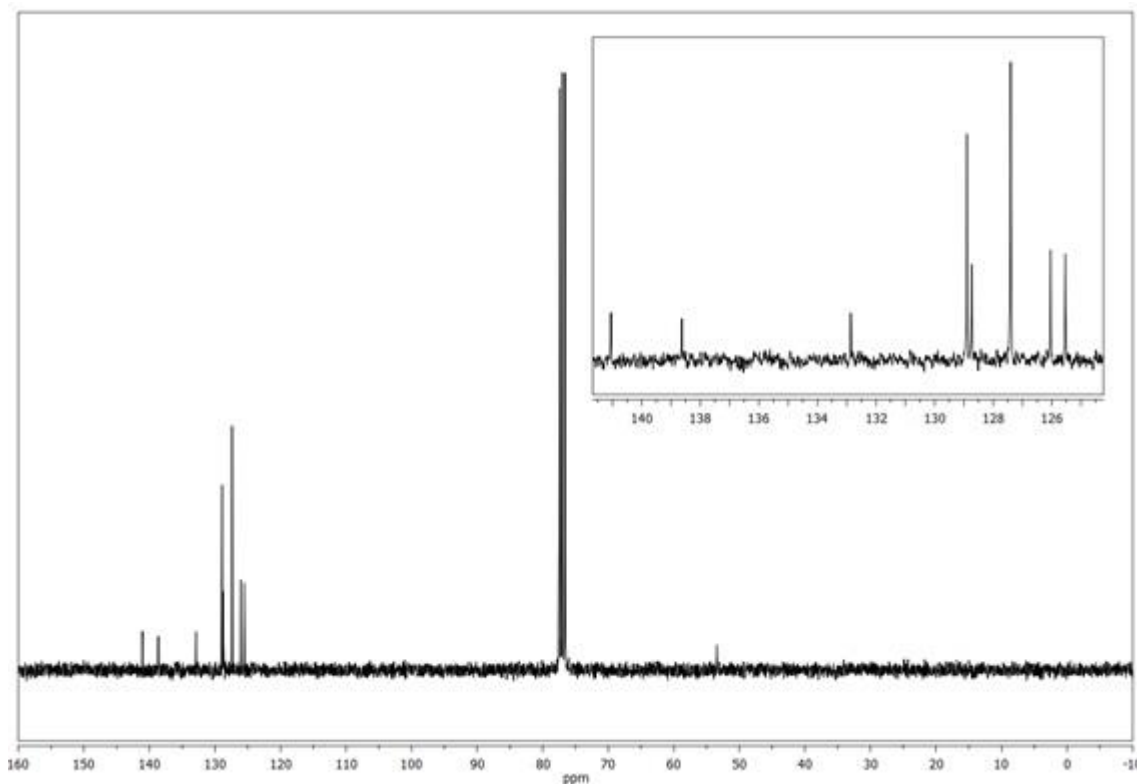


Fig.2.10 – Espectro RMN de ^{13}C do 2,6-difenilnaftaleno.

Descrição:

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) 8,11 – 8,07 (2H, m, Hd), 8,00 (2H, d, $J = 8,4$ Hz, Hf), 7,85 – 7,73 (6H, m, Hc + He), 7,53 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, Hb), 7,42 (2H, tt, $J_1 = 7,5$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, Ha).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) 141,1; 138,6; 132,9; 128,9; 128,7; 127,4; 126,0; 125,5.

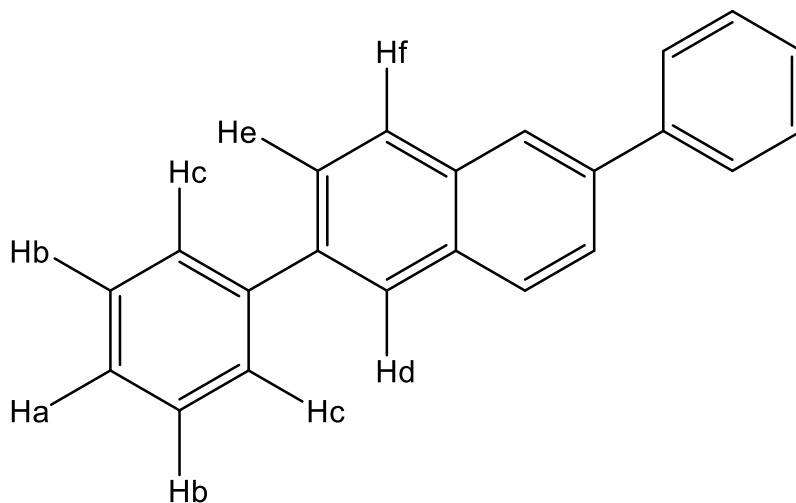


Fig.2.11 – Representação da posição dos hidrogénios discriminados para o 2,6-difenilnaftaleno.

2.1.3. 1,1'-Binaftilo

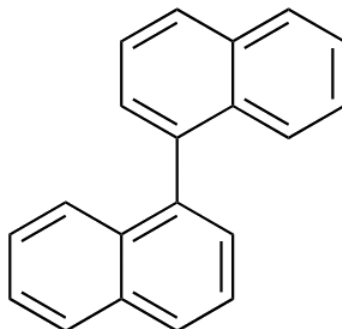


Fig.2.12 – Estrutura molecular do 1,1'-Binaftilo.

2.1.3.1. Síntese

Uma solução de K₂CO₃ (17 mmolar) em água foi adicionada a uma solução de 1-bromonaftaleno (4,9 mmolar), ácido naftilborónico (16 mmolar) e acetato de paládio(II) (2 mol %) em DMF. A solução resultante da mistura foi agitada a 900 rpm e a uma temperatura de 70 °C, durante 2h.

O produto bruto foi extraído com DCM. A fase orgânica obtida foi lavada com água, e posteriormente, com uma solução aquosa de NaOH (10 M). Após secagem, a solução foi filtrada e foi obtido um sólido incolor (μ (%) = 89). Este sólido foi lavado com etanol quente ($\approx$ 40 °C) e depois sublimado sob baixas pressões, onde se conseguiram cristais brancos de elevada pureza (99,8% por cromatografia gasosa).

O rendimento da síntese foi de 51%.

2.1.3.2. Caracterização NMR

As figuras seguintes (3.9 e 3.10) mostram, respectivamente os espectros RMN de próton e carbono, obtidos a partir de amostras retiradas dos produtos de síntese, e preparadas em CDCl₃.

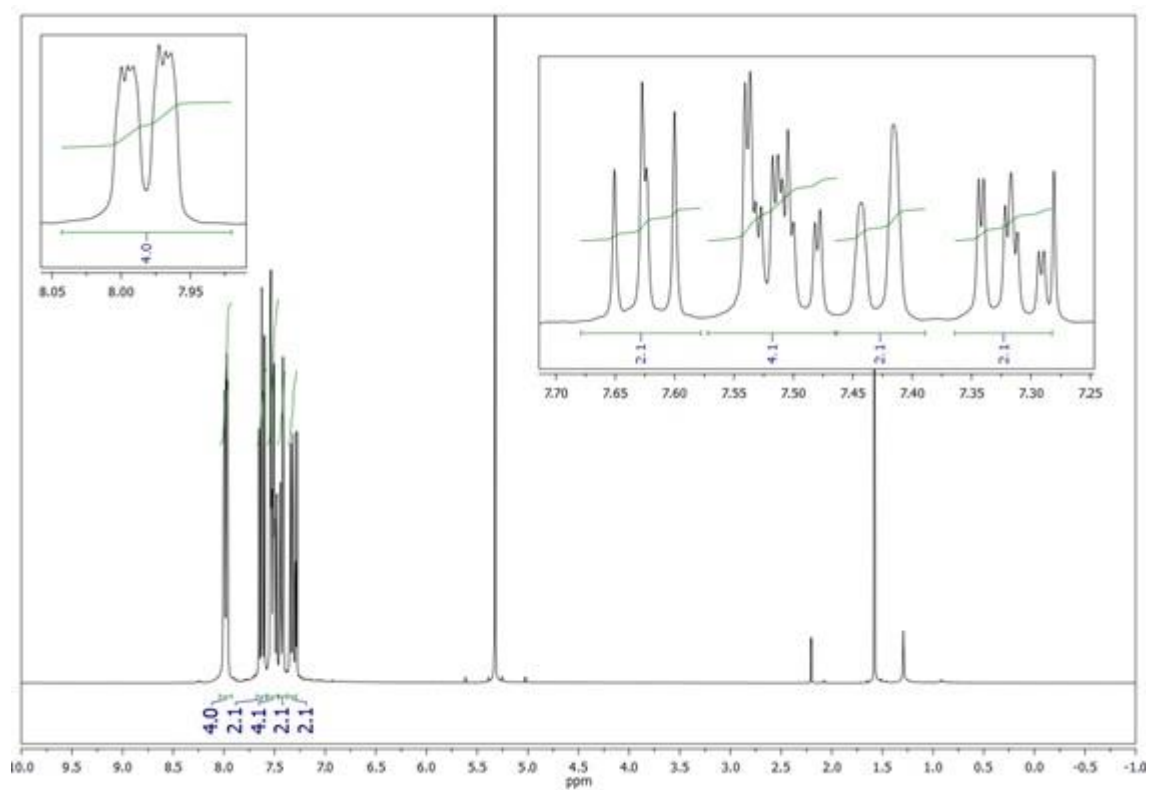


Fig.2.13 – Espectro RMN de ^1H do 1,1'-Binaftilo.

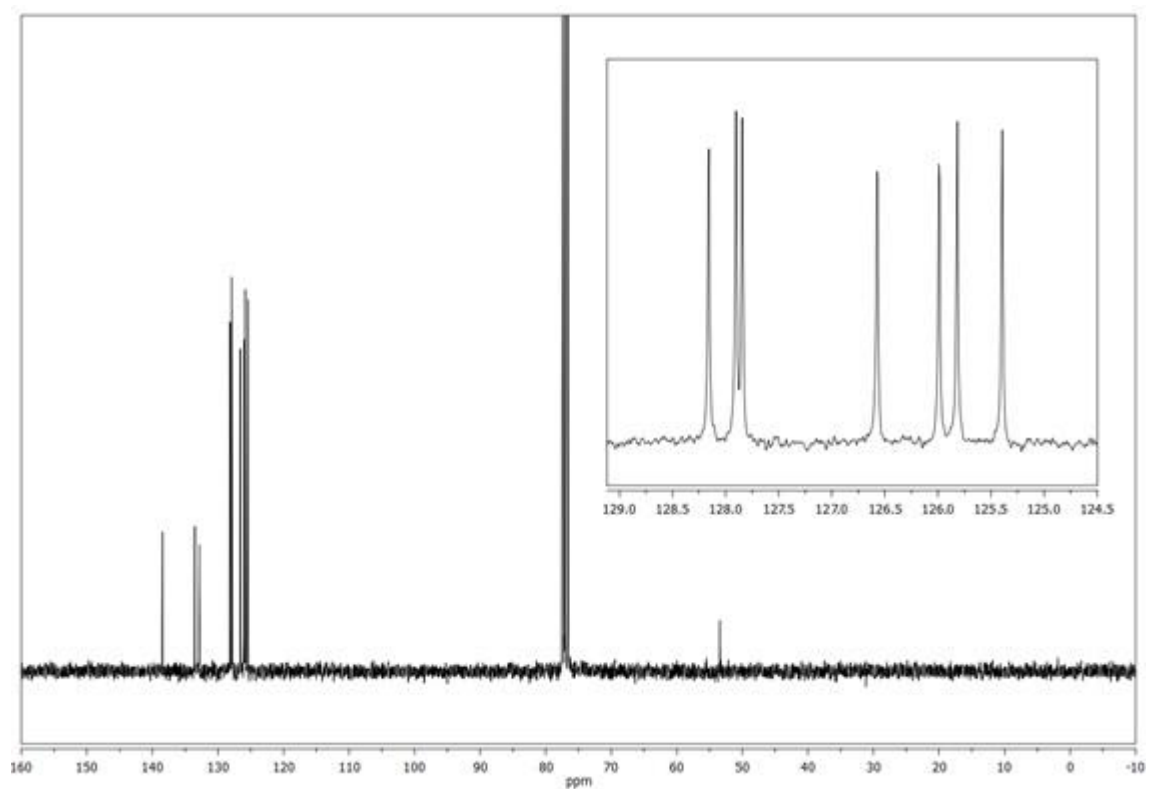


Fig.2.14 – Espectro RMN de ^{13}C do 1,1'-Binaftilo.

Descrição:

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) 8,04 – 7,94 (4H, m, Hd + He), 7,63 (2H, dd, $J_1 = 8,1$ Hz, $J_2 = 7,2$ Hz, Hf), 7,57 – 7,40 (6H, m, Ha + Hb + Hg), 7,36 – 7,28 (2H, m, Hc).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) 138,5; 133,5; 132,9; 128,2; 127,9; 127,8; 126,6; 126,0; 125,8; 125,4.

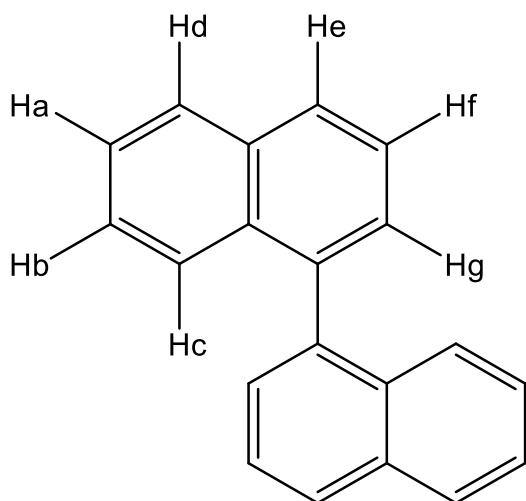


Fig.2.15 – Representação da posição dos hidrogénios discriminados para o 2,6-difenilnaftaleno.

2.1.4. 1,8-Di(1-naftil)naftaleno

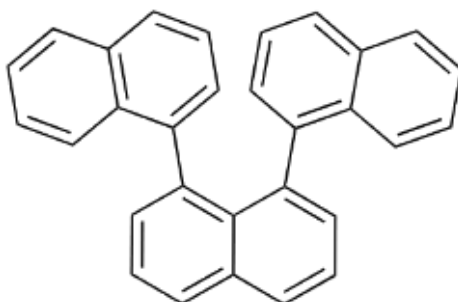


Fig.2.16 – Estrutura molecular do 1,8-Di(1-naftil)naftaleno.

2.1.4.1. Síntese

Foi uma síntese com um grau de dificuldade superior às demais, muito devido à diferente reactividade dos reagentes. Foram feitas 3 sínteses com massas reduzidas de modo a conseguir resolver as dificuldades encontradas.

Descrevendo a síntese com melhor resultado:

Uma solução de K_2CO_3 (5 mmolar) em água foi adicionada a uma solução de 1,8-dibromonaftaleno (1,3 mmolar), ácido naftilborónico (4 mmolar) e acetato de paládio(II) (2 mol %) em DMF. A solução resultante da mistura foi agitada a 900 rpm e a uma temperatura de 70 °C, durante 2h.

O produto bruto foi extraído com DCM. A fase orgânica obtida foi lavada com água, e posteriormente, com uma solução aquosa de NaOH (1 M). Após secagem, a solução foi filtrada e foi obtido um sólido amarelo (μ (%) = 85). Este sólido foi lavado com metanol e depois sublimado sob baixas pressões, onde se conseguiram cristais brancos de elevada pureza (98% por cromatografia gasosa).

O rendimento da síntese foi de 57%.

Algumas observações das sínteses menos bem-sucedidas: Na primeira síntese, a solução final ficou azul-marinho e o produto extraído era líquido. Este material de cor azul não foi possível de se recolher de modo adequado, para fins de identificação.

Adicionalmente, verificou-se que havia uma disparidade na cor do composto. Dependendo do modo como se procedia à sua purificação foram obtidos resultados de cor amarela e incolor, assim como um gradiente entre essas duas. Nomeadamente, verificou-se a existência de duas estruturas cristalinas distintas uma amarela e uma branca/incolor. Cristais obtidos por sublimação favorecem estruturas incolores, cristais

obtidos por evaporação de solvente favorecem estruturas amarelas. Para ambos os casos, a pureza do composto não indicou existência de impurezas ou de carácter distinto do composto.

2.1.4.2. Caracterização NMR

As figuras seguintes (3.12 e 3.13) mostram, respectivamente os espectros RMN de protão e carbono, obtidos a partir de amostras retiradas dos produtos de síntese, e preparadas em CDCl_3 .

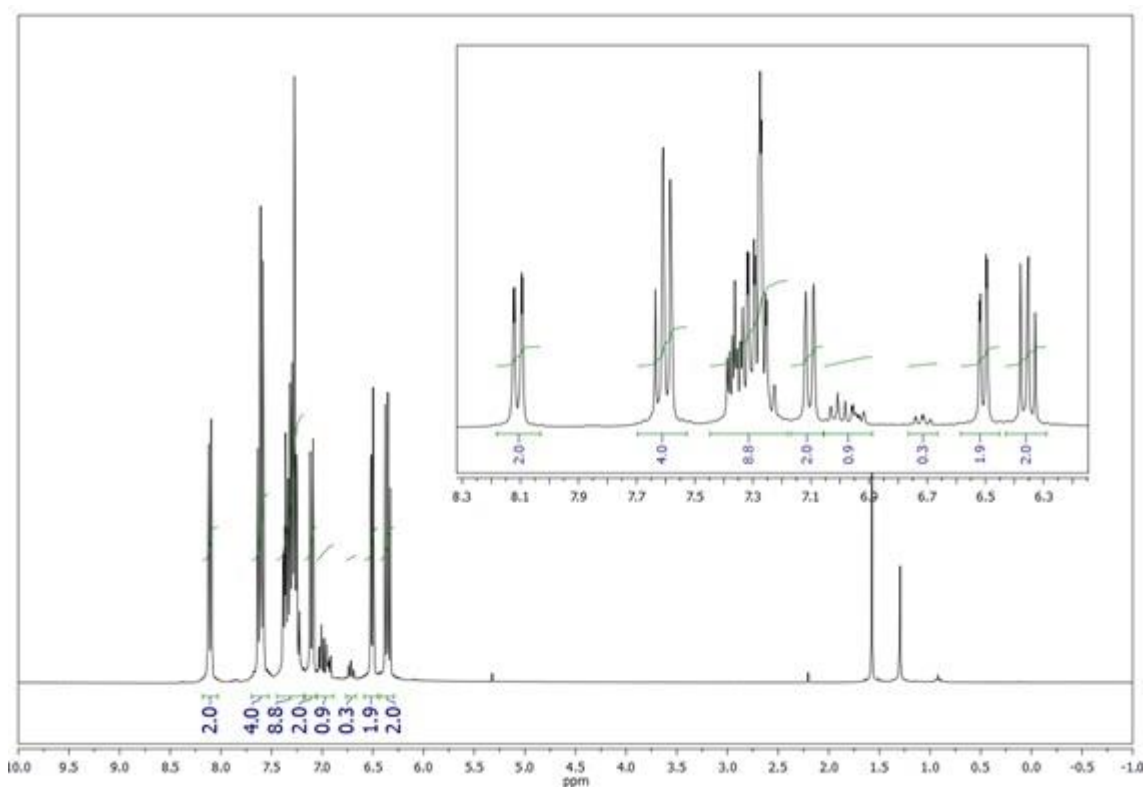


Fig.2.17 – Espectro RMN de ^1H do 1,8-Di(1-naftil)naftaleno.

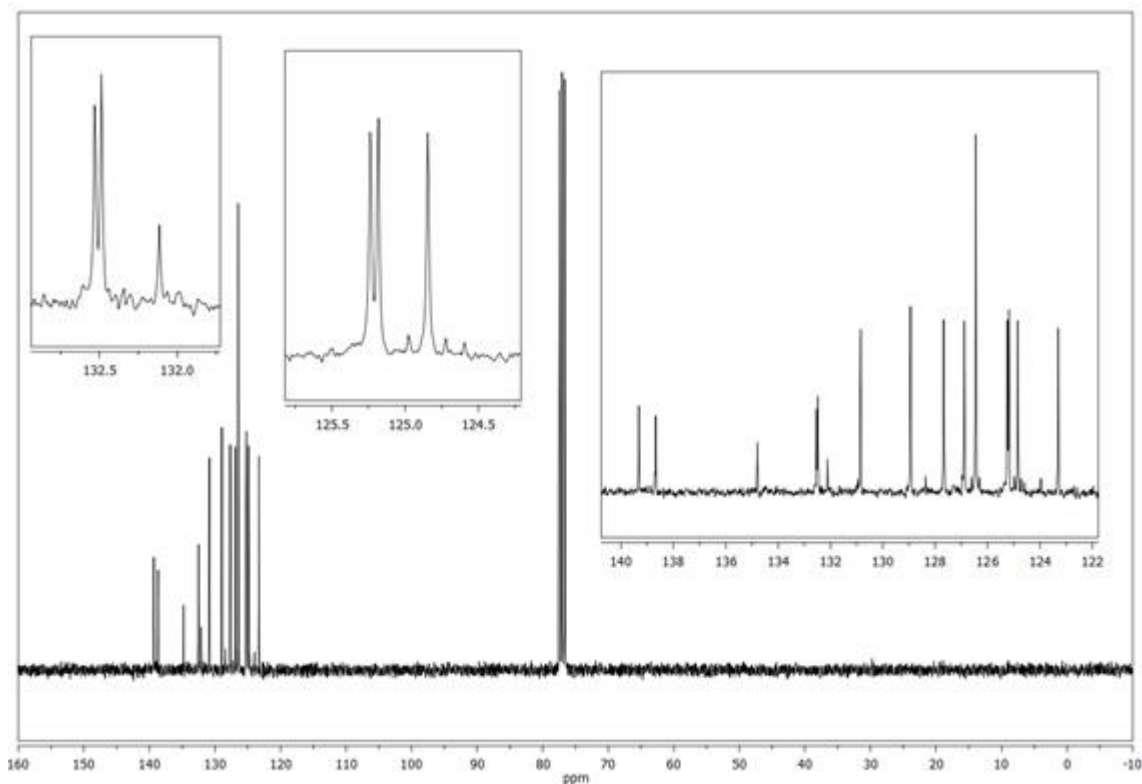


Fig.2.18 – Espectro RMN de ^{13}C do 1,8-Di(1-naftil)naftaleno.

Descrição (isómero *anti*):

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) 8,11 (2H, dd, $J_1 = 8,4$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, Hj), 7,66 – 7,55 (4H, m, Hh + Hi), 7,42 – 7,20 (8H, m, Ha + Hb + Hc + Hd), 7,10 (2H, d, $J = 8,1$ Hz, Hg), 6,51 (2H, dd, $J_1 = 7,2$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, He), 6,35 (2H, dd, $J_1 = 8,1$ Hz, $J_2 = 7,2$ Hz, Hf).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS) 139,3; 138,7; 134,8; 132,5; 132,5; 132,1; 130,8; 128,9; 127,7; 126,9; 126,5; 125,2; 125,2; 124,8; 123,3.

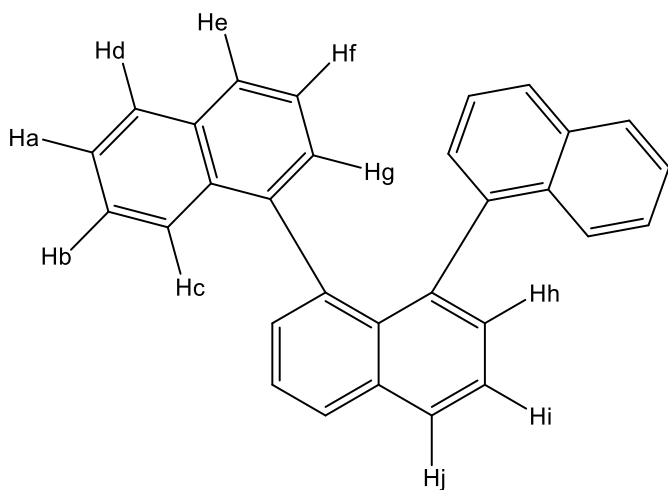


Fig.2.19 – Representação da posição dos hidrogénios discriminados para o 2,6-difenilnaftaleno.

2.2. Microcalorimetria diferencial “Drop C_p ”



Fig.2.20 – Equipamento drop cp utilizado e interface de utilizador.

Introduzida por I. Wadsö et al em 1971, esta técnica calorimétrica baseia-se no princípio calorimétrico aplicado ao arrefecimento de um corpo para obter a capacidade calorífica do sistema ampola + amostra numa dada gama de temperaturas.^[2.4] O aparelho e a metodologia utilizados encontram-se descritos detalhadamente na literatura.^[2.5]

O calorímetro possui um sistema de elevador que mantém suspensa uma ampola de aço num poço com duas secções distintas, no topo existe um forno mantido a 303.15 K, e no fundo está o calorímetro, mantido a 293.15 K.

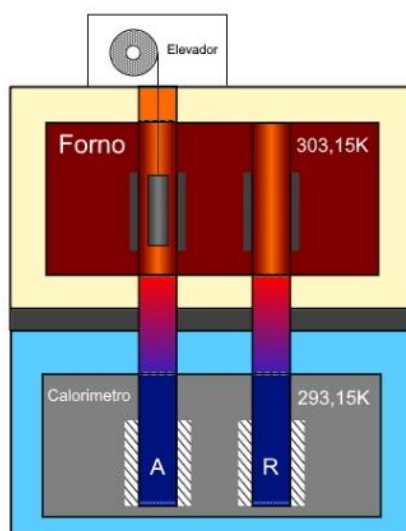


Fig.2.21 – Desenho esquemático do interior do calorímetro.

A ampola é termostatzada a 303.15 K no forno e posteriormente largada pelo sistema de elevador, caindo no calorímetro. No calorímetro, a variação da temperatura da ampola é seguida pelas trocas de calor com o 'heat sink', como um sinal eléctrico (U) por uma termopilha ao longo do tempo.

Como o sistema incorpora uma segunda célula para fins de compensação de sinal, no entanto, esta célula não possui ampola ou sistema de elevador. Tal deve-se ao facto de, como mencionado no artigo^[2.5], ser muito difícil de replicar o impacto da queda da ampola no calorímetro em ambas as células.

Por esta razão, calibrações devem ser feitas com alguma regularidade, e de preferência de carácter químico, que segundo Santos et al permite a resultados mais satisfatórios em termos de repetibilidade e precisão.

Como a diferença de temperatura entre o forno e o calorímetro é bem conhecida assim como o sinal eléctrico, é possível integrar a variação do sinal eléctrico (diferença de potencial, U) em função da variação da temperatura:

$$A_{pico} = \frac{\int_{T_f}^{T_i} U dt}{\Delta T} \quad (2.1)$$

onde A_{pico} define a área do pico calorimétrico. A partir da integração dos picos de potencial em função do tempo correspondentes a um grande número de drops (queda) da ampola vazia, obtém-se um $A_{amostra+ampola}$, ao que deve ser subtraído um A_{ampola} correspondente a experiências “branco”, feitas com a ampola vazia.

$$A_{corr} = A_{amostra+ampola} - A_{ampola} \quad (2.2)$$

$$C_{p,m}^0 = \frac{\varepsilon \cdot (A_{corr}) \cdot M}{m_{amostra}} \quad (2.3)$$

O $C_{p,m}^0$ é calculável pela equação (2.3), onde ε é a contante de calibração do aparelho, M é a massa molar do composto e $m_{amostra}$ é a massa de composto medida.

2.2.1. Procedimento

Todas as pesagens da ampola e composto lá dentro colocado são feitas com recurso a uma balança analítica com precisão de leitura de ± 0.00001 g, as várias componentes da ampola são pesadas rigorosamente antes de preencher a ampola e selá-la, pesando o todo antes de começar o processo de análise.^[2.5]

2.2.1.1. Calibração – ampola

Para obter o sinal da ampola, é necessário primeiro fazer experiências “brancas”, onde a ampola é medida vazia, e desse modo, obter A_{ampola} .

Tabela.2.1 - Calibração dos brancos na calorimetria diferencial isotérmica. Obteve-se a A_{pico} correspondente à ampola.

Nº Drop	m_{ampola} / g	T_{forno} / K	$T_{calorímetro}$ / K	(A_{pico} / dT) / V·s.K ⁻¹
44	2,85556	303,18	293,18	0,2134
42	2,85544	303,34	293,17	0,2140
29	2,85528	303,25	293,17	0,2134
26	2,85544	303,19	293,17	0,2133

2.2.1.2. Calibração – aparelho

Como mencionado anteriormente, para calcular o $C_{p,m}^0$ é necessário determinar o ε do aparelho. Tal pode ser feito segundo a seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{C_{p,m}^0 \cdot m_{amostra}}{A_{corr} \cdot M} \quad (2.4)$$

Esta equação implica que se conheça rigorosamente o valor de $C_{p,m}^0$, o que por sua vez implica o uso de um calibrante padrão, com um $C_{p,m}^0$ bem definido e reprodutível. O calibrante utilizado foi a safira, com $C_{p,m}^0 = 79,03 \pm 0,08 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Tabela.2.2 - Calibração do sinal na calorimetria diferencial isotérmica, com recurso a safira. $A_{corr} = A_{amostra+ampola} - A_{ampola}$

Nº Drop	$m_{amostra} / \text{g}$	T_{forno} / K	$T_{calorímetro} / \text{K}$	$(A_{corr} / dT) / \text{V.s.K}^{-1}$	$\varepsilon / \text{W.V}^{-1}$
39	0,93860	303,33	293,17	0,109637	$6,636 \pm 0,022$
28	0,84322	303,36	293,18	0,098570	$6,631 \pm 0,026$
27	0,80648	303,19	293,17	0,093465	$6,696 \pm 0,024$
40	0,89255	303,17	293,18	0,103095	$6,722 \pm 0,023$
Resultados Globais					$6,670 \pm 0,024$

2.3. Estudo do comportamento de transição de fase

Para um trabalho de natureza fundamental, é necessário abordar um dos conceitos basilares da termodinâmica, o equilíbrio de fases. Uma fase é um estado da matéria que é homogéneo nas suas propriedades e composição, e cujos limites físicos são bem definidos (ainda que por vezes seja a uma escala nanométrica). Um material pode ser composto por uma ou mais fases, em equilíbrio termodinâmico ou simplesmente cinético.

Uma transição de fase é um processo espontâneo onde uma fase se converte noutra por como resposta a uma mudança nas condições exteriores (Pressão e Temperatura). Estes processos ocorrem em condições bem definidas de pressão e temperatura, pelo que podem ser descritas com grande precisão.

A compreensão de como e em que circunstâncias ocorrem estas mudanças é o cerne da questão que move o estudo do comportamento de transição de fase.

2.3.1. Diagramas de fase

Diagramas de fase são uma representação do comportamento de mudança de fase de um material num dado contexto de variação de condições.

O conceito que origina estes diagramas deriva da necessidade de mapear as zonas de fronteira onde ocorrem as transições de fase, sendo que, nessas condições fronteira, se estabelece um equilíbrio entre as duas fases do material, a estas curvas dá-se o nome de “curvas de coexistência”.^[2.6]

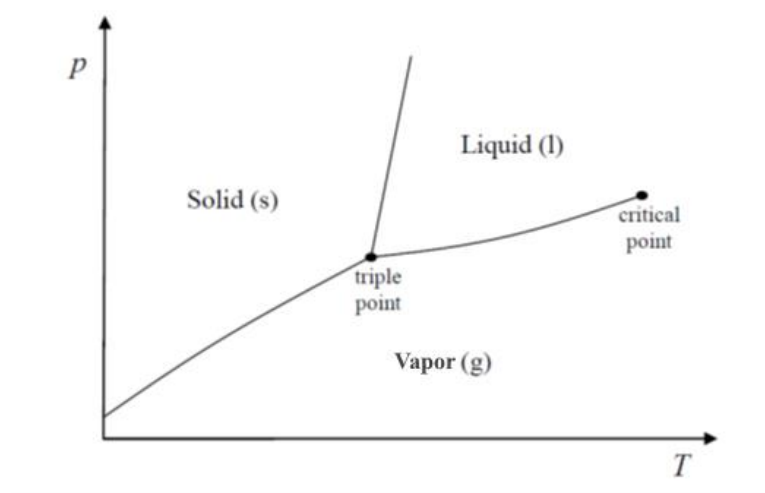


Fig.2.22 – Diagrama de fases típico para uma substância pura.

Para uma substância pura o potencial químico iguala a energia de Gibbs molar. As curvas de coexistência num diagrama de fases definem uma situação de equilíbrio termodinâmico entre duas fases de uma substância pura, sendo este equilíbrio traduzido pela igualdade de potenciais químicos, como descrito pela equação (2.5):

$$dG_{m,i}^a = dG_{m,i}^b \quad (2.5)$$

A energia de Gibbs molar para a fase α pode ser escrita segundo (2.6):

$$G_{m,i}^a = v_i^a dp - s_i^a dT \quad (2.6)$$

Substituindo na equação (2.5), chega-se à equação (2.7):

$$v_i^a dp - s_i^a dT = v_i^b dp - s_i^b dT \quad (2.7)$$

Que pode ser reescrita em função de dp/dT .

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (2.8)$$

A equação 2.5 é a equação de Clapeyron e define o declive tangencial à recta ou curva de coexistência num diagrama de fases, independentemente das fases em questão.

2.3.1.1. Transições sólido-gás

Denominados de vaporização (sólido $\rightarrow$ gás) e sublimação (gás $\rightarrow$ sólido). Neste caso, verifica-se o oposto das transições sólido-líquido – porque no estado gasoso as moléculas encontram-se desassociadas entre si pelo que está implícito uma diferença muito significativa na variação do volume. Por inferência, o mesmo se aplica a transições líquido-gás.^[2.6]

Os declives destas fronteiras são, portanto, mais susceptíveis a variações de pressão devido a relação entre pressão e temperatura. Devido a estas circunstâncias, é costumário fazer duas aproximações importantes, a primeira é o recurso à lei dos gases perfeitos (equação 2.6) e a segunda é que o Volume do gás é de tal ordem superior ao volume do sólido (ou líquido) que a $\Delta V \approx V_{gás}$.^[2.6]

$$pV = nRT \quad (2.9)$$

Portanto, desde que se consigam manter condições de proximidade à idealidade, pode-se fazer a aproximação da equação 2.10:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr,l}^g H}{TV_{gás}} = \frac{p\Delta_{cr,l}^g H}{RT^2} \quad (2.10)$$

Que é a equação de Clausius-Clapeyron e pode ser rescrita de modo mais parecido à equação de Van't Hoff^[2.6]:

$$\frac{\frac{dp}{p}}{\frac{dT}{T^2}} = \frac{d \ln p}{d(\frac{1}{T})} = - \frac{\Delta_{cr,l}^g H}{R} \quad (2.11)$$

Integrando esta equação com o pressuposto de que a variação de temperatura é reduzida, então a variação de entalpia deve ser, também pouco expressiva, e, portanto, se for feita a assunção de que ΔH é constante^[2.6], pode-se fazer a aproximação:

$$\int_1^2 d \ln p = \Delta_{cr,l}^g H \cdot \int_1^2 \frac{1}{RT^2} dT \quad (2.12a)$$

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{\Delta_{cr,l}^g H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (2.12b)$$

Onde C é a constante de integração da eq. 2.12a.

Para intervalos de temperatura curtos e condições de operação longe da temperatura crítica, é possível obter uma recta quando se representa $1/T$ em função de $\ln(p/p^0)$, onde o declive será $\frac{\Delta_{cr,l}^g H}{R}$ e a ordenada na origem a constante de integração C.

2.3.1. Método de Efusão de Knudsen com recurso a microbalança de cristal de quartzo



Fig.2.23 – Camara de operação do “KEMQM” e interface de utilizador.

Esta técnica baseia-se no uso da relação de Knudsen para acompanhar um processo de sublimação a pressões de alto vácuo. Neste processo, o fluxo de massa é limitado pela célula de Knudsen, a massa efundida é controlada por uma microbalança de quartzo revestido a ouro cuja precisão deriva do controlo eléctrico da vibração dos cristais de quartzo que diminui à medida que a microbalança acumula massa depositada. A massa é paralelamente controlada por gravimetria, de modo a contabilizar a efusão decorrida fora dos limites absolutos da experiência. O equipamento e a metodologia utilizados encontram-se descritos detalhadamente na literatura.^[2.7]

O equipamento utilizado foi desenvolvido no grupo de investigação com o auxílio da oficina da FCUP, e é denominado de KEQCM (Knudsen Effusion apparatus with Quartz Crystal Microbalance). Foi no passado calibrado e testado, conseguindo demonstrar rigor muito satisfatório nas gamas de temperaturas de interesse para este trabalho.^[2.7]

2.3.1.1. Procedimento Experimental

Devido ao seu uso contínuo, não se verificou necessidade de proceder a calibrações adicionais. Para efeitos de desenho experimental, fez-se sempre uma “experiência piloto” de modo a averiguar as condições mais adequadas para se designarem os passos de aquecimento mais adequados para a obtenção de resultados precisos.

O procedimento geral para a utilização da técnica começa com a pesagem rigorosa da massa colocada e prensada na célula de Knudsen, de modo a ter controlo gravimétrico, somado às medições da ressonância do cristal de quartzo.

Assim que a montagem está completa, inicia-se a despressurização da câmara para baixo vácuo e aquecimento até à temperatura inicial de operação. Assim que o forno está à temperatura inicial, liga-se o alto-vácuo (via bomba difusora) e inicia-se a experiência (e contagem do tempo de evaporação).

Uma experiência termina quando se re-pressuriza a câmara e o cronómetro pára.

Por uma questão de boas práticas, deve-se proceder a uma experiência com a câmara ainda com material sublimado nas paredes da câmara, mas sem material na célula de Knudsen. Isto serve para medir potenciais erros derivados da volatilização do material deposto na câmara, e, assim, excluir essas contribuições. Por norma, este efeito é de pequena ordem de grandeza.^[2.7]

2.3.1.2. Transições sólido-líquido

Trata-se dos fenómenos de fusão (sólido → líquido) e cristalização (líquido → sólido), e, tendem a ter limites com declives muito acentuados devido à alteração do volume relativamente baixa na transição de fase, o que, segundo a equação acima, implica que a temperatura de fusão não muda muito com a variação de pressão. O que é conveniente porque para baixas variações de pressão pode-se descartar esse impacto nos cálculos, visto que será menor que o erro experimental.^[2.4]

2.3.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento

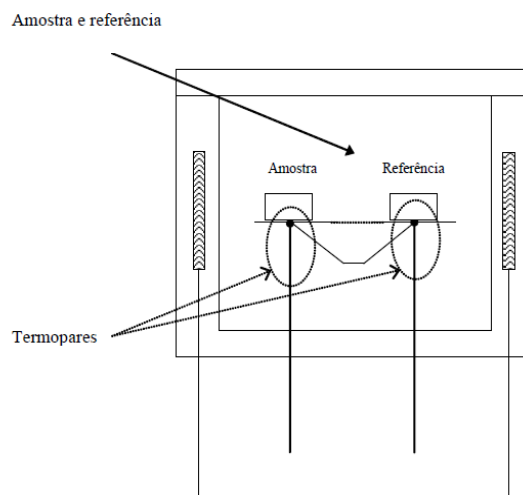


Fig.2.24 – Esquema simplificado de um Calorímetro Diferencial de Varrimento de fluxo de calor.

Calorimetria diferencial de varrimento é uma das técnicas mais populares para o estudo de transição de fase sólido líquido em todo o espectro de materiais. O calorímetro utilizado neste trabalho foi NETZSCH, DSC 200 F3, que se trata de um calorímetro de fluxo de calor.^[2,8]

Neste tipo de calorímetro, faz-se uso de duas células idênticas (uma com amostra e a outra sendo referência) colocadas dentro de um mesmo forno. A amostra e a referência são submetidas a um mesmo programa de temperatura, que pode ser isotérmico ou variável, e é medido o fluxo de calor que ocorre entre as duas células. A magnitude deste fluxo de calor e sua variação com o tempo vai depender das diferenças que existem entre as células da amostra e da referência e dos processos que eventualmente poderão ocorrer na amostra, tais como fusão, decomposição, cristalização, etc. Idealmente, se as células vazias fossem perfeitamente iguais e simétricas, o fluxo de calor seria zero; no entanto, uma vez que existem sempre irregularidades no material e pequenas diferenças de massa, o sinal base do DSC nunca será nulo. A presença de uma amostra na célula respectiva vai produzir também uma assimetria importante em comparação com a referência, uma vez que aumenta consideravelmente a sua capacidade calorífica. Esta diferença de massa entre a amostra e a referência vai provocar um atraso no aquecimento ou arrefecimento da amostra, o que se reflectirá numa alteração do fluxo de calor.

Assim, numa experiência de DSC mede-se o fluxo de calor em função do tempo, ou da temperatura do forno. Munidos desta informação, é possível obter parâmetros de transição de fase como a temperatura de mudança de fase (fusão, cristalização, transição vítrea, etc.), assim como as entalpias e entropias associadas a estes processos, através das equações (2.13) e (2.14), respectivamente.

$$\Delta_{\text{fus}}H = K \cdot \frac{A_{\text{pico}} \cdot M}{m} \quad (2.13)$$

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} \quad (2.14)$$

2.3.1.1. Procedimento Experimental

Com a finalidade de obter T_{fus} , ΔH_{fus} e ΔS_{fus} , foram produzidos termogramas para as várias espécies em estudo. O desenho experimental começou sempre com um varrimento experimental para determinar as regiões de interesse do composto, a existência ou não de transições de segunda fase e outros comportamentos a ter em conta.

Os cadinhos utilizados foram rigorosamente pesados, com e sem material. Foram utilizados cadinhos de alumínio, com um furo para evitar variações de pressão ou danos no cadinho.

Como precaução ao facto de o cadinho ter um furo, no final de cada experiência, os cadinhos foram novamente pesados, de modo a controlar a massa perdida por sublimação/evaporação. Na maioria das experiências, a massa perdida foi insignificante, no entanto, no final de cada experiência, foi feita uma limpeza interior do calorímetro, de modo a evitar acumulação de material condensado - na tampa exterior, em particular, foi possível verificar a existência de material depositado durante algumas limpezas.

2.3.1.2. Calibração

A validação da calibração de temperatura do aparelho, e determinação da constante do calorímetro, foi feita com recurso a 4 compostos com pontos de fusão a cobrir a região de estudo (desde os 57 °C até os 277 °C), estes compostos estão na lista

IUPAC^[2,8] de recomendações para o efeito. Em retrospectiva teria sido acrescentado rigor à calibração utilizar com um composto adicional, com fusão próxima dos 230 °C. Mas não foi viável e os quatro compostos utilizados já oferecem confiança nos resultados experimentais.

Tabela.3.1 - Resultados da calibração do calorímetro.

Composto	$T_{\text{(lit)}} / \text{K}$	$\langle T \rangle / \text{K}$	K
1,3,5-Trifenilbenzeno	446,9	446,9	$3,94 \pm 0,11$
Perileno	550,9	550,8	$3,41 \pm 0,09$
Ácido Benzoico	395,5	396,0	$4,16 \pm 0,08$
Orto-terfenilo	329,4	329,9	$4,30 \pm 0,10$

Os factores de calibração para a gama de temperaturas deste trabalho são traduzidos pelas seguintes equações:

$$T_{real} = 0,997T_{calorimetro} + 1,51 \quad (2.15)$$

$$K = -0,0000101T_{real}^2 + 0,00483T_{real} + 3,81 \quad (2.16)$$

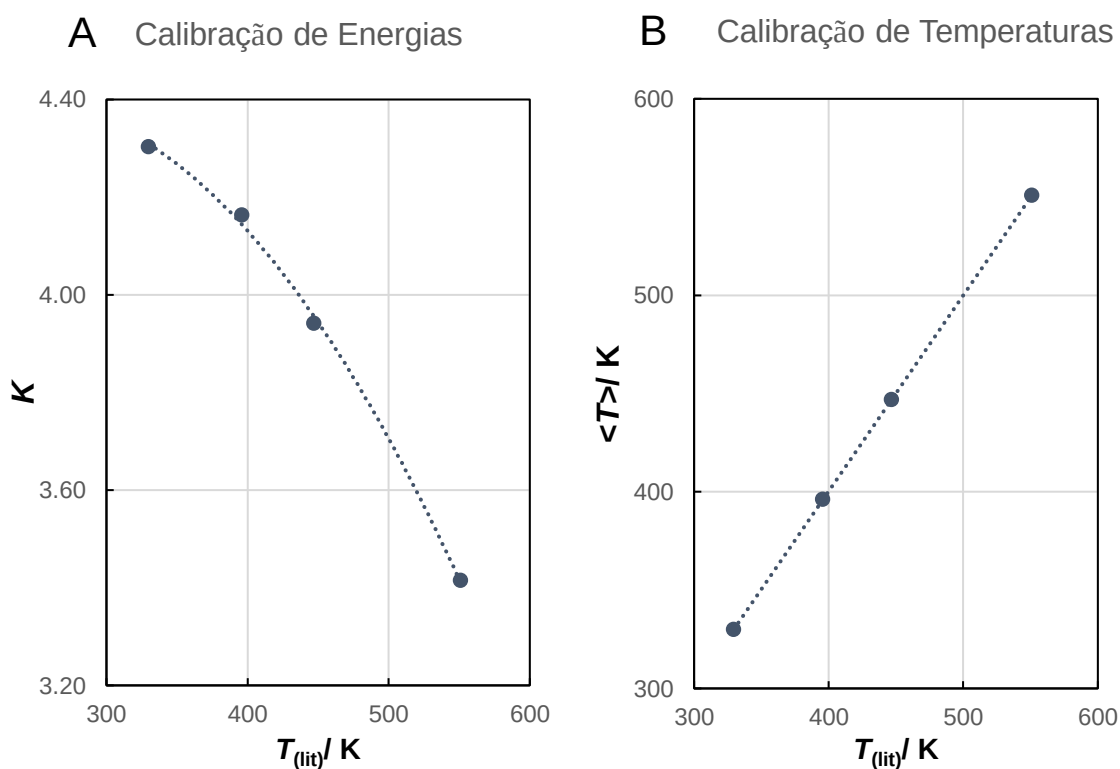


Fig.2.25 – Representação gráfica dos parâmetros de calibração. O gráfico A ilustra a variação da constante K de calibração do calorímetro com a temperatura. O gráfico B ilustra a variação da temperatura de fusão medida com a temperatura de fusão da literatura^[2.8].

2.3.1.3. Transições sólido-sólido

Designadas por polimorfismo como termo coloquial, as transições solido-solido são uma possibilidade a ter em conta quando se trabalha com compostos orgânicos, e em particular compostos com capacidade teórica para ter diferentes estruturas cristalinas.

A importância destas transições é que os polimorfos terão, por definição, propriedades diferentes, o que pode causar imprecisões no seu estudo e certamente que obrigam a certos cuidados caso se verifiquem.



Fig.2.26 – Polimorfismo colorido verificado durante a purificação do 2,7-Difenilfluoren-9-ona.

2.3.1.4. Cálculo dos parâmetros a $T = 298.15 \text{ K}$

Aplicando a Lei de Kirchhoff às funções de estado energéticas, tem-se que:

$$\Delta_{cr}^g H_m^0(298,15 \text{ K}) = \Delta_{cr}^g H_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{298,15 \text{ K}} \Delta_{cr}^g C_{p,m}^0 dT \quad (2.17)$$

Sendo que para o cálculo das entropias molares padrão, é necessário também fazer o ajuste à pressão, dado que a entropia varia directamente com a pressão.

$$\Delta_{cr}^g S_m^0(298,15 \text{ K}) = \Delta_{cr}^g S_m^0(T_1 p_1) + \Delta_{cr}^g C_{p,m}^0 \cdot \ln\left(\frac{298,15 \text{ K}}{T_1}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p^0}{p_1}\right) \quad (2.18)$$

2.4. Espectroscopia Ultravioleta-visível

A espectroscopia UV-Vis baseia-se no efeito de excitação electrónica dos electrões de valência de uma ou mais espécies químicas em análise. Foi usado um espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Vis Spectroscopy System que funciona através da incidência de radiação electromagnética que varre desde os 190 nm até aos 1100 nm, compreendendo o espectro visível, assim como o ultravioleta próximo. Isto é conseguido através de um sistema de lâmpadas (Deutério e Tungsténio) que providenciam a radiação que atravessa a amostra, e um sistema de rede de díodos fotossensíveis com intervalo de 0,9 nm.

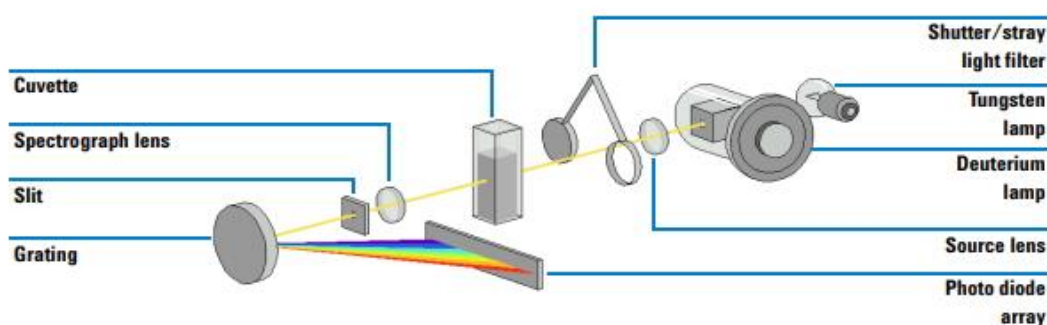


Fig.2.27 – Esquema do funcionamento do espectrofotómetro de rede de díodos fotossensíveis, retirado do manual de utilizador do Agilent 8453 UV-Vis.^[2,9]

A leitura do aparelho providencia a transmitância da amostra, T , e converte para absorbância ($A = -\log(T)$).

A partir da absorbância, pode-se aplicar a lei de Lambert-Beer para obter um parâmetro da absorbância independente da molaridade das espécies, ϵ .

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2.19)$$

onde, ϵ é a absorvidade molar da espécie química, l é o factor geométrico do passo óptico da célula, e c é a concentração da espécie química em solução.

2.4.1. Procedimento

Para o estudo de propriedades ópticas, a espectroscopia ultravioleta visível é uma potente técnica de uso relativamente pouco complexo.

Antes de fazer uso do aparelho devem ser preparadas soluções de concentrações bem conhecidas em solventes adequados à técnica. Devido às restrições da lei de Lambert-Beer, é ideal trabalhar na ordem de concentrações de $10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, embora para detectar excitações electrónicas pouco presentes, é necessário trabalhar com concentrações da magnitude de $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Para o uso do aparelho, é preciso utilizar uma cuvete (idealmente sem absorção na região de interesse) e lavar sempre que utilizada, para evitar contaminação nas análises subsequentes.

Partindo da equação 2.19, o sinal medido vai ser algo como:

$$A = A_{cuvete} + A_{solvente} + \sum_j^i A_n \quad (2.20)$$

onde o somatório se aplica a todas as espécies em solução que possam absorver radiação no intervalo de comprimentos de onda considerado. Por isso, faz-se uma experiência “branco” antes de qualquer medição, apenas com o solvente e potenciais impurezas nele contidas, e se desconta essas contribuições ao espectro tirado na medição da solução. Desse modo, excluem-se muitas das contribuições no espectro obtido.

É, no entanto, pertinente mencionar que este procedimento não trava a contribuição de interacções da amostra com o solvente, pelo que é importante escolher um solvente adequado. Por uma questão de pragmatismo, diclorometano foi escolhido, devido à sua capacidade de solubilizar e baixa absorbância na gama de absorbâncias em estudo. No entanto, foi possível verificar que este interacciona um pouco com as amostras analisadas, em geral, provocando um desvio hipsocrómico numa das bandas observáveis.

2.5. Referências

- [2.1] Miyaura, N; Yamada, K; Suzuki, A. Tetrahedron Letters 20 (1979) 3437-3440
- [2.2] Lima, C. F. R. A. C.; Rodrigues, A. S. M. C.; Silva, V. L. M.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. ChemCatChem 6 (2014) 1291-1302.
- [2.3] D'Alterio, M. C.; Casals-Cruaños, È.; Tzouras, N. V.; Talarico, G.; Nolan, S. P.; Poater, A. Chem. Eur. J. 27 (2021) 13481.
- [2.4] Suurkuusk, J.; Wadsö, I. J. Chem. Thermodyn 6 (1974) 667-679.
- [2.5] Santos, L. M. N. B. F.; Rocha, M. A. A.; Rodrigues, A. S. M. C.; Štejfa, V.; Fulem, M; Bastos, M.; J Chem Thermodyn 43 (2011) 1818-1823.
- [2.6] Levine, I. N. Physical Chemistry, 5th edition, McGraw-Hill, 2002.
- [2.7] Santos, L. M. N. B. F.; Lima, L. M. S. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Magalhães, F. D.; Torres, M. C.; Schröder, B; da Silva, M. A. V. R; J Chem Thermodyn 43 (2011) 834-843.
- [2.8] Gatta, G. D.; Richardson, M. J.; Sarge, S. M.; and Stølen, S.; Pure and Applied Chem 78 (2006) 1455-1476.
- [2.9] Agilent 8453 UV-visible Spectroscopy System Operator's Manual.

Capítulo 3 – Resultados Experimentais

Conteúdos:

- 3.1 Calorimetria diferencial “Drop Cp”
- 3.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento
- 3.3 Método de evaporação de Knudsen com recurso a microbalança de cristal de quartzo.
- 3.4 Cálculos Computacionais
- 3.5 Espectroscopia UV-Vis
- 3.6 Cristalografia por Difracção de Raio-X

3.1. Calorimetria diferencial “Drop C_p ”

Devido ao facto de alguns dos compostos de interesse para fins comparativos não terem sido estudados por esta técnica, foram estudados mais 4 compostos além dos compostos alvo deste trabalho: 1-fenilnaftaleno (1-PhN), 2-fenilnaftaleno (2-PhN), σ -bifenil-1-naftaleno (1-BPN) e σ -bifenil-2-naftaleno (2-BPN).

O composto 2,7-difenilnaftaleno, embora importante para o trabalho, não foi possível de estudar por esta técnica, devido a dificuldades de calendário.

Tabela.3.1 - Resultados da calorimetria “drop C_p ”.

	Nº Drop	$m_{\text{amostra}} / \text{g}$	$\langle T \rangle / \text{K}$	$A_{\text{amostra}} / \text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_p / \text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$
1-BN	25	0,33824	298,26	$0,2722 \pm 0,0002$	$293,0 \pm 1,5$
1,8-DNN	38	0,06295	298,28	$0,2246 \pm 0,0002$	$426,5 \pm 8,8$
	29	0,16449	298,25	$0,2415 \pm 0,0002$	$423,7 \pm 3,8$
1-PhN	52	0,49524	298,26	$0,3150 \pm 0,0001$	$309,7 \pm 2,6$
	41	0,50274	298,25	$0,3172 \pm 0,0008$	$310,9 \pm 3,3$
2-PhN	54	0,21986	298,27	$0,2537 \pm 0,0003$	$248,3 \pm 2,0$
2,6-DPN	41	0,12673	298,21	$0,2358 \pm 0,0002$	$320,8 \pm 3,1$
1-BPN	29	0,18285	298,19	$0,2457 \pm 0,0001$	$323,9 \pm 2,2$
2-BPN	39	0,10399	298,18	$0,2316 \pm 0,0002$	$315,4 \pm 3,7$

3.2. Método de evaporação de Knudsen com recurso a microbalança de cristal de quartzo.

3.2.1. Pressões de vapor para o 2,7-difenilnaftaleno

Tabela.3.2 - Dados das pressões de vapor obtidas pela evaporação por método de Knudsen para o 2,7-difenilnaftaleno.

	T / K	p / Pa	df/dt (corr)	$1/T / K^{-1}$	$\ln(p / Pa)$
Experiência 1	393,20	0,1044	-0,2232	0,0025433	-2,2595
	396,14	0,1444	-0,3075	0,0025244	-1,9354
	399,08	0,1962	-0,4163	0,0025057	-1,6288
	402,03	0,2670	-0,5647	0,0024874	-1,3204
	404,97	0,3591	-0,7565	0,0024693	-1,0243
	407,92	0,4837	-1,0155	0,0024515	-0,7262
	410,86	0,6557	-1,3716	0,0024339	-0,4220
	413,80	0,8702	-1,8138	0,0024166	-0,1390
Experiência 2	391,29	0,0866	-0,1819	0,0025557	-2,4466
	394,15	0,1182	-0,2474	0,0025371	-2,1357
	397,10	0,1625	-0,3389	0,0025182	-1,8173
	400,05	0,2187	-0,4544	0,0024997	-1,5202
	403,00	0,2951	-0,6111	0,0024814	-1,2203
	405,96	0,3967	-0,8184	0,0024633	-0,9245
	408,89	0,5344	-1,0985	0,0024456	-0,6266
	411,85	0,7208	-1,4762	0,0024281	-0,3275
	414,79	0,9740	-1,9877	0,0024108	-0,0263

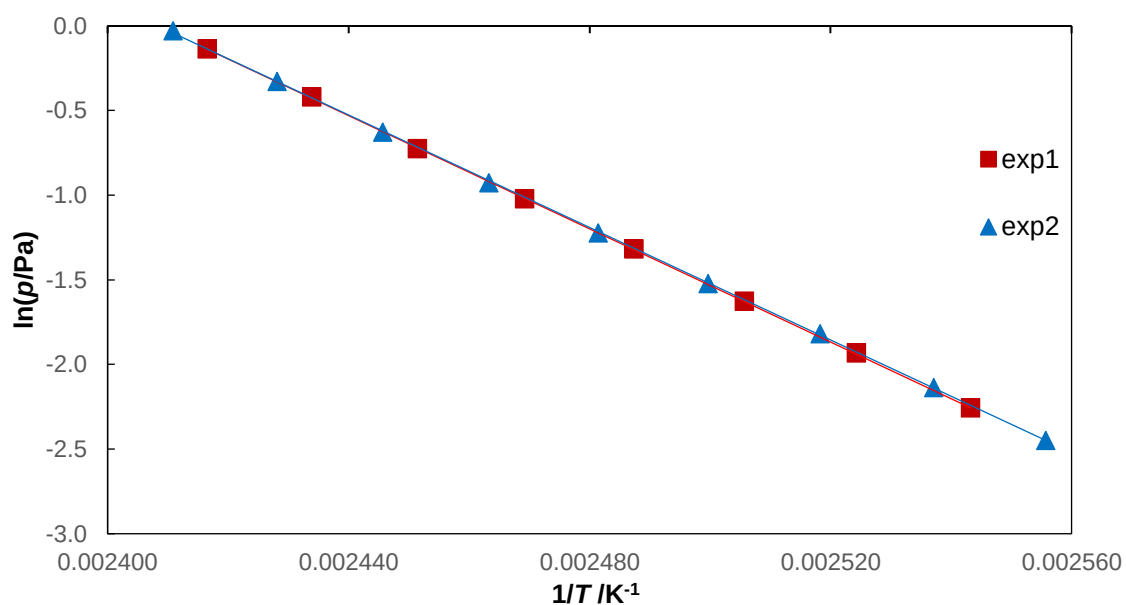


Fig.3.1 – Representação gráfica da relação $\ln p = f(1/T)$ para as 2 experiências KEQCM com 2,7-difenilnaftaleno.

Tabela.3.3 - Resultados experimentais obtidos para o 2,7-difenilnaftaleno. Os parâmetros a e b são usados na equação de Clausius-Clapeyron $\ln(p/Pa) = a - b \cdot (K/T)$, e $b = \Delta_{cr}^g H_m(<T>)/R$.

	a	b / K	R^2	$\langle T \rangle / K$	$p(\langle T \rangle) / Pa$	$\Delta_{sub}H / kJ.mol^{-1}$	$\Delta_{sub}S / J.(K.mol)^{-1}$
exp1	$40,28 \pm 0,09$	-16725 ± 37	0,99997	403,50	0,310	$141,90 \pm 0,90$	$247,35 \pm 2,54$
exp2	$40,02 \pm 0,16$	-16617 ± 64	0,99990	403,01	0,297	$140,99 \pm 0,99$	$245,16 \pm 2,75$
Resultados Globais				403,25		$141,45 \pm 0,95$	$246,25 \pm 2,64$

3.2.2. Pressões de vapor para o 2,6-difenilnaftaleno

Tabela.3.4 - Dados das pressões de vapor medidas por método de Knudsen para o 2,6-difenilnaftaleno.

	T / K	$p \text{ (Pa)}$	$df/dt \text{ (corr)}$	$1/T / K^{-1}$	$\ln (p / \text{Pa})$
Experiência 1	416,10	0,1058	-0,1876	0,0024033	-2,2462
	419,05	0,1438	-0,2542	0,0023864	-1,9390
	422,00	0,1939	-0,3414	0,0023697	-1,6405
	424,96	0,2582	-0,4530	0,0023531	-1,3540
	427,92	0,3436	-0,6008	0,0023369	-1,0683
	430,87	0,4567	-0,7957	0,0023209	-0,7838
	433,83	0,6056	-1,0517	0,0023051	-0,5015
	436,78	0,7967	-1,3788	0,0022895	-0,2273
	439,73	1,0534	-1,8169	0,0022741	0,0520
Experiência 2	416,82	0,1144	-0,2009	0,0023991	-2,1683
	418,82	0,1418	-0,2484	0,0023877	-1,9535
	421,80	0,1901	-0,3320	0,0023708	-1,6600
	424,77	0,2535	-0,4410	0,0023542	-1,3724
	427,72	0,3383	-0,5865	0,0023380	-1,0838
	430,68	0,4475	-0,7732	0,0023219	-0,8040
	433,64	0,5938	-1,0224	0,0023060	-0,5212
	436,60	0,7801	-1,3387	0,0022904	-0,2483
	439,56	1,0309	-1,7630	0,0022750	0,0304
Experiência 3	435,85	0,7442	-1,2740	0,0022943	-0,2954
	432,96	0,5611	-0,9637	0,0023097	-0,5779
	430,04	0,4233	-0,7295	0,0023253	-0,8597
	427,11	0,3184	-0,5507	0,0023413	-1,1444
	424,15	0,2401	-0,4167	0,0023576	-1,4267
	421,20	0,1789	-0,3116	0,0023742	-1,7209
	418,24	0,1342	-0,2345	0,0023910	-2,0088
	415,27	0,0990	-0,1737	0,0024081	-2,3124

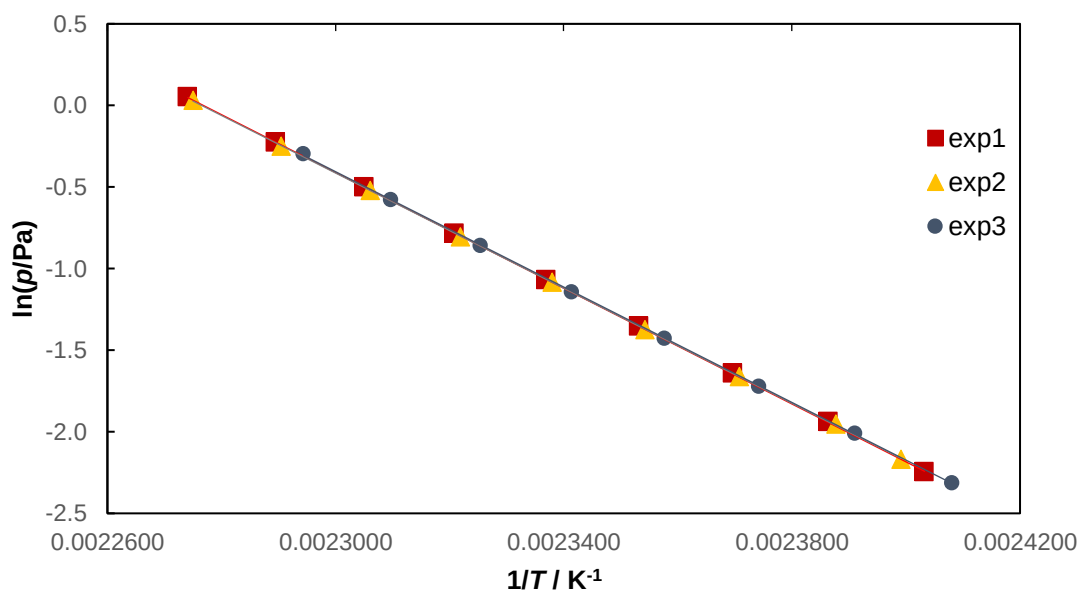


Fig.3.2 – Representação gráfica da relação $\ln p = f(1/T)$ para as 3 experiências KEQCM com 2,6-difenilnaftaleno.

Tabela.3.5 - Resultados experimentais obtidos para o 2,6-difenilnaftaleno. Os parâmetros a e b são usados na equação de Clausius-Clapeyron $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$, e $b = \Delta_{cr}^g H_m(<T>)/R$.

	a	b / K	R^2	$\langle T \rangle / \text{K}$	$p(\langle T \rangle) / \text{Pa}$	$\Delta_{\text{sub}}H / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}}S / \text{J.(K.mol)}^{-1}$
exp1	$40,37 \pm 0,07$	-17732 ± 30	0,99998	427,92	0,345	$150,89 \pm 1,07$	$249,59 \pm 2,95$
exp2	$40,15 \pm 0,08$	-17637 ± 36	0,99997	427,83	0,342	$150,10 \pm 1,08$	$247,74 \pm 2,97$
exp3	$40,25 \pm 0,15$	-17675 ± 64	0,99992	425,60	0,277	$150,36 \pm 1,15$	$248,41 \pm 3,11$
Resultados Globais				427,11		$150,45 \pm 1,10$	$248,58 \pm 3,01$

3.2.3. Pressões de vapor para o 1,1'-binaftilo

Tabela.3.6 - Dados das pressões de vapor medidas por método de Knudsen para o 1,1'-binaftilo.

	T / K	$p \text{ (Pa)}$	$df/dt \text{ (corr)}$	$1/T / K^{-1}$	$\ln (p / Pa)$
Experiência 1	370,57	0,1595	-0,4001	0,0026985	-1,8355
	372,54	0,1987	-0,4970	0,0026842	-1,6159
	374,52	0,2441	-0,6088	0,0026701	-1,4103
	376,49	0,3026	-0,7529	0,0026561	-1,1952
	378,46	0,3728	-0,9250	0,0026423	-0,9868
	380,44	0,4591	-1,1362	0,0026286	-0,7785
	382,41	0,5636	-1,3913	0,0026150	-0,5734
	384,38	0,6921	-1,7041	0,0026016	-0,3680
	386,35	0,8472	-2,0806	0,0025883	-0,1658
Experiência 2	374,60	0,2640	-0,6116	0,0026695	-1,3320
	376,56	0,3264	-0,7542	0,0026556	-1,1198
	378,53	0,4021	-0,9268	0,0026418	-0,9111
	380,51	0,4946	-1,1370	0,0026281	-0,7040
	382,49	0,6065	-1,3907	0,0026145	-0,5001
	384,46	0,7435	-1,7004	0,0026010	-0,2964
	386,44	0,9095	-2,0747	0,0025877	-0,0949
Experiência 3	375,50	0,2631	-0,6513	0,0026631	-1,3354
	377,43	0,3240	-0,8001	0,0026495	-1,1270
	379,38	0,3993	-0,9837	0,0026359	-0,9180
	381,35	0,4897	-1,2032	0,0026223	-0,7139
	383,31	0,5994	-1,4690	0,0026089	-0,5118
	385,28	0,7314	-1,7877	0,0025955	-0,3128
	387,25	0,8894	-2,1684	0,0025823	-0,1172

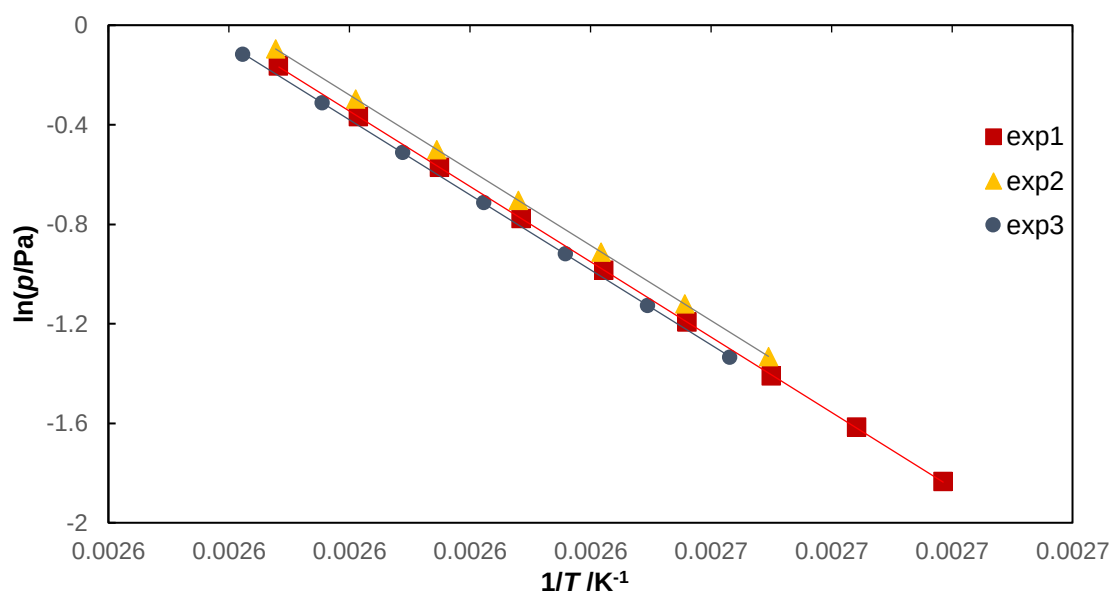


Fig.3.4 – Representação gráfica da relação $\ln p = f(1/T)$ para as 3 experiências KEQCM com 1,1'-binaftilo.

Tabela.3.7 - Resultados experimentais obtidos para o 1,1'-binaftilo. Os parâmetros a e b são usados na equação de Clausius-Clapeyron $\ln(p/Pa) = a - b \cdot (K/T)$, e $b = \Delta_{cr}^g H_m(<T>)/R$.

	a	b / K	R^2	$\langle T \rangle / K$	$p(\langle T \rangle) / Pa$	$\Delta_{sub}H / kJ.mol^{-1}$	$\Delta_{sub}S / J.(K.mol)^{-1}$
exp1	$39,01 \pm 0,07$	-15136 ± 25	0,99998	378,46	0,373	$128,02 \pm 0,67$	$235,06 \pm 1,98$
exp2	$39,00 \pm 0,03$	-15108 ± 11	1,00000	380,51	0,495	$127,84 \pm 0,67$	$235,13 \pm 1,97$
exp3	$38,81 \pm 0,11$	-15075 ± 41	0,99996	381,36	0,489	$127,59 \pm 0,75$	$233,64 \pm 2,16$
Resultados Globais				380,11		$127,82 \pm 0,70$	$234,61 \pm 2,04$

3.2.4. Pressões de vapor para o 1,8-di(1-naftil)naftaleno

Tabela.3.8 - Dados das pressões de vapor medidas por método de Knudsen para o 1,8-di(1-naftil)naftaleno.

	T / K	$p \text{ (Pa)}$	$df/dt \text{ (corr)}$	$1/T / K^{-1}$	$\ln(p / Pa)$
Experiência 1	418,97	0,1630	-0,6443	0,0023868	-1,8141
	420,98	0,1973	-0,8395	0,0023754	-1,6228
	422,91	0,2394	-1,0904	0,0023646	-1,4296
	424,91	0,2896	-1,4153	0,0023534	-1,2392
	426,89	0,3514	-1,8391	0,0023425	-1,0458
	428,87	0,4257	-2,3901	0,0023317	-0,8539
	430,84	0,5158	-3,0970	0,0023210	-0,6620
Experiência 2	416,10	0,1219	-0,5944	0,0024033	-2,1047
	418,05	0,1470	-0,7069	0,0023921	-1,9171
	420,03	0,1787	-0,8422	0,0023808	-1,7223
	422,01	0,2171	-0,9993	0,0023696	-1,5273
	423,98	0,2633	-1,1847	0,0023586	-1,3343
	425,96	0,3198	-1,4061	0,0023476	-1,1402
	427,95	0,3875	-1,6612	0,0023367	-0,9481

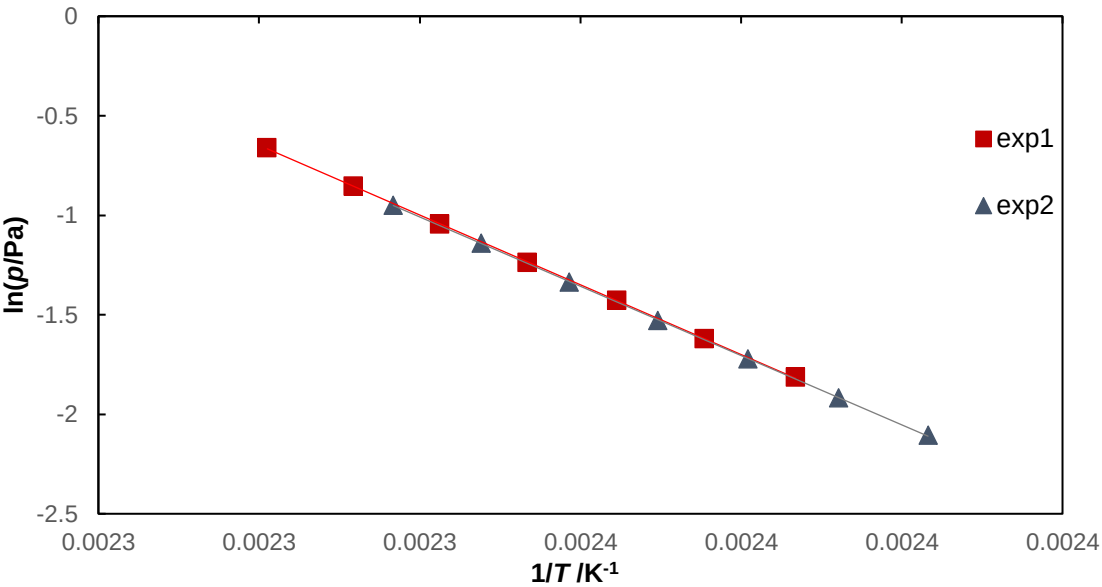


Fig.3.4 – Representação gráfica da relação $\ln p = f(1/T)$ para as 2 experiências KEQCM com 1,8-di(1-naftil)naftaleno.

Tabela.3.9 – Resultados experimentais obtidos para o 1,8-di(1-naftil)naftaleno. Os parâmetros a e b são usados na equação de Clausius-Clapeyron $\ln (p / \text{Pa}) = a - b \cdot (K / T)$, e $b = \Delta_{cr}^g H_m(< T >)/R$.

	a	b / K	R ²	<T> / K	p(<T>) / Pa	Δ _{sub} H / kJ.mol ⁻¹	Δ _{sub} S / J.(K.mol) ⁻¹
exp1	40,02 ± 0,16	-17531 ± 69	0,99992	424,91	0,291	149,44 ±1,17	247,33 ±3,14
exp2	39,73 ± 0,15	-17412 ± 62	0,99994	422,01	0,218	148,36 ±1,12	244,73 ±3,04
Resultados Globais				423,46		148,90 ±1,14	246,03 ±3,09

3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Para fins desta técnica foram preparados cadinhos de alumínio (25 μL) selados por prensa, mas furados para evitar excesso de pressão dentro dos mesmos. As massas de material usado rondaram os 5 mg.

O programa de aquecimento para obtenção de dados foi feito a $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, fluxo de calor para o qual foram feitas calibrações. Fora das regiões de mudança de fase, foram usados fluxos mais elevados para diminuir o tempo de cada varrimento. Em alguns casos, quando se verificavam fenómenos complexos, fez-se uso de rampas de aquecimento de menor declive ($2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) para melhor visualizar a região de mudança de fase.

O arrefecimento foi rápido ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ou superior), mas sem recurso a azoto líquido.

3.3.1. Resultados de fusão para o 2,7-difenilnaftaleno

Na figura 3.18, está representado o termograma da exp2, seguido de uma tabela das experiências deste composto.

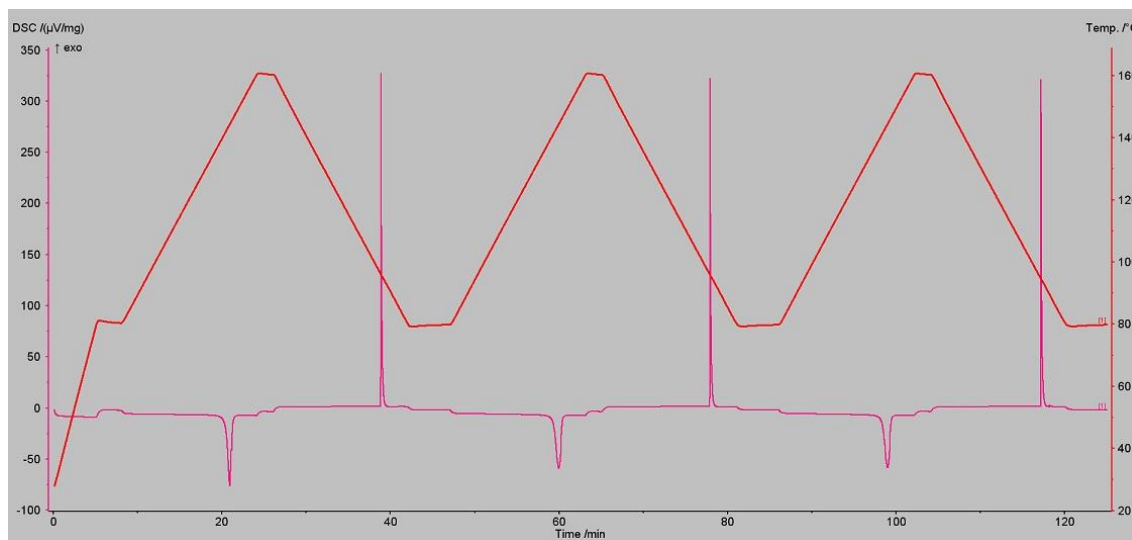


Fig.3.5 – Termograma da exp2 do 2,7-difenilnaftaleno.

Tabela.3.10 - Parâmetros das fusões do 2,7-difenilnaftaleno.

	$m_{\text{composto}} / \text{mg}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{real}} / \text{K}$	$A / \mu\text{V.s}$	$\phi / \mu\text{V.s.mg}^{-1}$
exp1_a	4,342	142,48	415,90	2010,1	462,9
exp1_b	4,339	141,94	415,36	1994,9	459,7
exp2_a	4,959	142,32	415,74	2120,6	427,6
exp2_b	4,959	141,60	415,02	2109,3	425,4
exp2_c	4,959	141,59	415,01	2101,8	423,9
exp3_a	4,337	141,96	415,38	2077,2	479,0
exp3_b	4,336	141,78	415,20	2069,3	477,2
exp3_c	4,336	141,78	415,20	2068,7	477,1
Resultados Globais			415,35		454,1

3.3.2. Resultados DSC para o 2,6-difenilnaftaleno

Na figura 3.19, está representado o termograma da exp2, seguido de uma tabela das experiências deste composto.

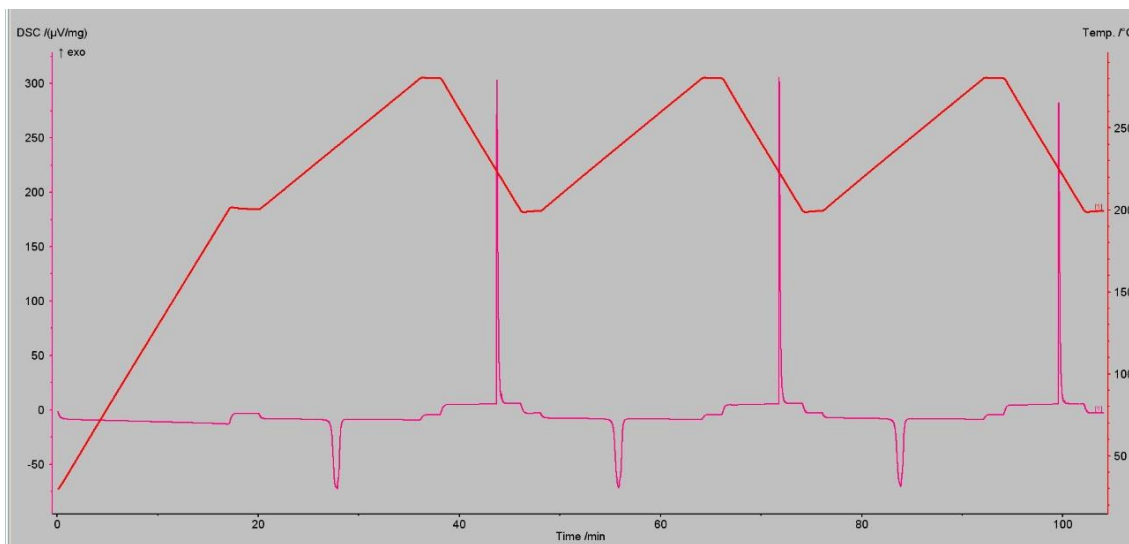


Fig.3.6 – Termograma da exp2 do 2,6-difenilnaftaleno.

Tabela.3.11 - Parâmetros das fusões do 2,6-difenilnaftaleno.

	$m_{\text{composto}} / \text{mg}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{real}} / \text{K}$	$A / \mu\text{V.s}$	$\phi / \mu\text{V.s.mg}^{-1}$
exp1_a	4,956	236,60	509,74	2400,0	484,2
exp1_b	4,759	236,24	509,38	2292,6	481,7
exp2_a	5,770	236,60	509,74	2768,8	479,8
exp2_b	5,634	236,30	509,44	2692,7	477,9
exp2_c	5,499	236,30	509,44	2654,1	482,7
Resultados Globais			509,55		481,3

3.3.3. Resultados DSC para o 1,1'-binaftilo

Na figura 3.20, está representado o termograma da exp3, seguido de uma tabela das experiências bem-sucedidas deste composto. Nota particular para a exp4, onde se verificou uma anomalia onde o pico principal de fusão surgiu onde tende a ocorrer uma pequena fusão em algumas experiências, como se pode observar no primeiro varrimento do termograma da figura abaixo. Esta anomalia não foi contabilizada, apenas tem menção por ser um evento inesperado e de interesse para o trabalho.

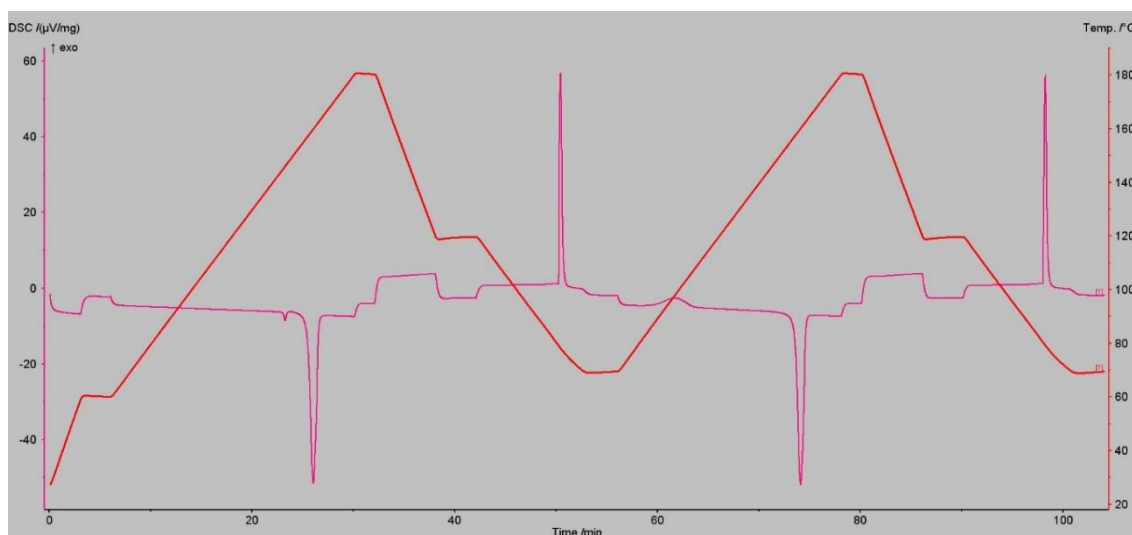


Fig.3.7 – Termograma da exp4 do 1,1'-binaftilo.

Tabela.3.12 - Parâmetros das fusões do 1,1'-binaftilo.

	$m_{\text{composto}} / \text{mg}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{real}} / \text{K}$	$A / \mu\text{V.s}$	$\phi / \mu\text{V.s.mg}^{-1}$
exp1_a	4,673	158,85	432,22	1938,1	414,8
exp1_b	4,652	157,79	431,16	1870,6	402,1
exp1_c	4,642	157,80	431,17	1865,7	401,9
exp2	4,632	158,80	432,17	1866,7	403,0
exp3_a	4,602	157,40	430,77	1894,2	411,6
exp3_b	4,592	157,70	431,07	1924,1	419,0
exp4_a	5,343	158,90	432,27	2127,4	398,1
exp4_b1	5,321	146,30	419,71	2491,6	468,2
exp4_b2	5,321	157,70	431,07	102,8	19,3
exp5	5,299	157,80	431,17	2174,1	410,3
Resultados Globais			431,45		407,61

3.3.4. Resultados DSC para o 1,8-di(1-naftil)naftaleno

Na figura 3.21, está representado o termograma de uma experiência não contabilizada, feita a uma velocidade de aquecimento mais lenta (e consequentemente sem calibração adequada) de modo a evidenciar os fenómenos observáveis. De seguida está uma tabela das experiências bem-sucedidas deste composto.

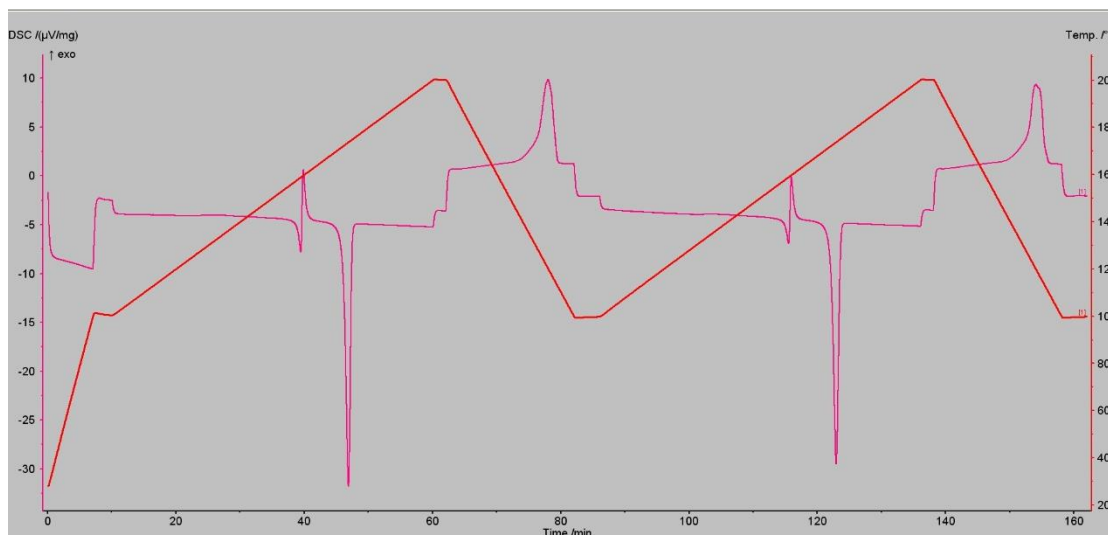


Fig.3.8 – Termograma da exp4 do 1,8-di(1-naftil)naftaleno. Produzido com fluxo de calor de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela.3.13 - Parâmetros das fusões do 1,8-di(1-naftil)naftaleno.

	$m_{\text{composto}} / \text{mg}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{real}} / \text{K}$	$A / \mu\text{V.s}$	$\phi / \mu\text{V.s.mg}^{-1}$
exp1_a	4,828	173,30	446,63	1508,3	312,4
exp1_b	4,817	173,20	446,53	1482,7	307,8
exp1_c	4,812	173,20	446,53	1480,3	307,6
exp2	4,124	173,30	446,63	1249,0	302,9
exp3_a	6,069	173,50	446,83	1887,9	311,1
exp3_b	6,067	173,00	446,33	1848,9	304,8
Resultados Globais			446,58		307,8

3.3.5. Resultados DSC para o 2-fenilnaftaleno

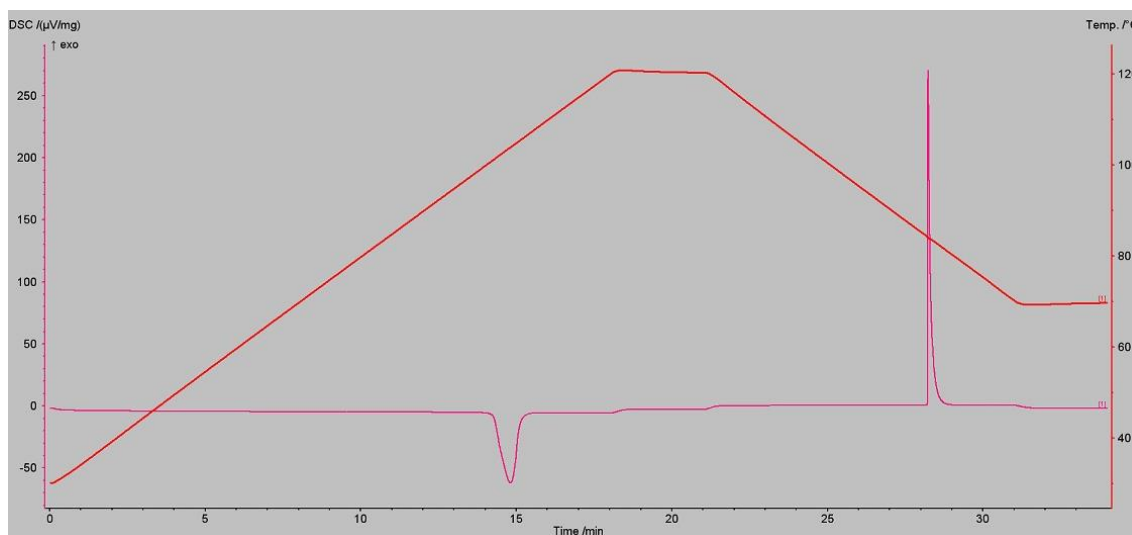


Fig.3.9 – Termograma da exp3a do 2-fenilnaftaleno.

Tabela.3.14 - Parâmetros das fusões do 2-fenilnaftaleno.

	$m_{\text{composto}} / \text{mg}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{real}} / \text{K}$	$A / \mu\text{V.s}$	$\phi / \mu\text{V.s.mg}^{-1}$
exp1	3.775	101.10	374.64	1858.4	492.3
exp2_a	3.693	101.20	374.74	1829.0	495.2
exp2_b	3.612	101.10	374.64	1825.6	505.5
exp3_a	5.294	103.40	376.93	2414.8	456.2
exp3_b	5.289	101.10	374.64	2245.7	424.6
Resultados Globais			375.12		474.76

3.3.6. Quadro-Resumo dos DSC

Tabela.3.15 - Quadro-resumo dos dados de DSC para os compostos estudados.

Composto	$T_{\text{real}} / \text{K}$	$\langle K \rangle$	$\varphi / \mu\text{V.s.mg}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}} H / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}} S / \text{J.(K.mol)}^{-1}$
2-PhN	$374,6 \pm 0,1$	$4,21 \pm 0,08$	$487,3 \pm 8,0$	$23,67 \pm 0,68$	$63,19 \pm 1,82$
2,7-DPN	$415,4 \pm 0,2$	$4,08 \pm 0,08$	$454,1 \pm 17,4$	$31,21 \pm 1,42$	$75,15 \pm 3,42$
2,6-DPN	$509,5 \pm 0,2$	$3,65 \pm 0,08$	$481,3 \pm 2,2$	$36,92 \pm 1,02$	$72,46 \pm 2,01$
1-BN	$431,5 \pm 0,5$	$4,02 \pm 0,08$	$407,2 \pm 5,9$	$25,76 \pm 0,74$	$59,70 \pm 1,72$
1,8-DNN	$446,6 \pm 0,1$	$3,96 \pm 0,08$	$307,8 \pm 3,0$	$29,58 \pm 0,80$	$66,23 \pm 1,79$

3.4. Cálculos Computacionais

Os cálculos computacionais foram feitos com o nível de teoria / base de funções M06-2X/6-31+G(d,p) nos cálculos de optimização de geometria e de frequências. Os valores de H_{298} e C_p apresentados nesta secção ainda não estão corrigidos para o factor de escala de frequências, ou seja, estão com *scaling factor* = 1. Todos os cálculos descritos neste trabalho foram executados no software do Gaussian 09.^[3.1]

Tabela.3.16 - Energias electrónicas, E_{el} , a $T = 0$ K, entalpias, H_{298} , a $T = 298.15$ K, e capacidades caloríficas, C_p , a $T = 298.15$ K, calculadas para as geometrias optimizadas dos compostos em estudo. Em frente do nome de cada composto está indicado o grupo de simetria pontual da molécula optimizada.

Composto	E_{el} / Ha^{-1}	H_{298} / Ha^{-1}	$C_p (298.15 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Benzeno (D_{6h})	-232,152026	-232,045524	79,7
Bifenilo (D_2)	-463,124597	-462,931956	159,5
Naftaleno (D_{2h})	-385,740060	-385,584022	128,6
2-PhN (C_1)	-616,712844	-616,470654	208,5
2,6-DPN (C_i)	-847,685661	-847,357166	288,2
2,7-DPN (C_s)	-847,685517	-847,357044	288,4
1-BN (C_2)	-770,298746	-770,006385	256,7
<i>syn</i> -1,8-DNN (C_1)	-1154,854917	-1154,42746	386,3
<i>anti</i> -1,8-DNN (C_2)	-1154,856381	-1154,42886	385,7
Fluoreno (C_{2v})	-501,229927	-501,030582	166,4
Fluoren-9-ona (C_{2v})	-575,222825	-575,041141	172,9
2,7-DPF (C_2)	-963,175037	-962,803477	326,4
2,7-DPFO (C_s)	-1037,167589	-1036,813734	333,0

3.5. UV-Vis

3.5.1. Espectroscopia do 2,7-difenilnaftaleno

O espectro foi produzido com uma solução de concentração $1,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Não se observou nada de interessante além dos 360 nm, pelo que a representação termina a esse comprimento de onda. Devido a ter sido utilizada uma célula diferente, perdeu-se a sensibilidade para baixo dos 240 nm, pelo que não se justifica apresentar o ruído.

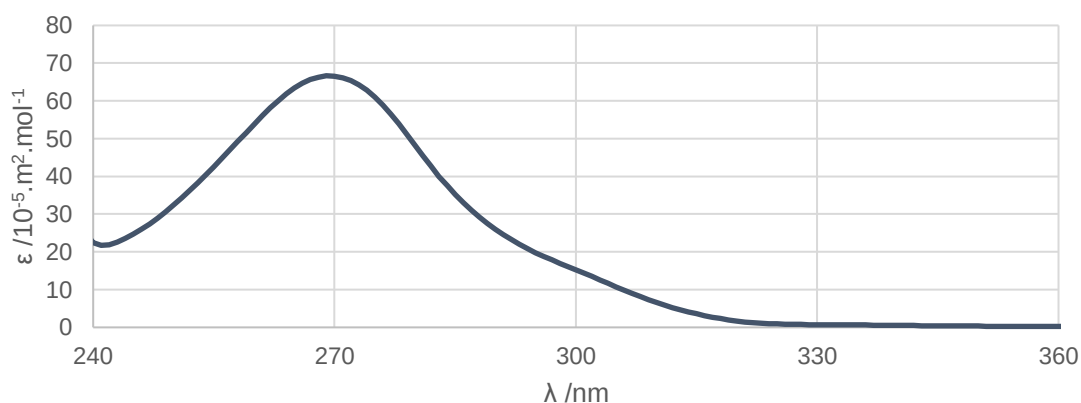


Fig.3.10 – Espectro UV-Vis do 2,7-difenilnaftaleno em CH_2Cl_2 .

3.5.2. Espectroscopia do 2,6-difenilnaftaleno

O espectro foi produzido com uma solução de concentração $8,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Não se observou nada de interessante além dos 360 nm, pelo que a representação termina a esse comprimento de onda.

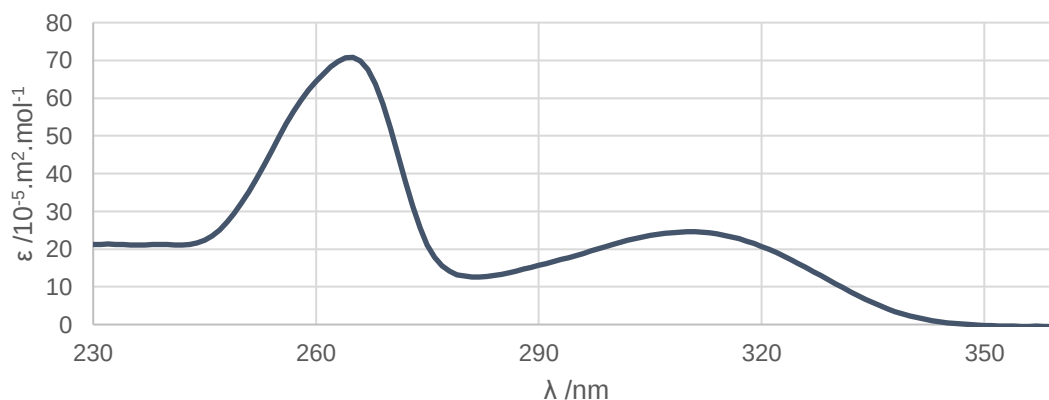


Fig.3.11 – Espectro UV-Vis do 2,6-difenil naftaleno em CH_2Cl_2 .

3.5.3. Espectroscopia do 1,1'-Binaftilo

O espectro foi produzido com uma solução de concentração $8.51 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Não se observou nada de interessante além dos 380 nm, pelo que a representação termina a esse comprimento de onda. No espectro secundário pode-se ver uma região de absorção complexa, numa gama de comprimentos de onda típicos para estes compostos.

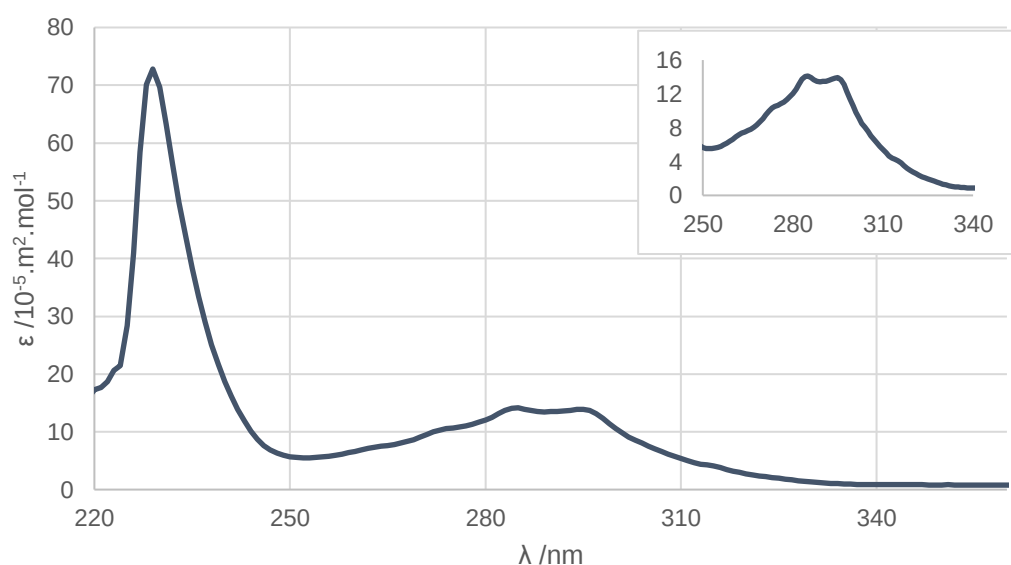


Fig.3.12 – Espectro UV-Vis do 2,7-difenilnaftaleno em CH_2Cl_2 . Na secção ampliada está a região da segunda banda de absorbância.

3.5.4. Espectroscopia UV-Vis do 1,8-di(1-nafil)naftaleno

O espectro foi principal foi feito com uma concentração de $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Não se observou nada de interessante além dos 360 nm. O gráfico foi expandido até aos 460nm visto que existe um pico residual a 430nm, mas devido às concentrações usadas, não existe definição suficiente para se tirar conclusões adicionais acerca dessa possível banda de absorvância.

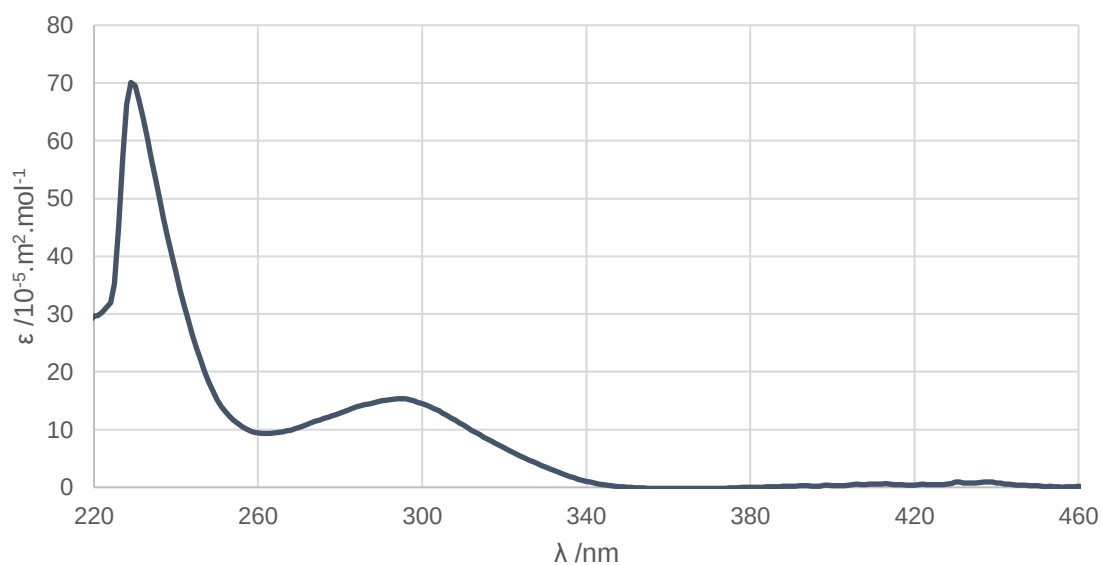


Fig.3.13 – Espectro UV-Vis do 1,8-di(1-nafil)naftaleno em CH_2Cl_2 .

3.6. XRD

A cristalografia de Raios-X de cristal foi feita em parceria com a Universidade de Aberdeen, Escócia. Dos cristais enviados, apenas dois foram suficientemente relevantes e com boa resolução para serem dados como entradas na CCDB com as referências de deposição: CCDC 2091000 (para o 2,7-DPFO) e CCDC 2090876 (para o 1-BN).

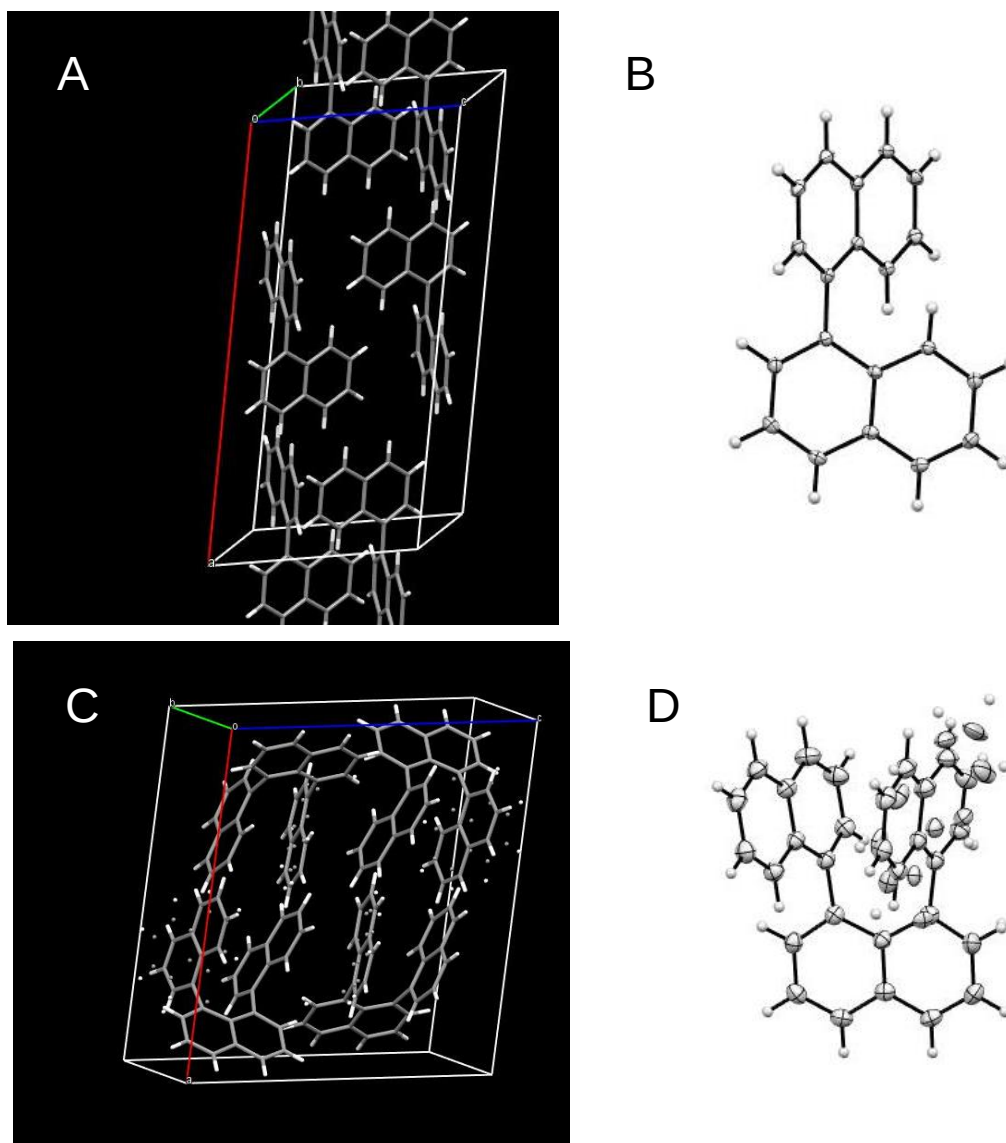


Fig. 3.14 – Representações visuais dos resultados da cristalografia por difracção de Raios-X. **A** – célula de cristal do 1,1'-binaftilo, **B** – Estrutura média do 1,1'-binaftilo. **C** - célula de cristal do 1,8-di(1-naftil)naftaleno. **D** – Estrutura média do 1,8-di(1-naftil)naftaleno.

3.7. Referências

[3.1] Lima, C. F. R. A. C.; Rocha, M. A. A.; Schröder, B.; Gomes, L. R.; Low, J. N.; Santos, L. M. N. B. F. J Phys Chem B 116 (2012) 3557-3570.

Capítulo 4 – Discussão

Conteúdos:

- 4.1 A importância do uso de sistemas isoméricos como veículo de exploração das propriedades das moléculas.
- 4.2 Comportamento físico e equilíbrio de fases
- 4.3 Considerações acerca de efeitos de conjugação electrónica
- 4.4 Efeitos de estabilização por sistemas π - π paralelos
- 4.5 Conclusões e perspectivas futuras

4.1. A importância do uso de sistemas isoméricos como veículo de exploração das propriedades das moléculas

O uso de compostos isómeros traz uma grande vantagem na interpretação dos resultados. Mais do que comparar famílias de compostos, é possível avaliar a importância de efeitos estruturais, tais como a posição dos substituintes, enquanto se minimiza a interferência de outros efeitos indesejáveis, que poderiam mascarar a análise. A comparação das propriedades químico-físicas entre isómeros permite, por isso, isolar os fenómenos que se pretendem estudar (ex. conjugação, interacções) e avaliar o seu impacto com menos ruído. Dentro desta mesma estratégia de minimização de efeitos indesejados, inclui-se também o uso de reacções homodésmicas. Com recurso a estas duas estratégias de análise, efeito de isomerização e reacções homodésmicas, é então possível quantificar e caracterizar de forma mais precisa a influência de factores como conjugação e interacções inter- e intramoleculares em sistemas aromáticos.

Numa primeira análise, considerando a similaridade estrutural das moléculas em estudo, poder-se-ia esperar uma certa monotonia nas propriedades estudadas. Por outras palavras, levanta-se a questão se muitas das propriedades estudadas poderão ser bem descritas por modelos aditivos simples, onde se considera uma transferibilidade de efeitos energéticos, ópticos e estruturais. No entanto, de uma forma geral, os resultados experimentais não corroboram esta hipótese. Os estudos do equilíbrio de fase, propriedades ópticas e estrutura/energética apontam para alguns comportamentos dispare e improváveis de prever entre isómeros e entre famílias de compostos.

O estudo dos derivados fenilnaftalenos, em conjunto com os análogos derivados do fluoreno e fluorenona, seguindo uma estratégia onde se avalia a influência da estrutura central (“spacer”), aponta para alterações significativas entre moléculas aparentemente similares. O estudo dos derivados naftilnaftalenos obteve resultados peculiares em todo o espectro de técnicas utilizadas, em boa parte devido à coexistência de confórmers e polimorfos nas amostras estudadas. Curiosamente, em muitos casos, as previsões computacionais não foram verificadas experimentalmente. Ao contrário dos resultados experimentais, os cálculos computacionais tendem a apontar para a existência da tal aditividade/transferibilidade de efeitos, indo mais de encontro à intuição química. Isto é particularmente curioso, na medida em que pode indicar que os cálculos teóricos não descrevem adequadamente os fenómenos estudados, dos quais se destacam a conjugação electrónica e as interacções aromáticas.

Nos subcapítulos seguintes, os vários resultados obtidos neste trabalho serão analisados e discutidos em pormenor. A discussão será centrada em três temas:

- a) *Comportamento fásico e equilíbrio de fases*; onde é feita uma análise das capacidades caloríficas e da estabilidade fásica sólido-líquido-gás em famílias de compostos;
- b) *Conjugação electrónica*; avaliando as suas manifestações estruturais, óptico-electrónicas e energéticas nos compostos em estudo;
- c) *Interacções aromáticas $\pi \cdots \pi$* , quantificando a sua magnitude a correlacionando com efeitos estruturais.

4.2. Comportamento fásico e equilíbrio de fases

4.2.1. Capacidade Calorífica

Neste subcapítulo são apresentados os resultados para os valores da capacidade calorífica molar padrão a pressão constante, $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15$ K, dos compostos nos estados sólido (excepto o 1PhN que é líquido) e gasoso. Os valores de $C_{p,m}^0$ da fase condensada foram medidos experimentalmente por calorimetria de Drop Cp, enquanto os da fase gasosa foram determinados por métodos de química computacional, como referido anteriormente.

A tabela 4.1 resume os resultados de $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15$ K, para os compostos nas suas fases condensadas, medidos no Drop Cp. Os valores de $C_{p,m}^0$ (sólido) a $T = 298.15$ K, medidos neste trabalho, indicam, de facto, uma tendência aditiva simples entre famílias de compostos e diferenças pouco significativas entre isómeros. Como se pode observar nas figuras 4.1 e 4.2, existe uma dependência aproximadamente linear de $C_{p,m}^0$ (sólido) com a massa molar e o número de substituintes fenilo, $n(\text{Ph})$, na molécula.

Tabela.4.1 - Resultados experimentais, obtidos pela metodologia de Drop Cp, para a capacidade calorífica molar padrão a pressão constante, $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15$ K, para os compostos estudados na fase condensada: cristalina (cr) ou líquida (l).

Composto	MM / g·mol ⁻¹	$C_{p,m}^0$ (cd, 298.15 K) / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Naftaleno (cr) ^[4.1]	128,17	165,7 ± 0,3
1-PhN (l)	204,27	309,7 ± 2,6
2-PhN (cr)	204,27	252,4 ± 3,1
2,6-DPN (cr)	280,37	328,3 ± 3,5
1-BPN (cr)	280,37	329,1 ± 2,4
2-BPN (cr)	280,37	324,5 ± 4,1
1,8-DPN (cr)	280,37	326,2 ± 2,7
1-BN (cr)	254,30	294,3 ± 1,6
1,8-DNN (cr)	380,49	431,6 ± 4,2
Fluoreno (cr)	166,22	199,4 ± 1,3
2-PhF (cr)	242,32	284,8 ± 2,3
2,7-DPF (cr)	318,42	373,8 ± 2,4
Fluorenona (cr)	180,21	204.5 ± 1,2
2,7-DPFO (cr)	332,40	370.2 ± 3,5

A figura 4.1 evidencia a aditividade associada à adição de grupos fenilo nos três tipos de estrutura central: naftaleno, fluoreno e fluorenona. As rectas destas três famílias de compostos são aproximadamente paralelas, indicando um efeito muito semelhante de adição de grupo fenilo no que respeita o valor de $C_{p,m}^0$ (sólido). Naturalmente, observa-se um declive mais acentuado na família dos naftil-naftalenos, devido á maior massa molecular ganha em cada adição. O principal aspeto a ter em conta é a linearidade entre as várias famílias de compostos e a similaridade entre isómeros do difenil-naftaleno. Estes resultados seguem a interpretação clássica da dependência da capacidade calorífica com os graus de liberdade moleculares (translacionais, rotacionais, vibracionais e intermoleculares).^[4.2] No caso de compostos sólidos, o aumento de grupos fenilo na estrutura da molécula aumenta o $C_{p,m}^0$ vibracional, devido ao aumento de ligações químicas e consequente aumento de graus de liberdade vibracionais. Mais grupos fenilo aumentam também a componente intermolecular de $C_{p,m}^0$, associada aos potenciais de interação intermolecular no sólido.

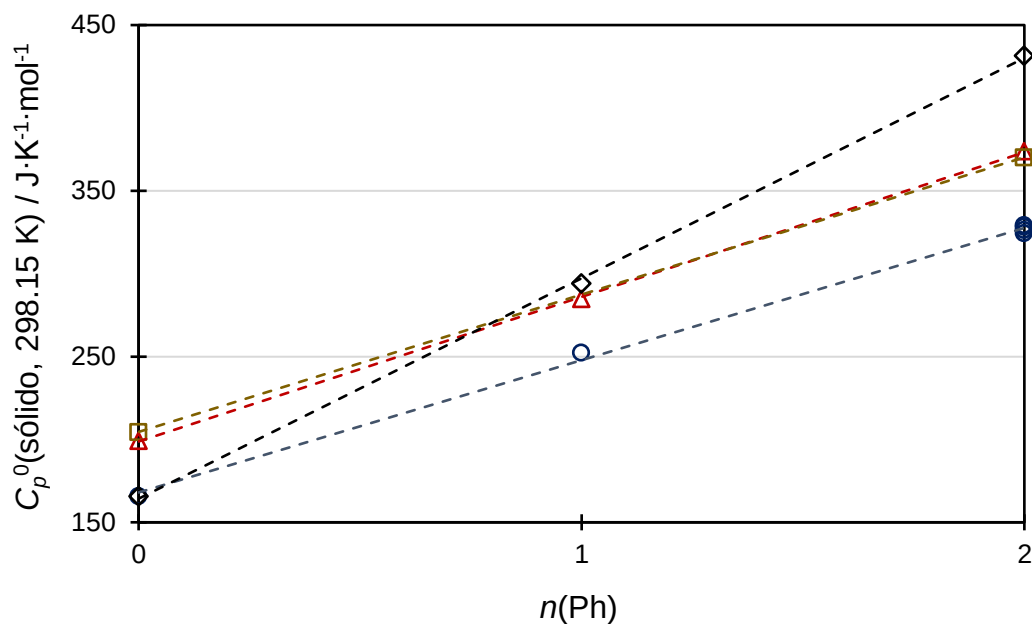


Fig.4.1 - Representação gráfica de $C_{p,m}^0(\text{sólido})$, a $T = 298.15 \text{ K}$, em função do número de substituintes fenilo, $n(\text{Ph})$, nas famílias de compostos estudadas: fenilnaftalenos (círculos azuis), naftilnaftalenos (losangos pretos), fluorenos (triângulos castanhos) e fluorenonas (quadrados dourados).

A figura 4.2 mostra a dependência de $C_{p,m}^0(\text{sólido})$ com a massa molar em todos os compostos estudados e agrupados por famílias (fenil-naftalenos, naftil-naftalenos, fluorenos e fluorenonas). Pode notar-se que a família das fluorenonas (quadrados dourados) tem um valor de $C_{p,m}^0(\text{sólido})$ ligeiramente mais baixo, considerando a massa molar. A fluorenona possui um grupo carbonilo, $-\text{C}=\text{O}$, que a distingue e origina contribuições diferentes para $C_{p,m}^0(\text{sólido})$ quando comparado com as ligações $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$ dos outros compostos, tanto a nível intermolecular como vibracional. No entanto, o declive das rectas é muito semelhante em todas as famílias, sendo ligeiramente inferior na família dos naftilnaftalenos. Este facto está provavelmente relacionado com o grupo diferente que está a ser incrementado: naftilo ao invés de fenilo como em todas as outras famílias.

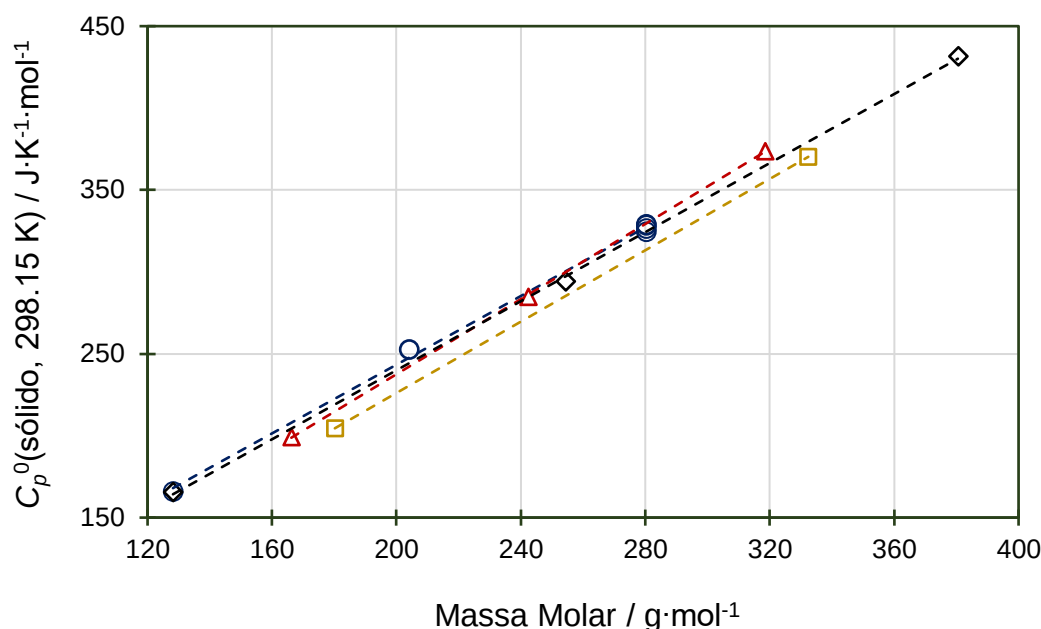


Fig.4.2 - Representação gráfica de $C_{p,m}^0(\text{sólido})$, a $T = 298.15 \text{ K}$, em função da massa molar nas famílias de compostos estudadas: fenilnaftalenos (círculos azuis), naftilnaftalenos (losangos pretos), fluorenos (triângulos castanhos) e fluorenonas (quadrados dourados).

Outro resultado relevante é a diferença no valor de $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15 \text{ K}$, entre os compostos 1-PhN e 2PhN. Uma vez que se demonstrou que o efeito de isomerização na família dos fenilnaftalenos em $C_{p,m}^0$ é muito pouco significativo, é aceitável assumir que $C_{p,m}^0(1\text{-PhN}, \text{sólido}) = C_{p,m}^0(2\text{-PhN}, \text{sólido})$. Neste sentido, é possível estimar um valor de variação de $C_{p,m}^0$ de fusão, a $T = 298.15 \text{ K}$, $\Delta_{\text{cr}}^1 C_{p,m}^0$, como:

$$\Delta_{\text{cr}}^1 C_{p,m}^0 = C_{p,m}^0(1\text{PhN}, \text{líquido}) - C_{p,m}^0(1\text{PhN}, \text{sólido}) = (57 \pm 4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.1)$$

Este valor está em bom acordo com o que é geralmente observado e estimado para este tipo de compostos.^[4.3, 4.4]

Os valores de $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15 \text{ K}$, na fase gasosa, para os compostos em estudo estão apresentados na tabela 4.2. Nesta tabela apresentam-se os valores experimentais de literatura que se conseguiram obter e os valores calculados por métodos computacionais usando o método M06-2X/6-31+G(d,p). Estes últimos foram estimados de duas formas: a) directamente a partir dos cálculos de frequências não-escaloadas (i.e. não usando factores de escala correctivos das frequências para o método computacional em questão); e b) pelo método da reacção homodésmica considerando que $\Delta_r C_{p,m}^0 = 0$ para a reacção homodésmica apresentada na tabela 4.9. Como mencionado anteriormente, o cálculo de $C_{p,m}^0(\text{g})$ foi usado essencialmente para estimar

os valores de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$, de forma a corrigir os resultados de sublimação para a temperatura de referência, $T = 298.15$ K. É interessante verificar que o incremento por grupo fenilo em $C_{p,m}^0(g)$ é praticamente constante em todas as famílias de compostos: $\Delta C_{p,m}^0(Ph, g) \approx 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabela.4.2 - Valores experimentais (retirados da literatura) e calculados computacionalmente, usando o método M06-2X/6-31+G(d,p), para a capacidade calorífica molar padrão a pressão constante, $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15$ K, na fase gasosa, para os compostos estudados.

Composto	MM / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}^0(g, 298.15 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		Exp.	QC / Homodésmico ^a
Naftaleno	128,17	133,0 ^[4.5]	128,6 / n.a.
2-PhN	204,27	n.a.	208,4 / 217,3 ^b
2,6-DPN	280,37	n.a.	288,2 / 301,6
2,7-DPN	280,37	n.a.	288,4 / 301,8
1-BN	254,30	n.a.	256,7 / 267,2
1,8-DNN	380,49	n.a.	385,7 / 402,4
Fluoreno	166,22	173,1 $\pm$ 1,0 ^[4.6]	166,4 / n.a.
2,7-DPF	318,42	n.a.	326,4 / 342,2
Fluorenona	180,21	179,9 ^c	172,9 / n.a.
2,7-DPFO	332,40	n.a.	333,0 / 349,1

^a Apresentam-se os valores calculados directamente a partir dos cálculos de frequências não-escalonados (QC) e calculados através do método da reacção homodésmica (Homodésmico). ^b Neste caso o valor Homodésmico foi estimado tendo em conta o incremento médio por grupo fenilo e considerando para o cálculo os valores de $C_{p,m}^0(\text{homodésmico})$ para o naftaleno, o 2,6-DPN e o 2,7-DPN. ^c Valor estimado assumindo igual erro relativo entre o valor experimental e computacional (QC) para o fluoreno e fluorenona.

A figura 4.3 apresenta a comparação dos valores de $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15$ K, em função da massa molar, para os estados sólido, líquido e gás. Pode observar-se que a dependência de $C_{p,m}^0$ com a massa molar é muito semelhante para o estado sólido e gasoso. Isto poderá dever-se a uma compensação de efeitos nestas duas fases. Na fase sólida o incremento da massa molar (que no caso destes compostos se traduz como um incremento de grupos fenilo e naftilo) reflecte-se bastante na intensificação do potencial de interacção intermolecular (ausente na fase de gás ideal) e também num aumento da componente vibracional. No entanto, este aumento da componente

vibracional é mais acentuado na fase gasosa, onde a molécula tem maior liberdade para vibrar. Para os isómeros do fenilnaftalenos, 1-PhN e 2-PhN ($M_M = 204.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) é possível avaliar os valores de $C_{p,m}^0$ nas três fases. Como se pode observar na figura, a fase líquida é a que tem o valor de $C_{p,m}^0$ mais elevado. Isto está em conformidade com o que se observa na grande maioria dos compostos moleculares e resulta da combinação das duas contribuições referidas acima: na fase líquida o composto goza simultaneamente de uma maior liberdade translacional, rotacional e vibracional, sacrificando apenas uma parte modesta das interações intermoleculares (em comparação com a fase sólida).

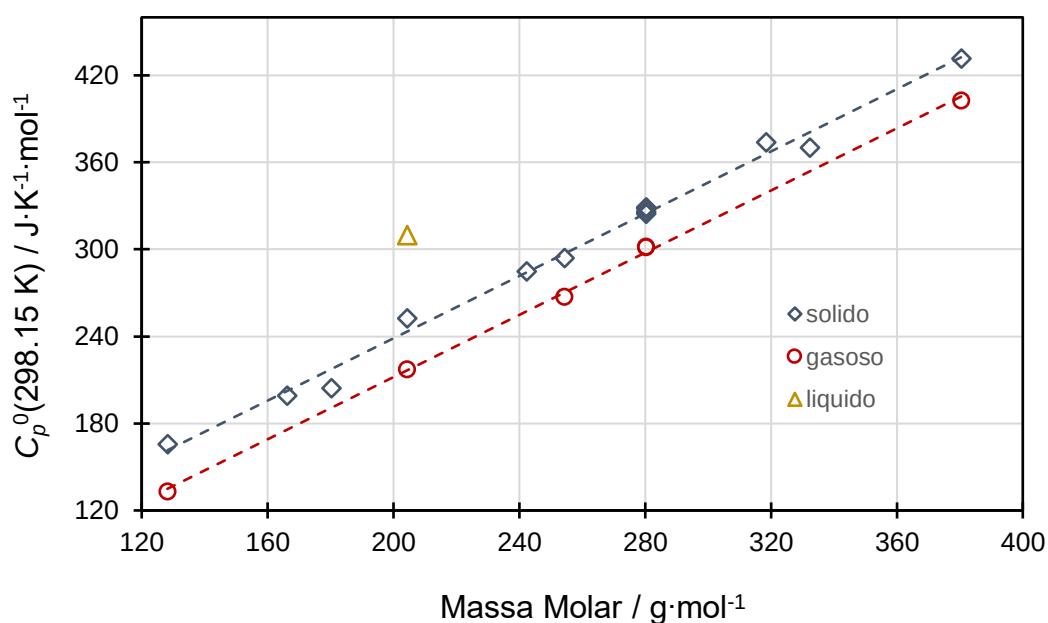


Fig.4.3 - Representação gráfica de $C_{p,m}^0$, a $T = 298.15 \text{ K}$, em função da massa molar nas fases sólida (losangos azuis), líquida (triângulo dourado) e gasosa (círculos vermelhos) para os compostos estudados.

4.2.2. Equilíbrio de fases

Neste subcapítulo discute-se a estabilidade física dos compostos estudados, com base nos resultados obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e pela medição das pressões de vapor em função da temperatura usando a metodologia de Knudsen acoplado a microbalança de cristal de quartzo. É dada especial ênfase aos processos de fusão e sublimação e à dependência das respectivas entalpias e entropias de transição de fase com a estrutura molecular. Esta discussão foi dividida nas duas principais famílias de compostos estudadas neste trabalho: os derivados fenilnaftalenos e os derivados naftilnaftalenos.

4.2.2.1. Derivados fenilnaftalenos

Na tabela 4.3 apresentam-se as entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$, e energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0$, molares de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para os derivados fenilnaftalenos estudados. Uma rápida análise dos resultados permite contemplar uma variabilidade significativa nas entalpias e entropias de sublimação entre isómeros estruturalmente bastante similares. A mudança da posição de um ou dois grupos fenilo “à volta” do naftaleno pode provocar diferenças na ordem dos $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ e na ordem dos $20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ em $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$. Observa-se também uma variabilidade significativa em $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0$, o que sugere que existem efeitos em jogo que se destacam de uma racionalização baseada apenas em fenómenos de compensação entalpia/entropia. O 1,8-DPN destaca-se como o isómero mais volátil dos compostos estudados, facto que se deve em grande parte ao seu valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ relativamente pequeno. Este composto apresenta também um valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$ relativamente baixo. No entanto, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$ não é suficientemente baixo para compensar o fator entálpico; este último prevalece e faz do 1,8-DPN o mais volátil dos isómeros. Estes resultados são facilmente explicados pela estrutura molecular deste composto; os dois substituintes fenilo estão em posições adjacentes, forçados a interagir face-a-face. Por um lado, isto reduz a área de superfície destes anéis que está disponível para estabelecer interações intermoleculares com as moléculas vizinhas, diminuindo a energia coesiva da malha cristalina e, consequentemente, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$. Esta proximidade entre os substituintes também se reflecte em impedimentos estéreos mais significativos, aumentando a barreira de energia

potencial associada às rotações internas fenil-naftil (rotação em torno da ligação fenil-naftaleno). Este facto diminui consideravelmente a entropia da fase gasosa do 1,8-DPN relativamente aos outros isómeros e provoca uma diminuição de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$. No extremo oposto temos o 2,6-DPN, como o isómero menos volátil. O maior $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ é o fator determinante neste caso. Pode antecipar-se que a estrutura mais estendida deste composto aumenta a superfície da molécula exposta à vizinhança, fortalecendo as interações intermoleculares. Quando se compara o 2,6-DPN com o seu isómero 2-BPN, parece existir alguma compensação entalpia/entropia – o maior $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ do 2,6-DPN é parcialmente compensado pelo seu maior $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$, resultando em valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0$ mais semelhantes. Isto acontece porque uma rede cristalina mais coesa leva tendencialmente a uma menor liberdade vibracional das moléculas nessa malha cristalina (ligações mais fortes → menor liberdade). No entanto, é interessante verificar que quando se compara o 2,6-DPN com o seu isómero 2,7-DPN esta compensação entalpia/entropia não é tão evidente ($\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ maior, mas $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$ semelhante). Isto resulta numa diferença bastante significativa na volatilidade de isómeros estruturalmente tão parecidos e sugere a existência de um efeito extra, que possa explicar devidamente os padrões de volatilidade observados.

Tabela.4.3 - Entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$, e energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0$, molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados fenilnaftalenos estudados. Os resultados para os compostos estudados neste trabalho (2,6-DPN e 2,7-DPN) foram obtidos pela metodologia de Knudsen acoplado a microbalança de cristal de quartzo.

Composto	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Naftaleno ^[4.7]	$72,7 \pm 0,1$	$168,1 \pm 2,1$	$22,6 \pm 0,1$
2-PhN ^[4.8]	$107,8 \pm 0,6$	$211,5 \pm 1,8$	$44,7 \pm 0,8$
1,4-DPN ^[4.8]	$132,5 \pm 0,6$	$237,4 \pm 1,6$	$61,7 \pm 0,8$
1,8-DPN ^[4.8]	$126,4 \pm 0,5$	$230,9 \pm 1,4$	$57,6 \pm 0,7$
1-BPN ^[4.8]	$138,9 \pm 0,8$	$245,0 \pm 2,1$	$65,9 \pm 1,0$
2-BPN ^[4.8]	$140,2 \pm 1,3$	$228,0 \pm 3,6$	$72,2 \pm 1,7$
2,6-DPN	$150,5 \pm 1,1$	$248,6 \pm 3,1$	$76,3 \pm 1,4$
2,7-DPN	$141,4 \pm 0,9$	$246,2 \pm 2,6$	$68,0 \pm 1,2$

As figuras 4.4 e 4.5 esquematizam de uma forma geral os valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$ para esta família de compostos. Na figura 4.4 pode-se observar que o incremento

entálpico por grupo fenilo obtido do naftaleno para o 2-PhN é muito semelhante ao incremento do 2-PhN para o 2,7-DPN (a recta no gráfico traduz a correlação linear entre estes três compostos). Para o 2,6-DPN o incremento é cerca de 12% superior, o que atesta a maior estabilidade deste composto na fase sólida. Já os isómeros com substituintes nas posições 1,4 e 1,8 ficam inequivocamente abaixo, indicando instabilidade significativa na sua malha cristalina. No caso do 1,8-DPN pode-se atribuir à proximidade dos grupos fenilo, mas tal não se aplica ao caso do 1,4-DPN. De um ponto de vista conceptual, o 1,4-DPN é uma boa escolha para tomar como referência nesta família de compostos – à partida não existem efeitos nesta molécula, tais como fenómenos de conjugação ou interações intramoleculares significativas, que possam complicar a racionalização do seu equilíbrio de fases sólido-gás. O que leva a especular que talvez o próprio 2-PhN tenha já algo que lhe confira estabilidade relativamente a esta referência definida pelo 1,4-DPN, em particular devido ao modo como a cadeia de incrementos fenilo, naftaleno $\rightarrow$ 2-PhN $\rightarrow$ 2,7-DPN, se alinha tão aditiva.

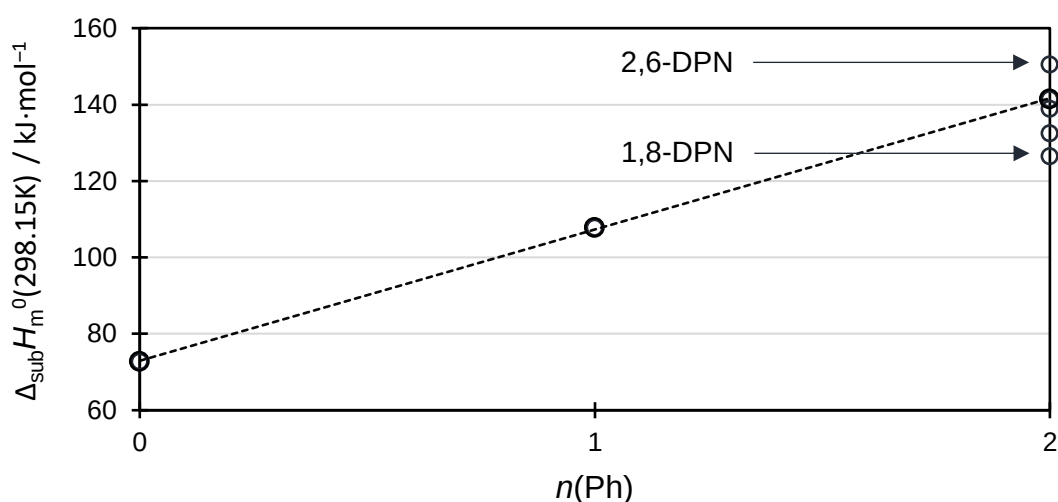


Fig.4.4a - Representação gráfica de $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$, a $T = 298.15\text{ K}$, em função do número de substituintes fenilo no naftaleno.

A figura 4.5 mostra a tendência em $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$ nesta série de compostos. De uma forma geral, e não apenas para esta série de compostos, é possível identificar quatro fatores relevantes para a magnitude de $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$:

- tamanho da molécula* – moléculas maiores geralmente têm um maior número de graus de liberdade vibracionais; como a maior liberdade vibracional tem mais expressão na fase gasosa do que na sólida, este factor contribui para um aumento de $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$;

- b) *simetria molecular* – moléculas simétricas tendem a apresentar um menor $\Delta_{cr}^g S_m^0$ em comparação com moléculas análogas menos simétricas; isto advém do facto de maior simetria provocar uma diminuição da entropia do gás devido a requisitos quânticos impostos à função de onda;^[4.9, 4.10]
- c) *flexibilidade molecular* – moléculas mais flexíveis, com vibrações moleculares de baixa frequência, normalmente associadas a rotores internos (ex. rotação do grupo $-CH_3$ ou $-Ph$ em torno de uma ligação covalente) apresentam tendencialmente valores de $\Delta_{cr}^g S_m^0$ mais altos; já que estes modos vibracionais estão mais ativos no gás do que na malha cristalina;
- d) *compensação entalpia/entropia* – como referido anteriormente, malhas cristalinas mais coesas tendem a diminuir a entropia do sólido, uma vez que inactivam em maior extensão modos vibracionais moleculares e intermoleculares.

Com base nestes factores torna-se mais simples racionalizar os resultados obtidos, embora em alguns casos ainda seja demasiado especulativo quantificar a contribuição de cada um.

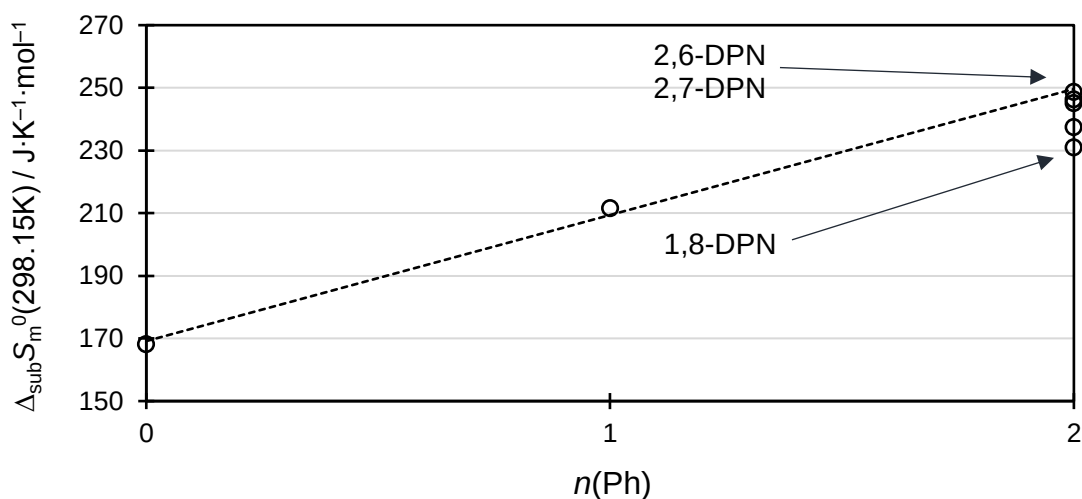


Fig.4.5 - Representação gráfica de $\Delta_{cr}^g S_m^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes fenilo no naftaleno.

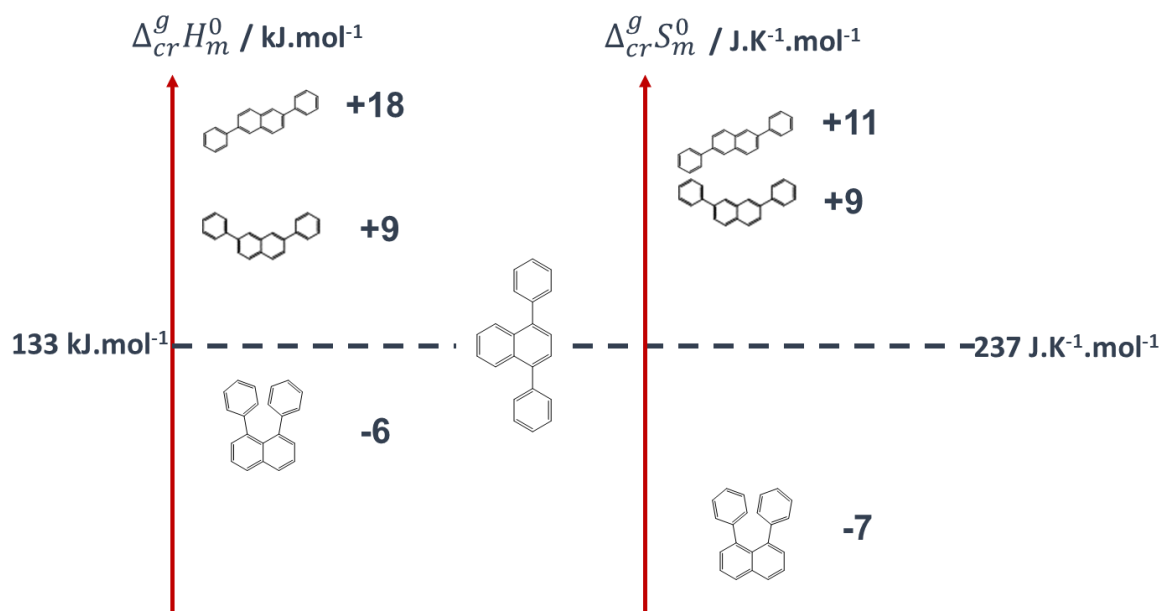


Fig.4.6 - Representação gráfica comparativa das entalpias e entropias padrão molar de sublimação dos fenilnaftalenos com dupla adição de grupo fenilo.

Na tabela 4.4 apresentam-se as temperaturas de fusão, T_{fus} , e entalpias, $\Delta_{cr}^l H_m^0$, e entropias, $\Delta_{cr}^l S_m^0$, molares de fusão padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para os derivados fenilnaftalenos estudados. O cenário geral no que respeita ao processo de fusão nesta série de compostos não segue integralmente o que se observou no equilíbrio de sublimação. Existe de facto uma tendência geral de compostos menos voláteis na fase cristalina apresentarem também um T_{fus} mais alto, sendo que ambos reflectem uma maior estabilidade da fase cristalina. No entanto, a correspondência fusão/sublimação não é perfeita entre os isómeros difenil-naftaleno, com o isómero mais volátil, o 1,8-DPN, a mostrar a segunda T_{fus} mais elevada. Adicionalmente, o isómero 2,6-DPN revela um $\Delta_{cr}^l S_m^0$ comparativamente baixo, tendo em conta o que foi observado no equilíbrio sólido-gás. Estas “discrepâncias” não são propriamente estranhas, mas sugerem que poderão existir efeitos diferenciadores na fase líquida. No entanto, os valores de $\Delta_{cr}^l H_m^0$ e $\Delta_{cr}^l S_m^0$ a $T = 298.15 \text{ K}$ devem ser tratados com alguma precaução, devido ao erro associado à extrapolação destas quantidades da T_{fus} de cada composto para a temperatura de referência.

Tabela.4.4 - Temperaturas de fusão, T_{fus} , e entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0$, e entropias, $\Delta_{\text{cr}}^1 S_{\text{m}}^0$, molares de fusão padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados fenilnaftalenos estudados. Os resultados para todos estes derivados fenilnaftalenos foram obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Composto	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 S_{\text{m}}^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Naftaleno ^[4.7]	$353,4 \pm 0,1$	$17,4 \pm 0,2$	$48,9 \pm 0,7$
2-PhN	$374,6 \pm 0,1$	$19,3 \pm 0,8$	$50,1 \pm 2,0$
1,4-DPN ^a	$407,9 \pm 0,1$	$22,9 \pm 0,6$	$53,5 \pm 1,6$
1,8-DPN ^a	$423,2 \pm 0,2$	$22,2 \pm 1,1$	$49,4 \pm 2,8$
1-BPN ^a	$422,5 \pm 0,1$	$23,2 \pm 0,6$	$51,8 \pm 1,6$
2,6-DPN	$509,5 \pm 0,2$	$24,8 \pm 1,3$	$41,7 \pm 3,0$
2,7-DPN	$415,4 \pm 0,2$	$24,5 \pm 1,5$	$56,1 \pm 3,7$

^a O estudo destes compostos foi realizado por outro investigador nos laboratórios do CIQ-UP, mas os resultados ainda não se encontram publicados.

As figuras 4.6 e 4.7 esquematizam de uma forma geral os valores de $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0$ e $\Delta_{\text{cr}}^1 S_{\text{m}}^0$ para esta família de compostos.

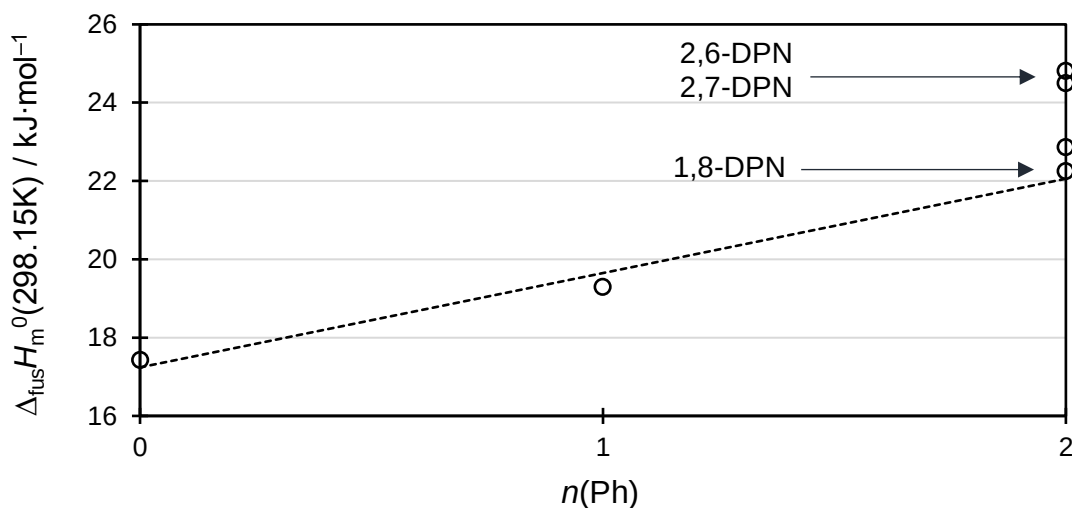


Fig.4.7 - Representação gráfica de $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes fenilo no naftaleno.

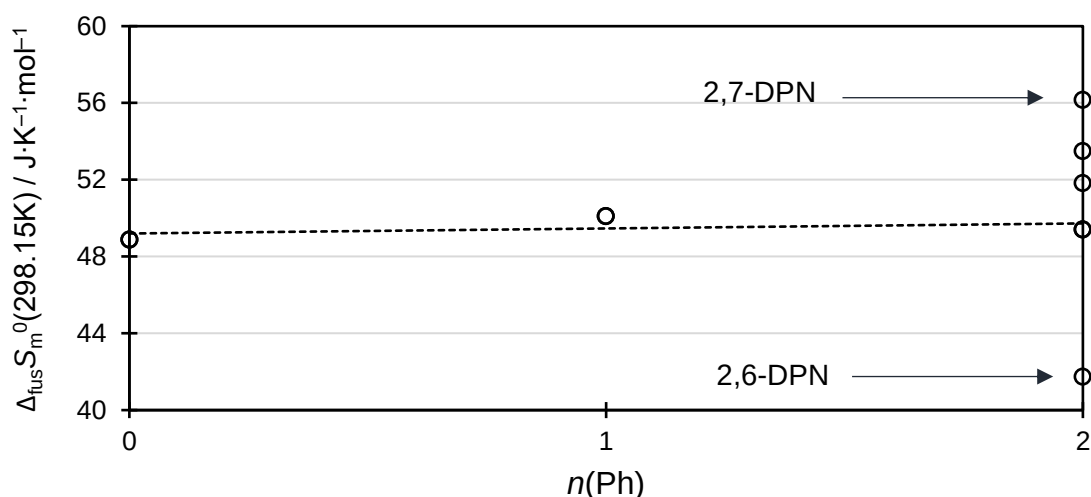


Fig.4.8 - Representação gráfica de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^0$, a $T = 298.15 \text{ K}$, em função do número de substituintes fenilo no naftaleno.

Como se pode ver na figura 4.6, e comparando com os resultados análogos para o processo de sublimação (figura 4.4), a tendência na componente entálpica é semelhante, com a ressalva de que para o processo de fusão, parece existir uma peculiar anomalia para o 2-PhN, o que, em conjugação com os dados de sublimação, sugere maior estabilidade do estado líquido desta espécie (isto também se pode observar na T_{fus} relativamente baixa deste composto). Esta anomalia acaba por chamar a atenção, quando se tem em consideração que o seu isómero 1-PhN é um líquido estável a $T = 298.15 \text{ K}$.

A figura 4.7 revelam que os isómeros 2,6-DPN e 2,7-DPN aparecem nos dois extremos da dispersão de valores. No entanto, este resultado era expectável dado que o $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^0$ dos dois compostos é semelhante, mas a temperatura de fusão do 2,6-DPN é cerca de 100 K superior á do 2,7-DPN. Isto indica que a principal contribuição para a maior T_{fus} do 2,6-DPN é este aumento menos pronunciado da entropia associado à transição de fase sólido $\rightarrow$ líquido. Estes resultados sugerem que, relativamente aos outros isómeros, o 2,6-DPN tem uma fase líquida estabilizada, apresentando talvez algum grau de organização interna ou nano-estruturação.

Este comportamento fásico do 2,6-DPN, indicando fases condensadas anormalmente estáveis, dá boas indicações para futura exploração, porque um dos principais problemas dos compostos semicondutores é a dificuldade em conjugar condutividade (electrónica) com estabilidade termodinâmica. Se este comportamento for escalável molecularmente, torna-se um factor de consideração importante para o design de novas estruturas para semicondutores orgânicos, nomeadamente para emissores ou para materiais poliméricos. De uma forma geral, estes compostos

derivados dos PAHs podem constituir alternativas maiores e mais robustas para as mesmas gamas de comportamento condutor e emissor de radiação electromagnética.

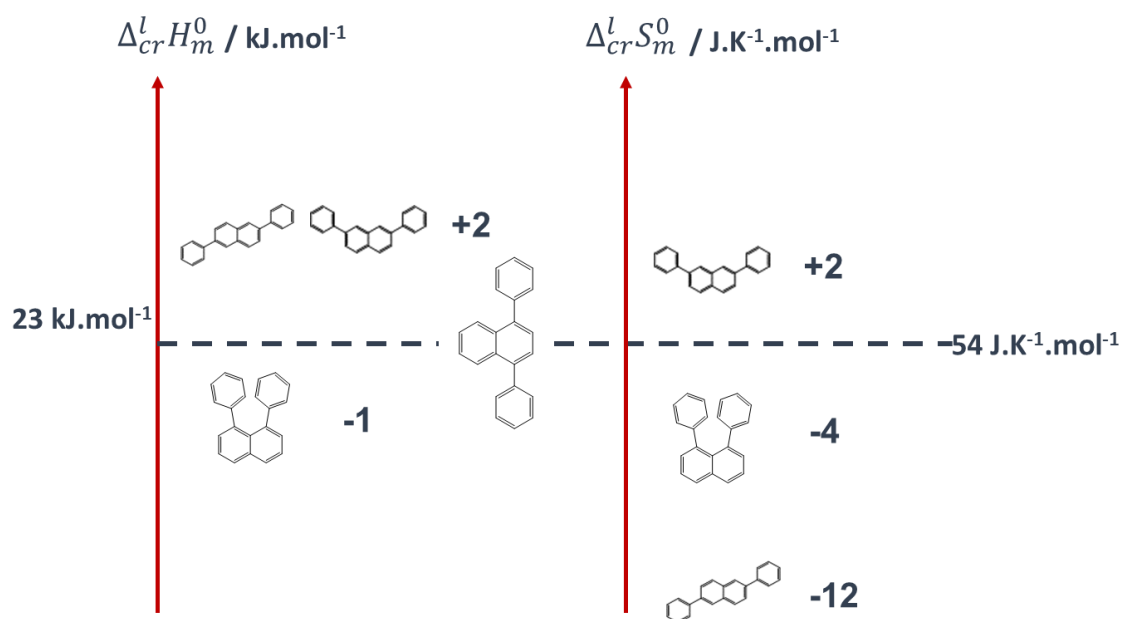


Fig.4.9 - Representação gráfica comparativa das entalpias e entropias padrão molar de fusão, dos fenilnaftalenos com dupla adição de grupo fenilo.

Por forma a avaliar mais directamente a estabilidade da fase líquida, calcularam-se as entalpias, $\Delta_l^g H_m^0$, e entropias, $\Delta_l^g S_m^0$, molares de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K, para os compostos estudados, a partir dos valores respectivos de sublimação e fusão, usando a equação:

$$\Delta_l^g X_m^0 = \Delta_{cr}^g X_m^0 - \Delta_{cr}^l X_m^0 \quad (4.2)$$

onde $X = H$ ou S . Os resultados para os parâmetros termodinâmicos de vaporização estão apresentados na tabela 4.5.

Tabela.4.5 - Entalpias, $\Delta_f^g H_m^0$, e entropias, $\Delta_f^g S_m^0$, molares de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados fenilnaftalenos estudados.

Composto	$\Delta_f^g H_m^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f^g S_m^0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Naftaleno	$55,3 \pm 0,2$	$119,2 \pm 0,7$
2-PhN	$88,5 \pm 1,0$	$161,4 \pm 2,7$
1,4-DPN	$109,6 \pm 0,9$	$183,9 \pm 2,3$
1,8-DPN	$104,2 \pm 1,2$	$181,5 \pm 3,1$
1-BPN	$115,7 \pm 1,0$	$193,2 \pm 2,7$
2,6-DPN	$125,6 \pm 1,7$	$206,8 \pm 4,3$
2,7-DPN	$116,9 \pm 1,8$	$190,0 \pm 4,5$

Com estes valores para as entalpias e entropias de vaporização ficam claras as semelhanças entre o 1,4-DPN e 1,8-DPN no estado líquido. O aumento em $\Delta_f^g H_m^0$ para esta série de isómeros parece seguir o aumento da área de superfície da molécula. Compostos onde os substituintes fenilo estão em posições menos acessíveis para estabelecer interações de Van der Waals intermoleculares (1,8-DPN e 1,4-DPN) apresentam $\Delta_f^g H_m^0$ mais baixos. Nos compostos 2,7-DPN e 1-BPN, o maior $\Delta_f^g H_m^0$ é acompanhado por um aumento de $\Delta_f^g S_m^0$, sugerindo um caso clássico de compensação entalpia/entropia. No entanto, o isómero 2,6-DPN parece afastar-se desta racionalização, apresentando valores de $\Delta_f^g H_m^0$ e $\Delta_f^g S_m^0$ anormalmente elevados. Para visualizar melhor a estabilidade relativa das fases sólida, líquida e gás, a figura 4.8 apresenta os diagramas de entalpia e entropia para os dois isómeros 2,6-DPN e 2,7-DPN. Para simplificar a comparação, a fase gasosa foi tomada como referência, assumindo iguais H e S para os dois compostos. Como vai ser discutido mais à frente, isto poderá não ser uma boa aproximação, uma vez que alguns dos resultados obtidos indicam que a molécula 2,6-DPN é mais estável do que a 2,7-DPN. O diagrama na figura 4.10 toma isto em consideração, apresentando dois níveis de entalpia para o estado gasoso do 2,6-DPN. No entanto, este pormenor não é importante na interpretação da estabilidade de fases, uma vez que a estabilidade intrínseca da molécula manifesta-se de forma muito semelhante nas 3 fases e, por isso, não é um factor importante de diferenciação nesta análise.

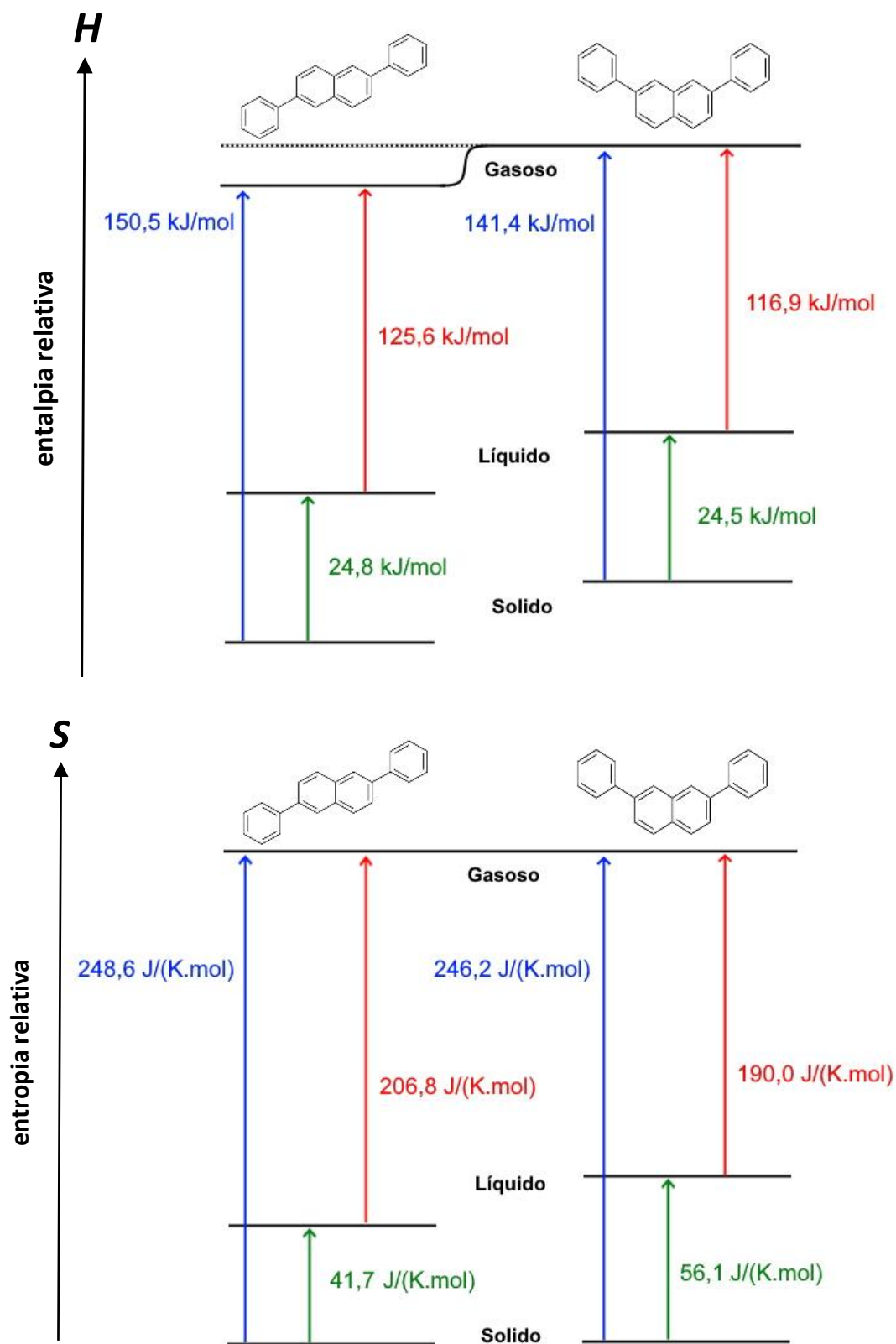


Fig.4.10 - Diagramas entálpico (em cima) e entrópico (em baixo) para comparar a estabilidade das fases entre os isômeros 2,6-DPN e 2,7-DPN. O estado gasoso foi considerado como referência.

Este diagrama demonstra bem como a fase líquida do composto 2,6-DPN se distingue do seu isómero 2,7-DPN, tanto a nível entálpico como entrópico. À partida, não seriam de esperar variações desta ordem de grandeza na estabilidade do líquido entre dois isómeros estruturalmente tão semelhantes. A isto acresce o facto de as interações nestes compostos serem maioritariamente de natureza dispersiva. Como se pode ver na figura 4.10, a fase líquida do 2,6-DPN apresenta, em termos relativos, entalpia e entropia mais baixas do que o seu isómero. Isto sugere que as forças intermoleculares são mais fortes no 2,6-DPN, o que, por sua vez, mantém as moléculas mais coesas no líquido e, consequentemente, diminui a sua entropia. Uma possível explicação para estas observações é existir algum grau de auto-associação (formação de dímeros) das moléculas de 2,6-DPN na fase líquida, em analogia com o que já foi proposto em alguns oligotiofenos.^[4.11] O porquê de o 2,6-DPN apresentar uma auto-associação mais significativa continua no domínio da especulação. No entanto, e em conformidade com o facto de este composto ser o isómero mais estável na fase cristalina, tal pode relacionar-se com uma maior planaridade da molécula (menores ângulos diedros fenil-naftil), favorecendo assim a formação de dímeros empilhados via interações $\pi \cdots \pi$. A estrutura de Raios-X que se conseguiu resolver para este composto sugere, de facto, um ângulo diedro mais pequeno do que o habitual, na ordem dos 27 °. Este assunto vai ser discutido com mais detalhe no subcapítulo 4.3.

4.2.2.2. Derivados naftilnaftalenos

Na tabela 4.6 apresentam-se as entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0$, e energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$, molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados naftilnaftalenos estudados. Os resultados dos comportamentos de fase dos naftilnaftalenos carece de opções isoméricas para comparação, como no caso dos fenilnaftalenos. Nesta família de compostos, as interações intramoleculares têm um papel preponderante, e tal será algo a ter em conta nas conclusões tiradas dos resultados obtidos. No que diz respeito às sublimações, é possível retirar que a adição de grupos naftilo nestas posições é mais desfavorável do que a adição de grupos fenilo, com as variações em $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0$ por incremento naftil a serem progressivamente menores. É notável, porém, que no caso de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0$ se verifique que este decréscimo é consideravelmente mais acentuado, de modo que não se pode dever unicamente a um fenómeno de compensação entalpia/entropia.

Tabela.4.6 - Entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$, e energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0$, molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para os derivados naftilnaftalenos estudados. Os resultados para os compostos estudados neste trabalho (1-BN e 1,8-DNN) foram obtidos pela metodologia de Knudsen acoplado a microbalança de cristal de quartzo.

Composto	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Naftaleno ^[4.7]	$72,7 \pm 0,1$	$168,1 \pm 2,1$	$22,6 \pm 0,1$
1-BN	$127,8 \pm 0,7$	$234,6 \pm 2,0$	$57,9 \pm 0,9$
1,8-DNN	$148,9 \pm 1,1$	$246,1 \pm 3,1$	$75,6 \pm 1,5$

Nas figuras 4.11 e 4.12 apresentam-se os diagramas de incrementos em $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$ para esta série de compostos. O valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ anormalmente baixo do 1,8-DNN é facilmente explicado pelo facto de os grupos naftilo substituintes terem uma das “faces” indisponível para interações intermoleculares. A proximidade entre os dois substituintes neste composto, e consequente aumento da barreira rotacional naftil-naftil, explica também o baixo valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$.

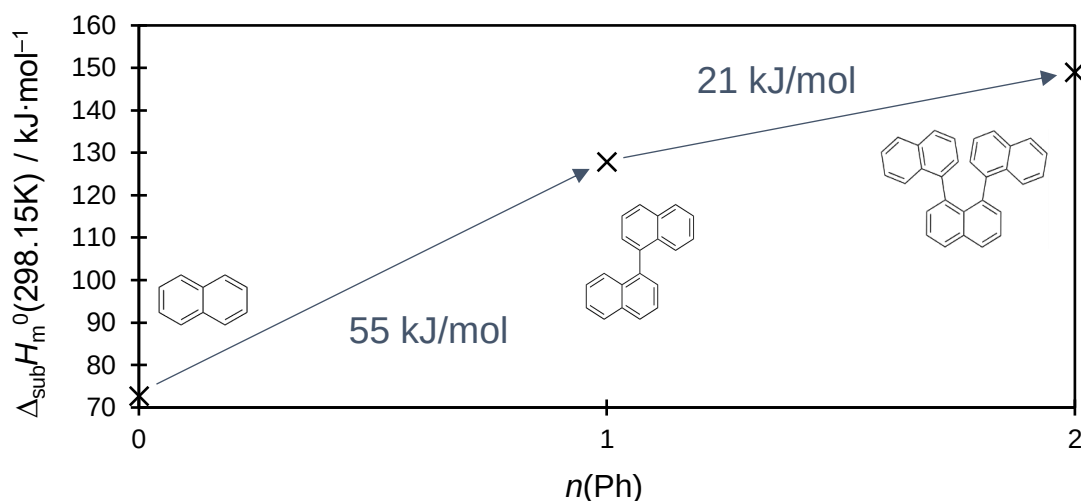


Fig.4.11 - Representação gráfica de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$, a $T = 298.15$ K, em função do número de substituintes naftilo no naftaleno.

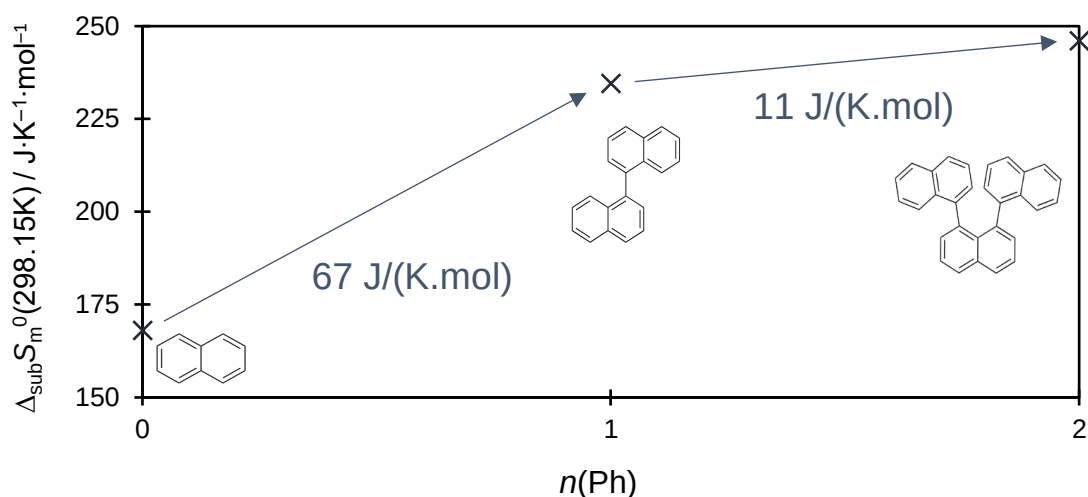


Fig.4.12 - Representação gráfica de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_m^0$, a $T = 298.15 \text{ K}$, em função do número de substituintes naftilo no naftaleno.

Na tabela 4.7 apresentam-se as temperaturas de fusão, T_{fus} , e entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_m^0$, e entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_m^0$, molares de fusão padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para os derivados naftilnaftalenos estudados.

Tabela.4.7 - Temperaturas de fusão, T_{fus} , e entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_m^0$, e entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_m^0$, molares de fusão padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para os derivados naftilnaftalenos estudados. Os resultados para estes compostos foram obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Composto	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_m^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_m^0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Naftaleno [4.7]	$353,4 \pm 0,1$	$17,4 \pm 0,2$	$48,9 \pm 0,7$
1-BN	$431,5 \pm 0,5$	$18,1 \pm 0,9$	$38,5 \pm 2,3$
1,8-DNN	$446,6 \pm 0,1$	$21,1 \pm 1,0$	$43,1 \pm 2,4$

Os parâmetros relativos às fusões reforçam a ideia da baixa estabilidade do estado sólido, com variações de entalpia não condizentes com a massa molar que possuem. A T_{fus} relativamente baixa do 1,8-DNN está em conformidade com a discussão anterior relativa ao equilíbrio de sublimação, reforçando uma menor estabilidade da fase cristalina deste composto. Pelo lado entálpico, os processos de fusão aparentam ser pouco diferenciados. Entropicamente a situação é interessante, no sentido em que ambos os compostos em estudo apresentam $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_m^0$ inferiores ao naftaleno. No entanto, deve-se sempre ter em conta o erro associado à correção das temperaturas para $T = 298.15 \text{ K}$, que neste caso se torna mais significativo uma vez que se considerou o mesmo valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} C_{p,m}^0$ estimado para a família dos fenil-naftalenos.

A análise do equilíbrio de fases dos compostos 1-BN e 1,8-DNN é especialmente complexa, uma vez que estes compostos apresentam simultaneamente a possibilidade de polimorfismo e de equilíbrio conformacional. Este assunto vai ser discutido com mais detalhe no subcapítulo 4.4.

4.3. Considerações acerca de efeitos de conjugação eletrónica

Os estudos de equilíbrio de fase dos fenilnaftalenos e os dados complementares de outros fenilnaftalenos e dos fenil-fluorenos sugerem a existência de fenómenos significativos de conjugação eletrónica, com um impacto que pode ser racionalizado com base no tamanho do sistema aromático envolvido nesta conjugação e na posição dos substituintes. Como referido anteriormente, estes resultados indicaram uma maior estabilidade do 2,6-DPN nas fases sólida e líquida, facto que pode estar associado a uma maior planaridade desta molécula (estruturas mais planas tendem a favorecer um melhor empacotamento e o fortalecimento das interações intermoleculares). Num artigo anterior, Lima et al. estudaram aspectos estruturais e energéticos de alguns fenilnaftalenos, tendo verificado que os derivados substituídos na posição 2 do naftaleno (2-PhN e 2-BPN) são entalpicamente mais estáveis em fase gasosa do que os seus respectivos isómeros substituídos na posição 1 (1-PhN e 2-BPN).^[4.8] Foi também verificado que esta estabilização é mais significativa na molécula maior, 2-BPN, e que se correlaciona com o desvio batocrómico dos isómeros 2- em relação aos isómeros 1- nos espectros de UV-Vis.^[4.8]

Seguindo uma metodologia semelhante, foram traçados os espectros UV-Vis dos dois compostos 2,6-DPN e 2,7-DPN e comparados com os espectros dos seus isómeros difenil-naftalenos estudados anteriormente.^[4.8] Para complementar este estudo, os espectros UV-Vis dos derivados fenilnaftalenos foram comparados com os espectros de outros compostos semelhantes, tais como alguns polifenilos^[4.12] e derivados do fluoreno e da fluorenona.^[4.13] Nas figuras 4.13 e 4.14 começa-se por comparar alguns isómeros difenil-naftaleno.

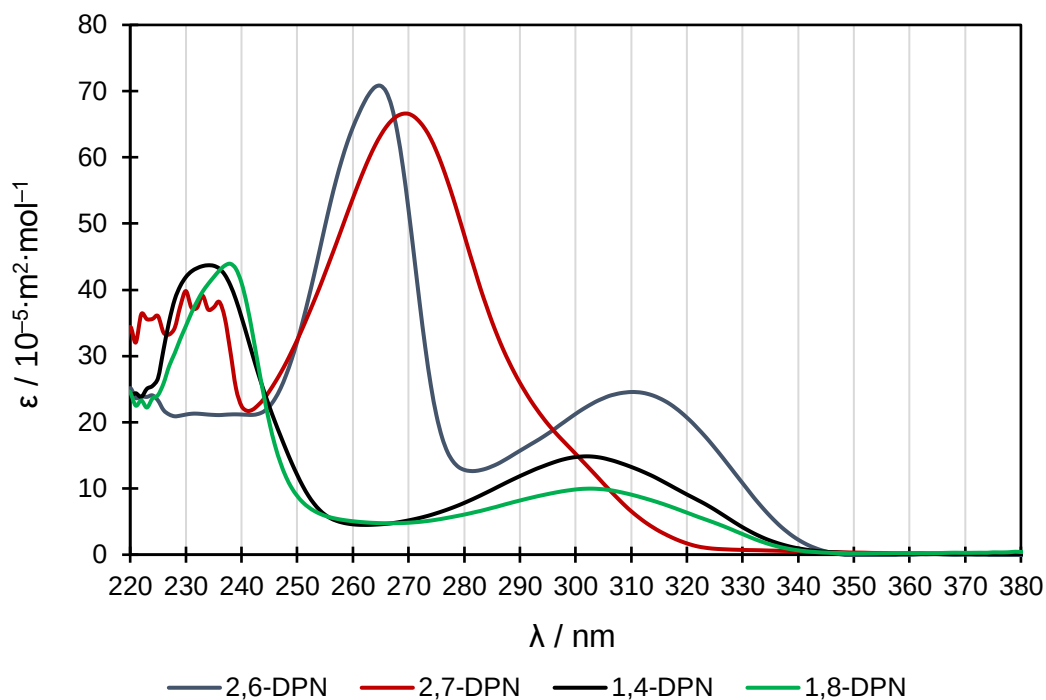


Fig.4.13 - Comparação dos espectros de UV-Vis obtidos para os isómeros 2,6-DPN (azul), 2,7-DPN (vermelho), 1,4-DPN (preto) e 1,8-DPN (verde) na zona de absorção mais relevante, em CH_2Cl_2 e a $T = 298 \text{ K}$.

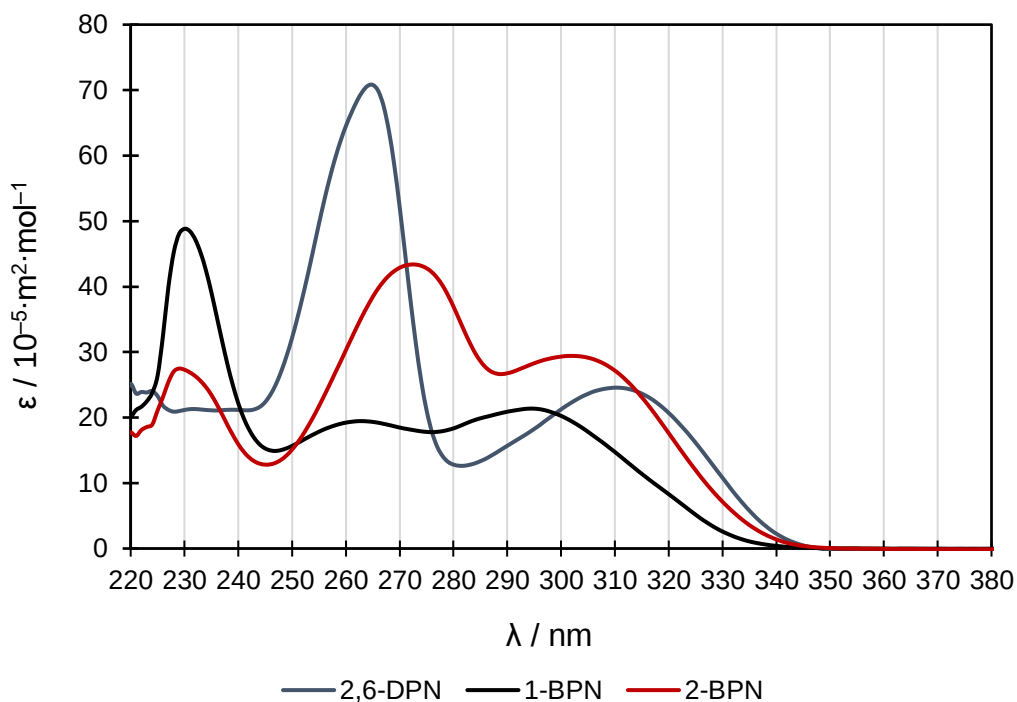


Fig.4.14 - Comparação dos espectros de UV-Vis obtidos para os isómeros 2,6-DPN (azul), 1-BPN (preto) e 2-BPN (vermelho) na zona de absorção mais relevante, em CH_2Cl_2 e a $T = 298 \text{ K}$.

Na figura 4.13 pode destacar-se o efeito batocrómico bastante pronunciado no 2,6-DPN. Os isómeros 1,4-DPN e 1,8-DPN apresentam espectros bastante semelhantes, o que não surpreende uma vez que em ambas as moléculas os grupos fenilo são obrigados a adoptar uma orientação aproximadamente perpendicular, reduzindo significativamente uma eventual conjugação com o naftaleno central. Este facto pode ser útil, na medida em que possibilita que estes dois compostos possam servir como referência de sistemas não-conjugados, onde os grupos naftaleno e fenilo podem ser tratados virtualmente como unidades independentes. Deste modo, desvios batocrómicos em relação a estes compostos podem sugerir a existência de um grau de conjugação significativo entre estas unidades aromáticas. No composto 2,7-DPN existe um *red-shift* evidente da banda mais à esquerda; mas parece existir uma banda sobreposta a esta na zona dos 300 nm. Desta forma, parece existir algum grau de conjugação neste composto, embora não seja ainda possível caracterizar detalhadamente a estrutura electrónica desta molécula. Já no caso do 2,6-DPN, toda a banda de absorção sofre um desvio batocrómico e pode afirmar-se com mais certeza que existe uma conjugação mais significativa ao longo do sistema π .

Na figura 4.14 mostra-se a comparação entre o 2,6-DPN e os seus isómeros 1-BPN e 2-BPN. Neste caso, o 1-BPN é o composto que, em princípio, apresentará menos conjugação e pode servir como referência não-conjugativa. Em relação a este composto, tanto o 2,6-DPN como o 2-BPN apresentam desvios batocrómicos consideráveis, o que é consistente com o facto de na posição 2 do naftaleno os substituintes poderem estar mais próximos da planaridade. A comparação entre o 2,6-DPN e o 2-BPN é inconclusiva acerca de qual dos dois apresentará conjugação mais significativa. No entanto, e tendo em conta a estabilização entálpica observada na molécula do 2-BPN em relação ao 1-BPN ($\Delta H \approx 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),^[4,8] podemos inferir que a magnitude da estabilização provocada por efeitos de conjugação no 2,6-DPN será de grandeza semelhante.

A figura 4.15 mostra a comparação entre os espectros de alguns compostos que se relacionam segundo uma perspectiva de espaçador “*spacer*”. Neste sentido, a analogia entre os compostos em questão reside no facto de poderem todos ser vistos como uma unidade central, o “*spacer*”, substituída por dois grupos fenilo que poderão interagir via sistema π conjugado. É interessante observar o desvio batocrómico que ocorre do *para*-terfenilo para o *para*-quaterfenilo, ou seja, quando o “*spacer*” passa de benzeno a bifenilo, sugerindo um aumento da conjugação com o aumento do tamanho do sistema aromático, em linha com o que já foi reportado na literatura para esta série de compostos.^[4,14]

A análise dos espectros dos outros compostos, sugere que existe, em relação ao *para*-terfenilo e *para*-quaterfenilo, um *red-shift* das transições electrónicas associadas aos anéis fenilo, podendo este facto estar relacionado com o grau de conjugação. Fica a questão se será possível correlacionar a magnitude de um desvio batocrómico neste tipo de sistemas com a estabilização energética por efeitos de conjugação, em relação a uma estrutura de referência devidamente escolhida.

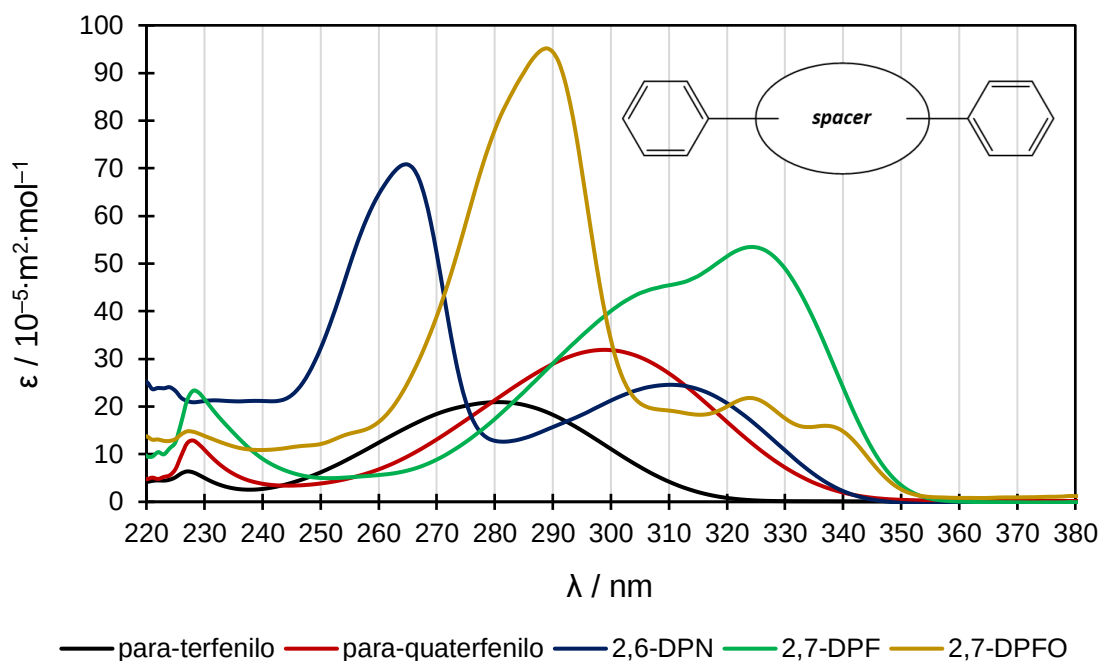
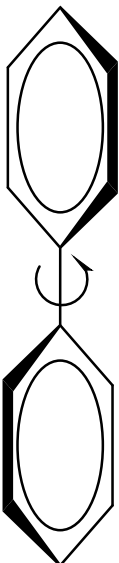


Fig.4.15 - Comparação dos espectros de UV-Vis obtidos para os compostos *para*-terfenilo (preto), *para*-quaterfenilo (vermelho), 2,6-DPN (azul), 2,7-DPF (verde) e 2,7-DPFO (dourado) na zona de absorção mais relevante, em CH₂Cl₂ e a $T = 298$ K.

De forma a complementar a análise da estrutura electrónica dos compostos estudados, foi feita uma análise estrutural de alguns compostos relacionados. Na tabela 4.8 apresentam-se alguns valores para os ângulos diedros formados entre anéis aromáticos em várias moléculas. De relembrar que ângulos diedros de 0 ° significa que os anéis estão totalmente co-planares, o que favorece fenómenos de conjugação π , e ângulos de 90 ° que são totalmente perpendiculares (conjugação inactiva). Para esta análise fez-se uma colecção das estruturas de Raios-X dos compostos apresentados e das geometrias optimizadas por métodos de química computacional. Isto permite a comparação directa entre observações experimentais e previsões teóricas. É necessário ter em conta que será sempre esperada alguma variabilidade, visto que o Raios-X é feito no estado cristalino e os cálculos computacionais são para uma teórica

fase gasosa, pelo que pode haver alguma influência no valor destes ângulos devido à imposição do potencial intermolecular. O *meta*-terfenilo foi escolhido como a referência para fraca conjugação π , sendo que ângulos diedros menores podem relacionar-se com conjugação significativa.

Tabela.4.8 - Comparação dos ângulos diedros fenil-aril na fase sólida (dados obtidos por cristalografia de Raios-X) e na fase gasosa (optimização da geometria através de cálculos computacionais usando o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) – QC) em alguns compostos relevantes.

	Composto	Ângulo diedro / °	
		Raios-X	QC
	<i>meta</i> -terfenilo	35 ^[4.15]	42
	2-PhN	8 ^a	41
	2-PhN_subs ^b	22 ^[4.16]	n.a.
	1,4-DPN	55 ^[4.8]	61
	1-BPN ^c	57; 28 (Ph-Ph) ^[4.8]	60; 40 (Ph-Ph)
	2,6-DPN	27 ^a	40
	2,7-DPN	n.a.	40
	2,7-DPN_subs ^b	40 ^[4.17]	n.a.
	2-Fenilantraceno	7 ^[4.18]	n.a.
	2,7-DPF	27	40
	2,7-DPFO	34	41
	1,8-DPN	68 ^[4.8]	55
	1-BN	69	71
	1,8-DNN	71	84 (<i>syn</i>), 66 (<i>anti</i>)

^a A estrutura de Raios-X para estes compostos não foi obtida com uma resolução adequada para publicação; estes dados estruturais devem ser considerados apenas como uma aproximação. ^b Neste caso, as estruturas de Raios-X são para derivados do 2-PhN e do 2,7-DPN com substituintes. ^c Para este composto são apresentados os valores para dois ângulos diedros, o relativo à ligação fenilnaftalenos e o relativo à ligação fenil-fenil (Ph-Ph).

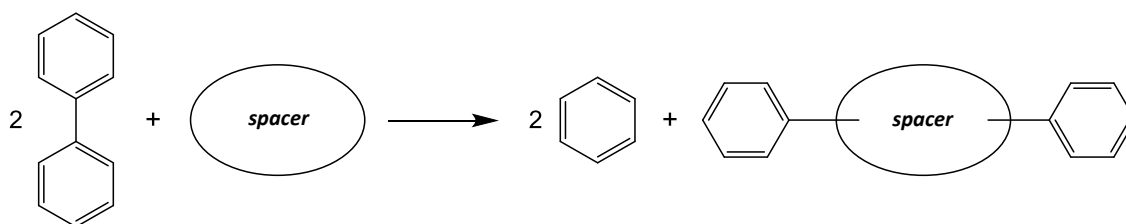
A análise dos ângulos diedros apresentados na tabela 4.8 revela três tendências importantes:

- a) moléculas onde se esperam efeitos de conjugação mais intensos (maioritariamente compostos com substituintes nas posições 2) apresentam estruturas mais co-planares;
- b) naftalenos com substituintes adjacentes em posição *peri* (1,8-) apresentam estruturas mais perpendiculares;
- c) os cálculos teóricos não prevêem ângulos diedros tão baixos como os observados por Raios-X nas moléculas onde é esperada uma conjugação π mais extensa; por exemplo, não distinguem entre o *meta*-terfenilo e o 2,6-DPN.

Estes resultados trazem consistência a algumas das observações feitas ao longo deste capítulo no que respeita os estudos das transições de fase e de UV-Vis. Realça-se o caso do 2,6-DPN, onde vários estudos diferentes estão de acordo com uma geometria aproximadamente plana, que por sua vez promove uma conjugação electrónica significativa com manifestações no espectro de UV-Vis. Uma vez que não foi possível obter uma estrutura de Raios-X para o 2,7-DPN, utilizou-se uma referência próxima (um derivado substituído), que está concordante com o teoricamente esperado – o valor fica situado entre o 2,6-DPN e os demais isómeros menos conjugados. No caso do 2-PhN, dada a fraca qualidade da estrutura cristalográfica obtida, optou-se também por apresentar o valor do mesmo ângulo diedro para um composto semelhante. Este ângulo é relativamente pequeno em ambos os casos, suportando a existência de conjugação π . Tal como sucede nos isómeros pouco conjugados, os naftilnaftalenos afastam-se bastante da planaridade, o que pode ser facilmente racionalizado pelo constrangimento estérico brutal que tal provocaria.

Para finalizar, avaliaram-se as possíveis consequências energéticas da conjugação na estabilidade molecular dos compostos estudados. Para isso, calcularam-se as entalpias de reacção padrão em fase gasosa, $\Delta_r H_m^0(g)$, a $T = 298.15$ K, para a reacção de “*spacer*” apresentada na tabela 4.9. Trata-se de uma reacção homodésmica que permite efectivamente quantificar a interacção entre os dois substituintes fenilo laterais através da estrutura central denominada de “*spacer*”. À partida, quanto mais exotérmica for esta reacção, mais extensa será a conjugação na molécula de “*spacer*” di-substituído e mais estabilizadora a interacção entre os dois substituintes via estrutura central. Com excepção dos resultados computacionais para o 2,6-DPN e 2,7-DPN, os valores de $\Delta_r H_m^0(g)$ apresentados na tabela 4.9 foram retirados da literatura.^[4.13, 4.15]

Tabela.4.9 - Entalpias de reacção padrão em fase gasosa, $\Delta_r H_m^0(g)$, a $T = 298.15$ K, determinadas experimentalmente e através de cálculos de química computacional usando o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) – QC, para a reacção de “spacer”, considerando vários tipos de “espaçadores”. Resultados adaptados das referências [4.13] e [4.15].



“Spacer”	$\Delta_r H_m^0(g) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	experimental	QC
2,7-fluoreno	n.a.	–0,1
2,7-fluorenona	$-5,6 \pm 5,9^a$	0,7
1,4-naftaleno	$6,4 \pm 5,1$	n.a.
2,6-naftaleno	$-17,7 \pm 5,4$	$-0,9^b$
2,7-naftaleno	n.a.	$-0,5^b$
9,10-antraceno	$7,6 \pm 6,4$	n.a.
1,4-benzeno	$3,3 \pm 4,3$	n.a.
1,4-bifenilo	$-7,3 \pm 5,7$	n.a.
para-terfenilo	$-37,3 \pm 8,5$	n.a.
para-quaterfenilo	$-50,5 \pm 9,5$	n.a.

^a Resultado preliminar (necessita confirmação). ^b Resultados obtidos neste trabalho.

É interessante verificar como os resultados de energética molecular seguem a ideia que se tem vindo a formar ao longo desta discussão. De facto, observa-se uma estabilização entálpica significativa em todos os casos onde se antecipa a existência de conjugação electrónica extensa (moléculas mais planas e com desvios batocrómicos). Adicionalmente, a magnitude desta estabilização parece ter alguma correlação com o tamanho do sistema. Na situação oposta, onde os anéis adoptam uma estrutura mais perpendicular, o valor de $\Delta_r H_m^0(g)$ torna-se positivo, indicando uma ligeira instabilização relativamente à referência bifenilo. Outra observação curiosa é a atermicidade “teimosa”, $\Delta_r H_m^0(g) \approx 0$, prevista pelos resultados teóricos, em claro desacordo com os resultados experimentais.

Pode avançar-se que o nível de teoria utilizado nos cálculos, M06-2X, não consegue descrever adequadamente efeitos de conjugação entre grupos aromáticos. Seria interessante verificar se esta tendência se mantém quando se utilizam métodos computacionais mais rigorosos.

4.4. Efeitos de estabilização por sistemas π - π paralelos

A estabilização de moléculas e materiais por interacções π - π não são novidade, mas estas ocorrem, por norma, entre sistemas perpendiculares uns aos outros, num empacotamento coloquialmente designado como “em forma de T”.^[4.19, 4.20] No entanto, embora este empacotamento seja geralmente o mais favorável para estes sistemas, é sabido que sistemas π empacotados paralelamente também providenciam estabilidade, sendo que a estrutura mais favorecida depende de vários factores, como por exemplo tamanho e geometria das moléculas e a presença de substituintes.^[4.19, 4.20] Na molécula do 1,8-DNN, por imposição do naftaleno central, os dois substituintes naftil são forçados a estabelecer uma interacção $\pi\cdots\pi$ paralela com uma distância que provavelmente será ligeiramente mais curta do que a correspondente ao mínimo no potencial de interacção.

A existência de tal interacção pode ser facilmente comprovada pela comparação dos espectros de ^1H RMN do 1-BN e 1,8-DNN, como ilustrado na figura 4.16. Alguns prótons dos substituintes naftil na molécula de 1,8-DNN experimentam um deslocamento considerável dos desvios químicos para campos mais fortes (*upfield shift*). Trata-se de um efeito típico neste tipo de interacções entre grupos aromáticos, que se deve ao posicionamento destes prótons numa zona do espaço onde sentem intensamente o efeito de anisotropia magnética produzido pelo anel aromático vizinho.^[4.20] A análise da estrutura cristalográfica do 1,8-DNN obtida neste trabalho indica uma distância de aproximadamente 3.6 Å entre os centroides dos dois anéis de naftaleno em interacção $\pi\cdots\pi$ paralela deslocada. A distância óptima para interacções aromáticas paralelas, ou paralelas deslocadas, situa-se tipicamente no intervalo 3,5 – 4 Å,^[4.19, 4.20] pelo que o valor observado para o 1,8-DNN sugere que esta interacção possa estar numa zona atractiva do respectivo potencial de interacção. No entanto, orientar desta forma os substituintes naftil na molécula de 1,8-DNN pode requerer um sacrifício de outros graus de liberdade, pelo que a resposta à questão se esta interacção estabiliza ou instabiliza a molécula necessitará de uma avaliação rigorosa da energética molecular.

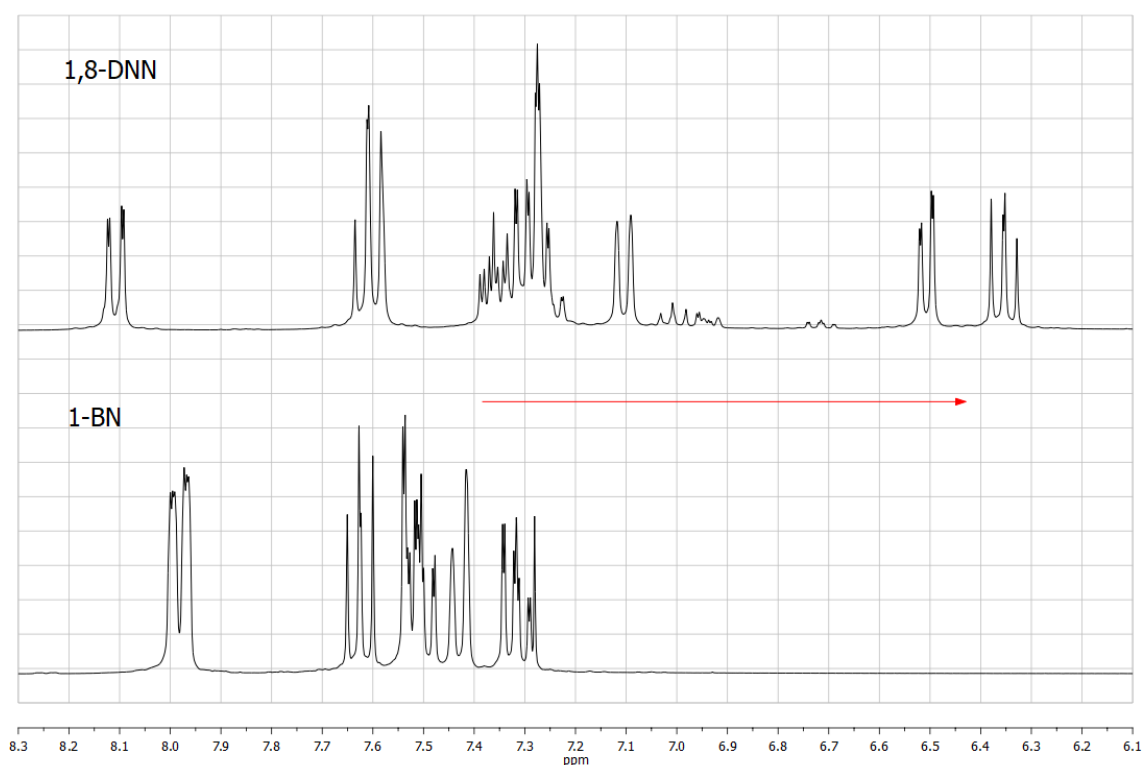


Fig.4.16 - Comparação entre os espectros de RMN de ^1H para o 1-BN e 1,8-DNN em CDCl_3 , zoom na zona dos picos aromáticos, evidenciando o deslocamento para campos altos (*upfield shift*) observado para alguns prótons dos substituintes naftil adjacentes (em posição *peri*-).

De salientar que tanto o 1-BN como o 1,8-DNN são compostos que apresentam simultaneamente diversidade conformacional e polimorfismo. No caso do 1-BN, e tratando-se de uma molécula quiral, foi já reportado na literatura a existência de dois polímeros; o polímero quiral, constituído por apenas um dos enantiómeros, e o polímero racémico, como uma mistura 50:50 dos dois enantiómeros.^[4.21, 4.22] Neste trabalho, com o auxílio da cristalografia de Raios-X e do DSC foi possível verificar que os resultados de sublimação obtidos pelo método de Knudsen/cristal de quartzo dizem respeito ao polímero racémico *C2/c*. A figura 4.17 mostra a estrutura cristalográfica obtida neste trabalho para este polímero. As figuras 4.17 (B) e (C) ilustram uma das interações intermoleculares mais importantes neste polímero, que corresponde a uma interação aromática “em forma de T” entre naftalenos vizinhos.

O caso do 1,8-DNN é um pouco mais complicado. Este composto apresenta a possibilidade de equilíbrio conformacional *syn* $\leftrightarrow$ *anti*. Os resultados de RMN sugerem que, em solução de CDCl_3 , o conformero *anti* é maioritário, numa fracção molar *syn:anti* de aproximadamente 1:6, como ilustrado no espectro da figura 4.18. A prevalência do conformero *anti* foi também observada na estrutura cristalográfica reportada na

literatura,^[4.23] onde os autores obtiveram um polimorfo unicamente constituído por este conformero.

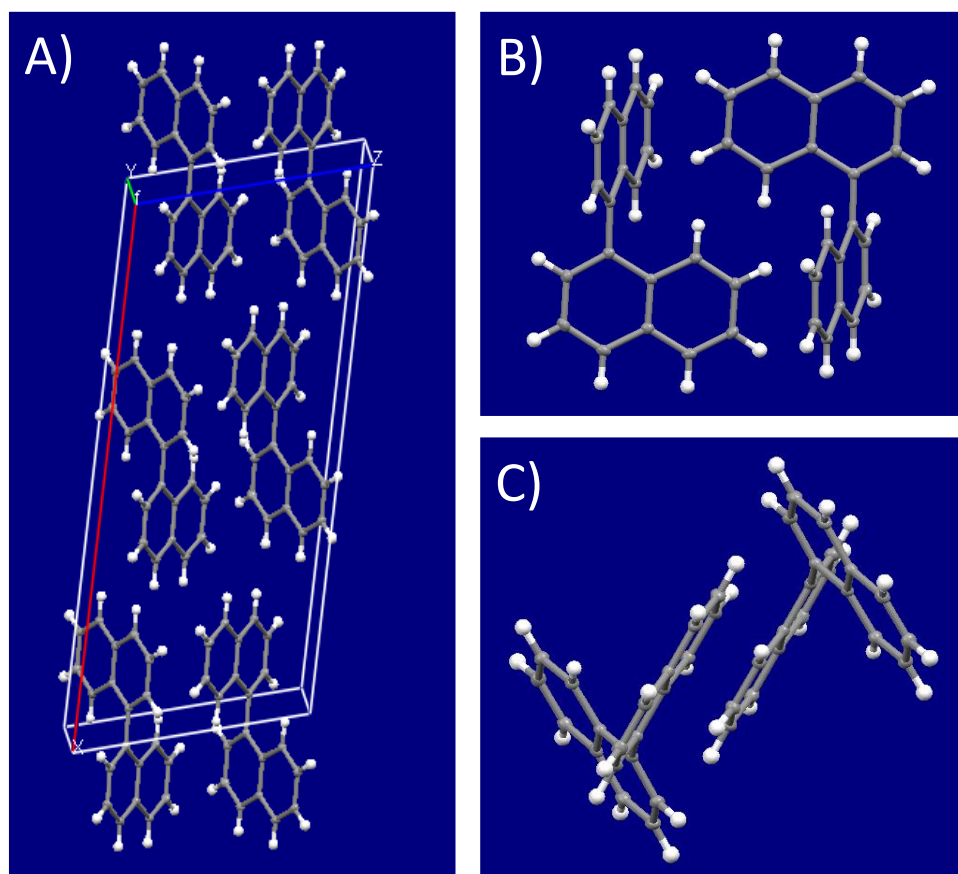


Fig.4.17 - Perspectivas da estrutura cristalográfica do 1-BN que evidenciam a presença do polimorfo racémico no grupo espacial $C2/c$ e a estrutura molecular adoptada na fase sólida: A) unidade de célula; B) e C) ênfase no tipo de interação intermolecular entre duas moléculas de 1,1'-binaftilil ao longo do eixo cristalino z .

O estudo do 1,8-DNN acabou por tomar muito do tempo de operação deste projecto devido ao seu comportamento, em muitos casos, bizarro. No processo de síntese deste composto houve já indicações para a coexistência dos dois conformeros e eventuais polimorfos, circunstâncias que dificultaram a caracterização e estudo das amostras obtidas. À partida, com base na estrutura molecular do 1,8-DNN e na literatura,^[4.23] será de esperar uma interconversão lenta entre os dois estereoisómeros, devido a grandes barreiras energéticas entre os dois. Na prática, a variabilidade no aspecto das amostras sólidas de 1,8-DNN obtidas sugere cristais com rácios *syn:anti* distintos. No processo de purificação por sublimação a baixas pressões foi possível distinguir visualmente duas estruturas cristalinas, com diferente coloração e estrutura: cristais pequenos e incolores e cristais com um tom ligeiramente amarelo e em forma de agulhas. À medida que se repetiram as sublimações, a amostra purificada foi-se tornando mais incolor e granulada.

O resultado mais interessante, porém, foi quando se tentaram obter cristais por evaporação lenta do solvente. Deste processo resultaram dois tipos de estruturas macroscopicamente distintas. Uma amostra destes cristais foi enviada para análise por cristalografia de Raios-X de cristal único.

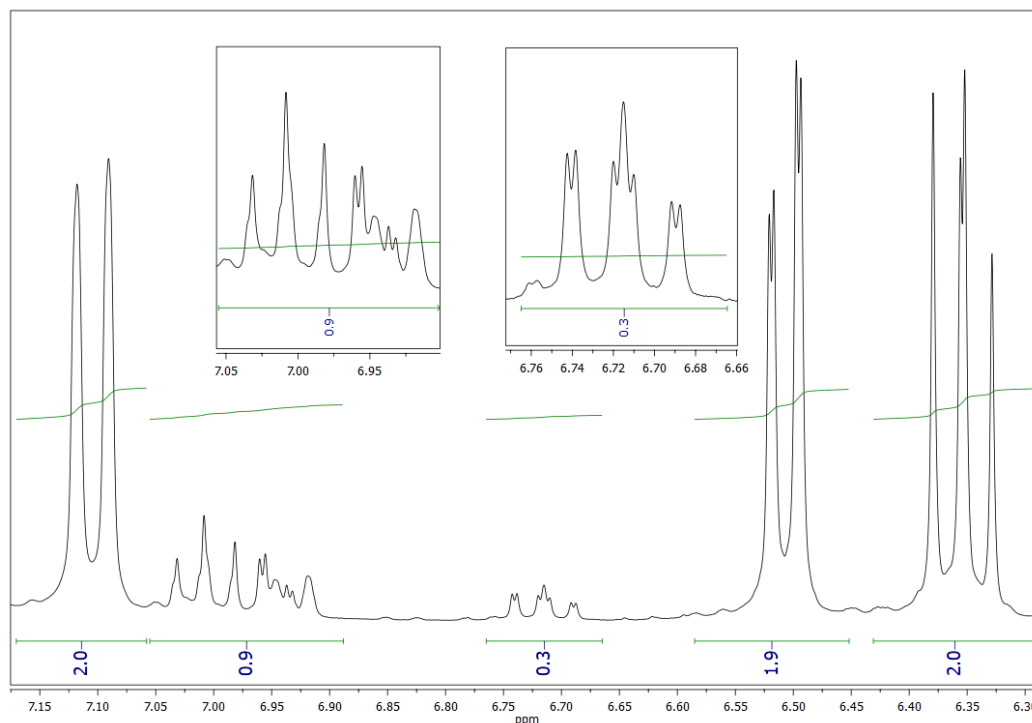


Fig.4.18 - Espectro de RMN de ^1H do composto 1,8-DNN em CDCl_3 , zoom na zona dos picos aromáticos, evidenciando o equilíbrio conformacional *syn* $\leftrightarrow$ *anti* em solução.

Os resultados da cristalografia de Raios-X foram bastante surpreendentes, já que os cristais obtidos revelam a presença de um polimorfo peculiar e diferente do obtido anteriormente por outros investigadores.^[4.23] Como ilustrado nas figuras 4.19 e 4.20, este polimorfo consiste numa mistura dos dois confórmeros numa proporção *syn:anti* de aproximadamente 80:20. Além disso, este polimorfo revela alguma desordem, associada apenas a um dos substituintes naftil. Esta desordem resulta do facto de uma posição específica da estrutura cristalina poder ser ocupada por qualquer um destes dois confórmeros. Deste modo, a estrutura observada experimentalmente é a média resultante da sobreposição destas duas possibilidades

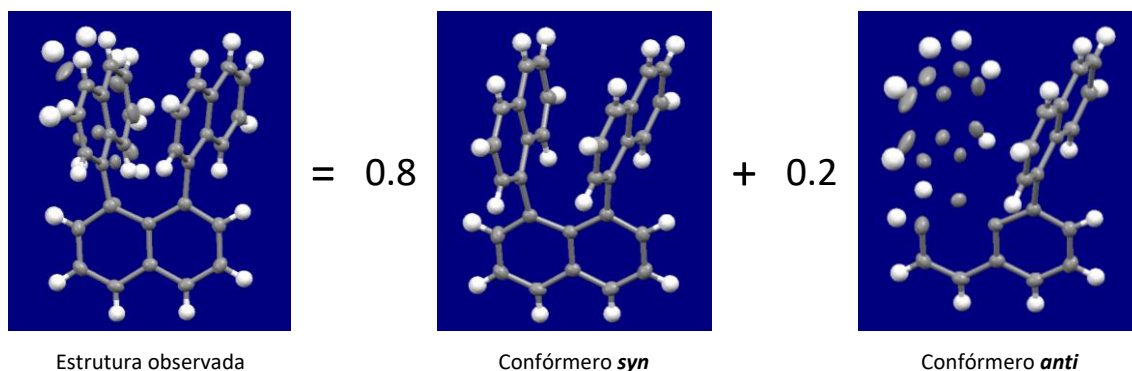


Fig.4.19 - Estrutura molecular do 1,8-DNN, obtida por cristalografia de Raios-X, evidenciando a desordem cristalina associada a um dos grupos naftilo no polimorfo *P21/c*. A estrutura observada traduz a média das estruturas dos conformeros *syn* e *anti* numa proporção aproximada de 80:20, respectivamente.

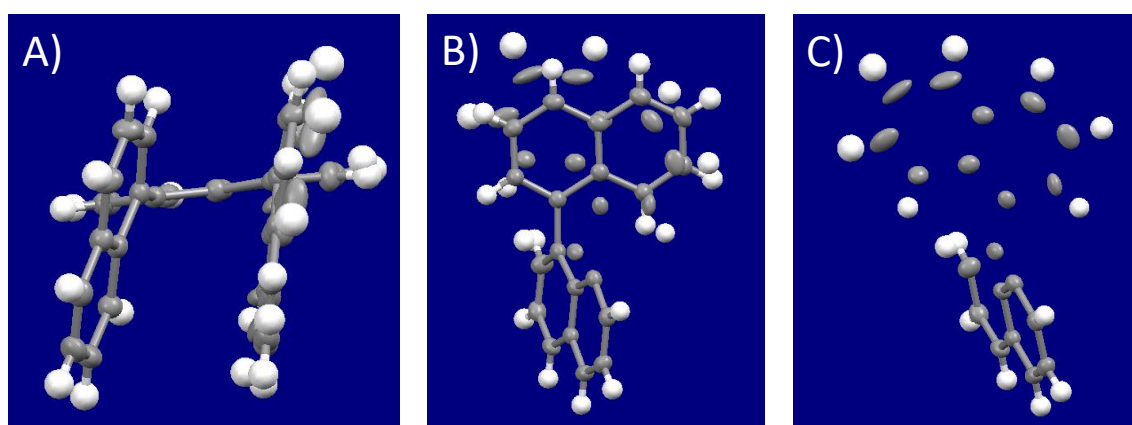


Fig.4.20 - Figuras ilustrativas da desordem num dos grupos naftilo na estrutura cristalina do 1,8-DNN: A) estrutura média vista de cima; B) estrutura média vista de lado e com o grupo naftilo adjacente oculto; C) realce à estrutura do conformero *anti*, minoritário, ocultando o grupo naftilo adjacente e os átomos do grupo naftilo respeitantes ao conformero *syn*.

Os estudos de DSC do 1-BN e do 1,8-DNN foram realizados a partir da mesma amostra utilizada para obter as estruturas cristalográficas. A figura 4.21 mostra o termograma típico, iniciado a partir da amostra directamente proveniente do frasco, obtido para estas amostras. Ambos os termogramas revelam claramente uma zona convoluta antes do pico de fusão, indicando a existência de fenómenos que antecedem a fusão. No 1-BN, o fenómeno que precede a fusão não ocorre com as experiências posteriores com a mesma amostra e deriva de ser a primeira fusão da amostra de 1-BN; este evento ocorreu sempre que um novo cadinho foi utilizado. Numa experiência em particular (ver tabela 3.12, capítulo 3 - secção 3.3.3) foi possível “mover” o pico de fusão para onde ocorre este fenómeno, mas não foi possível replicar novamente esta experiência.

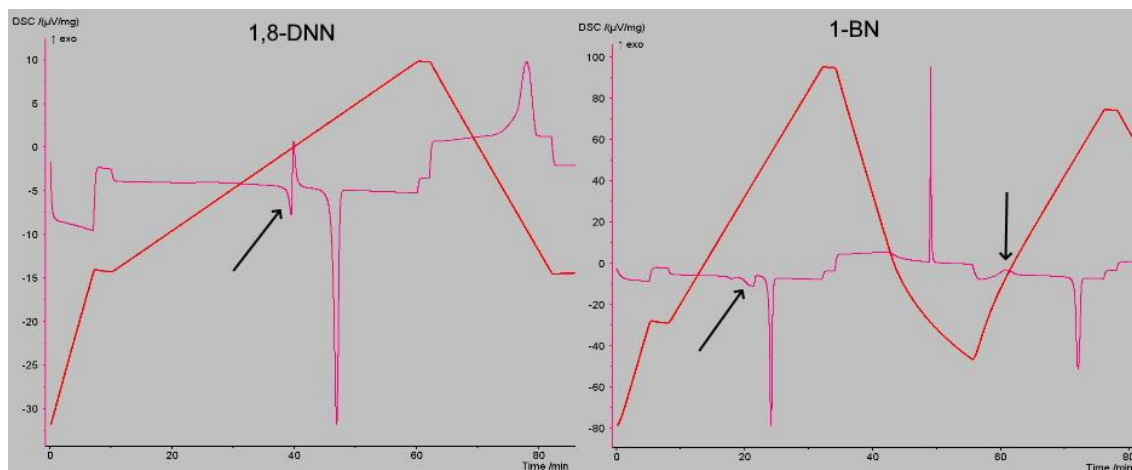


Fig.4.21 - Excerto de termogramas do 1,8-DNN (esquerda) e do 1-BN (direita), obtidos por DSC, com realce para sinais calorimétricos associados a transições de fase que envolvem polimorfismo. A escala da temperatura no gráfico foi omitida por clareza.

Uma vez que a amostra inicial consiste no polimorfo racémico, os picos que antecedem a fusão representam provavelmente uma transição de fase sólido-sólido para outro polimorfo, possivelmente o polimorfo quiral, de acordo com o reportado anteriormente por outros investigadores.^[4.21] Uma vez que esta transição não se repete nas experiências subsequentes com a mesma amostra, mas o pico da fusão é reprodutível, o composto 1-BN cristaliza provavelmente neste polimorfo quiral. O principal pico de fusão representa assim a transição de fase 1-BN (cr, polimorfo quiral) → 1-BN (l). Na realidade, o pico pré-fusão da amostra inicial aparenta ser uma sobreposição de um processo endotérmico seguido de um exotérmico. O que poderá estar a acontecer é o primeiro pico endotérmico ser de facto a fusão, ou uma pré-fusão, do polimorfo racémico (mais instável nestas condições). Seguidamente, e gozando de um estado menos viscoso, a amostra poderá cristalizar ou reorganizar-se na forma cristalina correspondente ao polimorfo quiral; polimorfo esse que funde como uma substância pura a uma temperatura ligeiramente superior.

No caso do 1,8-DNN sabe-se que o primeiro varrimento no DSC corresponde ao polimorfo *P21/c* (mistura *syn:anti*). A combinação bem definida de um pico endotérmico seguido de um exotérmico antes do pico de fusão principal sugere um processo parecido ao observado no 1-BN. Este pico combinado representa provavelmente uma primeira fusão do polimorfo *P21/c*, que adquire, nestas condições, mobilidade e energia suficiente para se auto-converter no polimorfo totalmente *anti* (estrutura reportada em [4.23]); este que cristaliza imediatamente para depois fundir com um ligeiro aumento da temperatura. Neste sentido, o pico de fusão principal diz respeito à transição de fase: 1,8-DNN (cr, polimorfo *anti*) → 1,8-DNN (l).

Por fim, estimou-se a magnitude da interacção $\pi\cdots\pi$ intramolecular no 1,8-DNN por métodos de química computacional, usando o funcional M06-2X com a base de funções 6-31+G(d,p). Este funcional foi reportado como adequado para descrever interacções que envolvem forças de natureza dispersiva.^[4,24] Primeiramente, os cálculos indicaram que o conformero *anti* é entalpicamente mais estável em fase gasosa, com um $\Delta_r H_m^0(\text{syn} \rightarrow \text{anti}) = -3,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a $T = 298.15 \text{ K}$. A magnitude da interacção $\pi\cdots\pi$ foi estimada usando a reacção homodésmica representada na figura 4.22. Como suportado pelos espectros de UV-Vis obtidos para o 1-BN e o 1,8-DNN e pelos elevados ângulos diedros naftilnaftaleno observados, não são de esperar diferenças energéticas significativas com origem em fenómenos de conjugação electrónica. Assim, espera-se que o valor de $\Delta_r H_m^0(\text{g})$ para esta reacção seja dominado pela interacção $\pi\cdots\pi$ na molécula de 1,8-DNN. Considerando o conformero *anti*, o valor de $\Delta_r H_m^0(\text{g})$ calculado para esta reacção, a $T = 298.15 \text{ K}$, é de $0,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou seja, trata-se de um processo praticamente atómico.

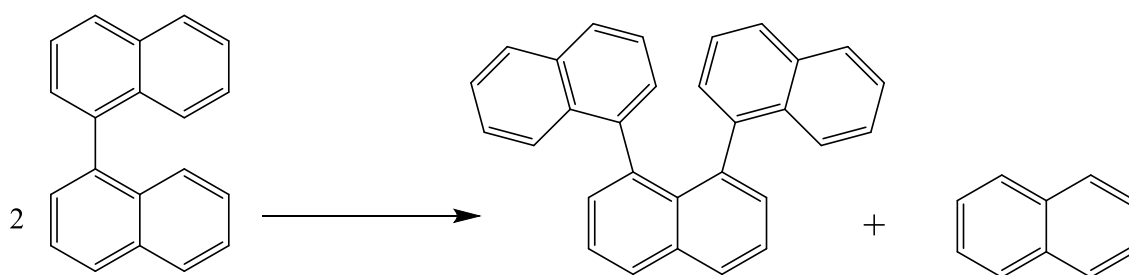


Fig.4.22 - Reacção homodésmica usada para avaliar a magnitude da interacção $\pi\cdots\pi$ entre os dois substituintes naftilo no 1,8-DNN em fase gasosa.

No entanto, foi observada uma discrepância interessante entre as geometrias do 1,8-DNN obtidas por Raios-X e optimizadas computacionalmente. Contrariamente ao previsto teoricamente para ambos os conformeros, os substituintes naftil não estão completamente desfasados. A figura 4.23 evidencia esta diferença. Estas imagens ilustram bem a tendência que os cálculos computacionais têm para afastar os anéis naftilo interactuantes, enquanto na estrutura cristalográfica os anéis parecem ajustar-se de forma a optimizar uma interacção $\pi\cdots\pi$ intramolecular. Este resultado pode indicar que os cálculos computacionais estão a subestimar a interacção $\pi\cdots\pi$, tendência já observada anteriormente em compostos análogos.^[4,8, 4.25] Neste sentido, será muito interessante determinar experimentalmente o valor de $\Delta_r H_m^0(\text{g})$ para esta reacção, de modo a verificar a fiabilidade da previsão teórica e a quantificar adequadamente a magnitude desta interacção aromática entre dois naftalenos.

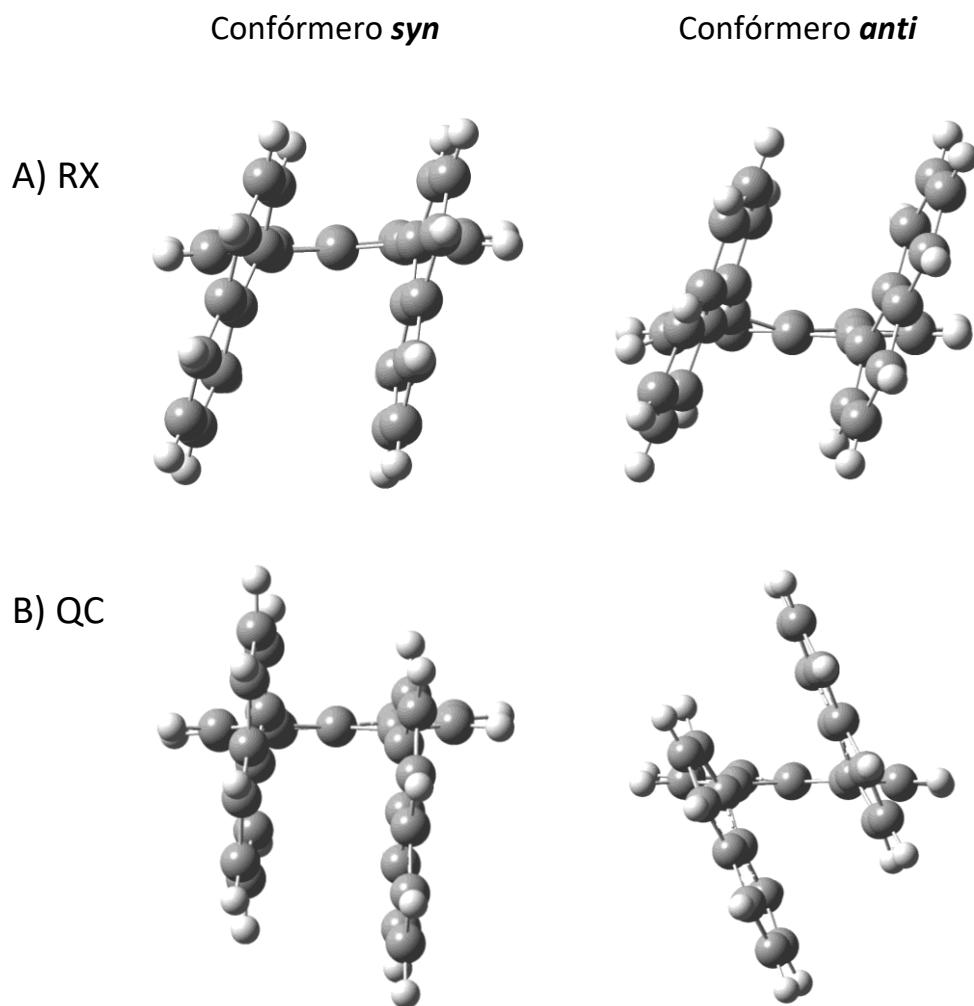


Fig.4.23 - Comparação entre as geometrias moleculares dos confórmeros *syn* e *anti* do 1,8-DNN, obtidas por A) cristalografia de Raios-X e B) otimização de geometria utilizando cálculos de química computacional, método M06-2X/6-31+G(d,p).

4.5. Conclusões e perspectivas futuras

Os objectivos mais concretos e terrenos do trabalho provaram ser bastante desafiantes tanto em termos de execução como em termos conceptuais – a utilização de uma gama tão alargada de técnicas derivada da autonomia que foi dada requereu bastante dedicação e tempo.

Não foi possível dedicar trabalho suficiente para ter dados de combustão em mini-bomba como tinha sido idealizado, é uma técnica cujos resultados certamente teriam enriquecido este trabalho e que ficarão como objectivos para o futuro. Foi possível obter com sucesso resultados com elevada precisão e confiança para todos os compostos de modo a poder tirar relações científicas a partir dos mesmos. O uso de compostos-modelo de pequenas dimensões foi uma mais valia do ponto de vista da execução experimental das análises.

Os objectivos mais fundamentais e exploratórios deste trabalho foram satisfatoriamente atingidos, com resultados a corroborarem as suspeitas que levaram à escolha destes compostos em particular.

Os fenómenos de conjugação electrónica de sistemas π gerou conclusões bastante inequívocas, e deixam várias ideias para explorar futuramente, nomeadamente o estudo da aplicabilidade em escalas maiores, tanto no tamanho da cadeia conjugada como no tipo de sistema conjugado que dá o “corpo” à molécula.

Em particular, o composto 2,6-difenilnaftaleno indicou possuir maior conjugação do seu sistema π conjugado, assim como uma estabilização anormal no estado líquido.

Os fenómenos das interações π - π provaram ser muito mais complexos de estudar, ainda que visualmente houvesse indicadores positivos, foi necessário recorrer a técnicas menos acessíveis para conseguir ter boas indicações de que o fenómeno procurado era o responsável, parcial ou total pelo que se observava. Explorar compostos isómeros ou simplesmente de maiores dimensões poderá elucidar um pouco melhor acerca desta temática.

De uma forma geral, os cálculos computacionais foram uma ferramenta que serviu muito mais como um indicador da divergência ao comportamento tradicional e espectável, do que como ferramenta de previsão de resultados.

4.6. Referências

- [4.1] McCullough, J. P.; Finke, H. L.; Messerly, J. F.; Kincheloe, T. C.; Waddington, G. J Phys Chem 61 (1957) 1105-1116.
- [4.2] Levine, I. N. Physical Chemistry, 5th edition, McGraw-Hill, 2002.
- [4.3] Chickos, J. S.; Hesse, D. G.; Liebman, J. F. Struct Chem 4 (1993) 261-269.
- [4.4] Acree, Jr., W.; Chickos, J. S. J Phys Chem Ref Data 39 (2010) 043101-1-942.
- [4.5] <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed on 05/2021).
- [4.6] Dorofeeva, O. V. USSR Academy of Sciences, Preprint No.1-263 (in Russian – original work), Moscow, 1989.
- [4.7] Roux, M. V.; Temprado, M.; Chickos, J. S.; Nagano, Y. J Phys Chem Ref Data 37 (2008) 1855-1996.
- [4.8] Lima, C. F. R. A. C.; Rocha, M. A. A.; Schröder, B.; Gomes, L. R.; Low, J. N.; Santos, L. M. N. B. F. J Phys Chem B 116 (2012) 3557-3570.
- [4.9] Mayer, J. E.; Brunauer, S.; Mayer, M. G. J Am Chem Soc 55 (1933) 37-53.
- [4.10] Pinal, R. Org Biomol Chem 2 (2004) 2692-2699.
- [4.11] Lima, C. F. R. A. C.; Costa, J. C. S.; Galvão, T. L. P.; Tavares, H. R.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. Phys Chem Chem Phys 16 (2014) 14761-14770.
- [4.12] Ribeiro, C. M. C. F. MSc Thesis, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2012.
- [4.13] Dias, N. A. S. BSc Project Report, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2021.
- [4.14] Willnauer, C.; Birkenheuer, U. J Chem Phys 120 (2004) 11910-11918.
- [4.15] Lima, L. M. S. S. PhD Thesis, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2009.
- [4.16] Zhang, H.; Yu, Y.; Huang, S.; Huang, X. Adv Synth Catal 361 (2019) 1576-1581.
- [4.17] Ambre, R.; Yang, H.; Chen, W.-C.; Yap, G. P. A.; Jurca, T.; Ong, T.-G. Eur J Inorg Chem (2019) 3511-3517.
- [4.18] van de Wouw, H. L.; Lee, J. Y.; Siegler, M. A.; Klausen, R. S. Org Biomol Chem 14 (2016) 3256-3263.
- [4.19] Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. J Chem Soc Perkin Trans 2 (2001) 651-669.
- [4.20] Lima, C. F. R. A. C. PhD Thesis, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2011.
- [4.21] Sainz-Díaz, C. I.; Martín-Islán, A. P.; Cartwright, J. H. E. J Phys Chem B 109 (2005) 18758-18764.

- [4.22] Roszak, K.; Katrusiak, A. *Phys Chem Chem Phys* 20 (2018) 5305-5311.
- [4.23] Pieters, G.; Terrasson, V.; Gaucher, A.; Prim, D.; Marrot, J. *Eur J Org Chem* (2010) 5800-5806.
- [4.24] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theo Chem Acc* 120 (2008) 215-241.
- [4.25] Lima, C. F. R. A. C.; Rocha, M. A. A.; Gomes, L. R.; Low, J. N.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. *Chem Eur J* 18 (2012) 8934-8943.