

## OBTENÇÃO E ESTUDO DA RELAXAÇÃO DAS FORMAS METAESTÁVEIS DO SULFETO E DO SELENETO DE o-NITRODIFENILA

K.K.Sakane

Departamento de Física e Química - Universidade do Vale do Paraíba - 12245-720 - São José dos Campos - SP

D. Bassi

Departamento de Física - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - 12228-900 - São José dos Campos - SP

Recebido em 27/3/93; cópia revisada em 25/8/93

This work reports the preparation and the study of relaxation of the metastable ( $\beta$ ) form of o-nitrodiphenyl sulfide and selenide. The metastable form of each compound was obtained by seeding methods and characterized by their melting points. Relaxation time for the conversion of metastable to stable form was studied as a function of the heating temperature of the mother melted form before seeding it with the metastable species ( $\beta$ ).

Keywords: polymorphism; o-nitrodiphenyl sulfide and selenide; stability of polymorphs.

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho consiste na obtenção e no estudo do tempo de relaxação das formas metaestáveis do sulfeto e do seleneto de o-nitrodifenila com variação da temperatura de aquecimento antes da indução. Esta investigação é parte de um trabalho mais amplo de aplicação da espectroscopia do infra-vermelho no estudo do polimorfismo de algumas substâncias orgânicas polimórficas.

O aquecimento do sulfeto  $\alpha$  fundido acima de 220 °C e do seleneto  $\alpha$  fundido acima de 170 °C é uma condição necessária para obter formas metaestáveis com um tempo de relaxação de até 30 dias.

## PARTE EXPERIMENTAL

O sulfeto de o-nitrodifenila,  $C_9H_{12}NO_2S$ , foi preparado segundo a síntese descrita por Cullinane e Davies<sup>1</sup>. O seleneto de o-nitrodifenila,  $C_9H_{12}NO_2Se$ , foi obtido pelo método descrito por Comasseto e outros.<sup>2</sup> Os pontos de fusão são respectivamente 81,5 e 91,0 °C.

A forma metaestável,  $\beta$ , do sulfeto de o-nitrodifenila foi obtida a partir da forma  $\alpha$  do mesmo composto por indução com pequenos cristais de seleneto de o-nitrodifenila. Um processo semelhante foi usado na obtenção da forma metaestável do seleneto de o-nitrodifenila. A indução foi feita a partir de pequenos cristais de sulfeto de o-nitrodifenila.

A forma  $\beta$  do sulfeto de o-nitrodifenila possui ponto de fusão igual a 73,5 °C e a do seleneto análogo igual a 81,0 °C.

A forma  $\alpha$  do sulfeto possui estrutura cristalina monoclinica. Espera-se que a forma  $\beta$  do seleneto de o-nitrodifenila tenha também esta mesma estrutura<sup>3</sup>.

Os compostos sulfeto de o-nitrodifenila e seleneto análogo apresentam a fórmula estrutural da Fig.1.

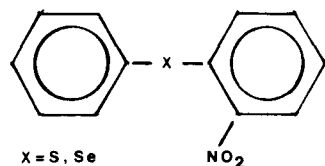


Figura 1. Fórmula estrutural do sulfeto e do seleneto de o-nitrodifenila.

1. Obtenção das formas metaestáveis,  $\beta$ , do sulfeto e do seleneto de o-nitrodifenila.

Na preparação inicial da forma  $\beta$  foi utilizado microscópio equipado com placa de aquecimento Kofler para medida do ponto de fusão. Este método permite trabalhar com quantidades pequenas da substância, que, na indução, fornece melhores resultados<sup>4,5</sup>. Além disso, permite acompanhar o crescimento do cristal na forma  $\beta$ .

Uma pequena quantidade de sulfeto  $\alpha$ , aproximadamente 150 mg, foi colocada numa lâmina sem lamínula sobre a placa de aquecimento Kofler, conforme a Fig.2. A amostra foi aquecida até a temperatura de 230 °C e resfriada naturalmente.

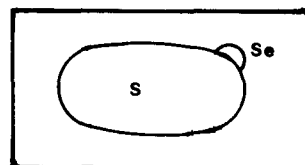


Figura 2. Indução do sulfeto ( $\beta$ ) de o-nitrodifenila.

A substância mantém-se superfundida à temperatura ambiente pois a nucleação é muito lenta. O aquecimento de 230 °C é suficiente para a destruição dos núcleos  $\alpha$  de cristalização.

Uma pequena quantidade de cristais de forma  $\alpha$  do seleneto de o-nitrodifenila, aproximadamente 10 mg, foi colocada na extremidade do sulfeto superfundido (Fig.2), à temperatura de 70,0 °C. Observou-se a conversão do sulfeto para a forma  $\beta$ . Esta foi cuidadosamente separada do seleneto  $\alpha$  servindo de semente para próximas induções do sulfeto  $\beta$  (item 3).

A forma  $\beta$  do seleneto de o-nitrodifenila foi preparada usando método semelhante, sendo usada, como indutor, a forma  $\alpha$  do sulfeto de o-nitrodifenila. O seleneto  $\alpha$  foi aquecido até a temperatura de 170 °C. O indutor foi adicionado ao induzido, quando este se encontrava superfundido à temperatura de 80,0 °C.

A Fig.3 mostra o esquema de indução das formas  $\beta$  do sulfeto e do seleneto de o-nitrodifenila.

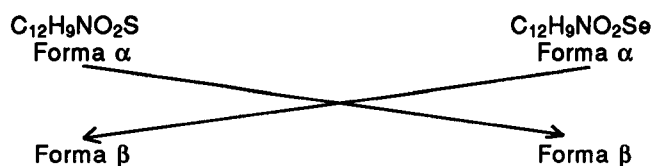


Figura 3. Esquema de indução das formas  $\beta$  do sulfeto e do seleneto de o-nitrodifenila.

## 2. Identificação da forma metaestável ( $\beta$ )

A identificação da forma metaestável  $\beta$  é feita através do ponto de fusão que é de 73,5 °C para o sulfeto de o-nitrodifenila e 81,0 °C para o seleneto análogo. Se no aquecimento uma pequena região da amostra funde à temperatura de fusão da forma  $\beta$  e se ressolidifica com o aumento da temperatura, voltando a fundir no ponto de fusão da forma  $\alpha$ , a amostra era uma mistura das formas  $\alpha$  e  $\beta$ .

Se durante o aquecimento, quase toda a amostra funde à temperatura de fusão de  $\beta$  e ainda nesta temperatura, observa-se a ressolidificação a partir de pontos isolados, seguida pela fusão total e uniforme à temperatura de fusão de  $\alpha$ , a amostra era de forma  $\beta$  com núcleos de  $\alpha$  que foram ativados com o aquecimento. Isto foi o que mais se observou durante este trabalho.

## 3. Análise do tempo de relaxação da forma metaestável ( $\beta$ )

Experiências foram feitas para determinar as condições de estabilidade da forma metaestável e como resultado obter o tempo de relaxação.

A Tabela I mostra a influência da temperatura de aquecimento do fundido  $\alpha$  na estabilidade da forma  $\beta$  dos compostos em estudo. Nestas experiências, foram utilizados como indutores pequenos cristais da forma  $\beta$  das respectivas substâncias que haviam sido obtidos conforme o ítem 1. A temperatura na qual é adicionado o indutor não é tão crítica, desde que sejam observados os limites da Tabela II.

Tabela I. Tempo de relaxação da forma  $\beta$ .

### 1) Sulfeto de o-nitrodifenila

Aquecimento da forma $\alpha$ (°C)	Resultado	Tempo de Relaxação		
		24 horas	7 dias	30 dias
200	$\alpha$			
210	$\beta$	$\alpha$		
220	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
230	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$

### 2) Seleneto de o-nitrodifenila

Aquecimento da forma $\alpha$ (°C)	Resultado	Tempo de relaxação		
		24 horas	7 dias	30 dias
120	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha$
130	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha$
140	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha$
150	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$
160	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$
170	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
180	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
200	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$

Tabela II. Estabilidade da forma  $\beta$  no aquecimento.

### 1) Sulfeto de o-nitrodifenila

Aquecimento (°C)	Resultado
200	$\beta$
210	$\alpha$
220	$\alpha$

### 2) Seleneto de o-nitrodifenila

Aquecimento (°C)	Resultado
100	$\beta$
110	$\beta$
120	$\alpha$
150	$\alpha$

Observou-se, tanto no sulfeto como no seleneto, que o tempo de relaxação está relacionado com a temperatura de aquecimento do fundido  $\alpha$ .

A Tabela II mostra a temperatura de aquecimento em que a forma  $\beta$  deixa de se ressolidificar na forma  $\beta$ . Os núcleos  $\beta$  são destruídos com o aquecimento, predominando a nucleação de  $\alpha$ , que leva a amostra a solidificar na forma  $\alpha$ .

Para este estudo, várias amostras de forma  $\beta$ , de aproximadamente 100 mg, preparadas nas mesmas condições, foram aquecidas a várias temperaturas. Foram registradas as temperaturas em que as amostras deixaram de se solidificar na forma  $\beta$ .

## DISCUSSÃO

Vários autores<sup>6,7</sup> mencionam as dificuldades de obtenção e manipulação da forma  $\beta$  pura, obtenção essa que depende de vários fatores, entre os quais:

- Tratamento térmico a que a substância foi submetida antes da colocação da semente.
- Tamanho da amostra.

Observou-se durante este trabalho que pequenas quantidades, da ordem de aproximadamente 200 mg, forneceram melhores resultados na obtenção da forma metaestável em termos de maior tempo de relaxação. Além disso, a temperatura de aquecimento do fundido  $\alpha$ , para indução da forma  $\beta$  por semente, foi decisiva para a qualidade desta forma [ Tabela I ].

O aquecimento a 220 °C é necessário para se obter a forma  $\beta$  do sulfeto de o-nitrodifenila, cujo tempo de relaxação é muito menor que o da forma  $\beta$  do seleneto análogo, como mostra a tabela. Para o seleneto, o aquecimento entre 120 e 150 °C foi suficiente para produzir a forma  $\beta$ , que se manteve por alguns dias. Com o aquecimento acima de 150 °C obteve-se a forma  $\beta$  com maior tempo de relaxação. Este processo ocorre como consequência da nucleação da forma  $\alpha$  dentro da amostra  $\beta$ . A nucleação da forma  $\alpha$  ocorre porque esta é termodinamicamente mais estável à temperatura ambiente<sup>8-10</sup>.

Assim, é necessário mencionar a importância dos núcleos de cristalização que são influenciados pelo aquecimento acima do ponto de fusão<sup>11,12</sup>. Quanto maior o aquecimento, menor será o número de núcleos remanescentes. A introdução da semente no superfundido serve de "guia" para solidificação da estrutura que se deseja obter. Antes que ocorra a nucleação de  $\alpha$ , é importante a introdução da  $\beta$ , que irá predominar no processo de nucleação. A relaxação de  $\beta$  para  $\alpha$  ocorre quando os núcleos remanescentes de forma  $\alpha$  provocam transição de fase do sólido  $\beta$  para o sólido  $\alpha$ . Mnyukh e colaboradores<sup>13-15</sup> denominam este processo "nucleação e crescimento de

nova fase" de tal modo que é possível admitir a coexistência, embora temporária, de duas ou mais fases na mesma amostra, predominando, ao longo do tempo, a mais estável. Este modelo explica os resultados da Tabela I. As amostras que eram forma  $\beta$  logo após a indução, transformaram-se em  $\alpha$  decorridos vários dias. Num trabalho dos autores a aparecer brevemente<sup>16</sup>, é descrito um processo de relaxação controlada do sulfeto de o-nitrodifenila, que não se conforma com a descrição de Mnyukh.

Quando uma amostra de aproximadamente 200 mg é aquecida a 200 °C e resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, esta mantém-se superfundida durante muitos dias devido à destruição dos núcleos de cristalização pela alta temperatura. Assim, a temperatura para a semente não é crítica, conseguindo-se induzir até à temperatura ambiente ou acima da temperatura de fusão das duas formas; isto é, se a forma  $\alpha$  foi submetida a forte aquecimento e estando ainda acima do ponto de fusão for colocada em contacto com fundido  $\beta$  que não foi muito aquecido, a indução se processa.

A comparação entre os dois compostos mostrou que a forma  $\beta$  do sulfeto é mais resistente ao efeito de temperatura que a do seleneto análogo [ Tabela II ].

Como o número de núcleos remanescentes, após o aquecimento é decisivo na indução, é de se esperar que o uso do destilado da forma  $\alpha$  dê resultado melhor pois o número de núcleos é mínimo. Por isso, o processo de destilação foi utilizado para obter a forma  $\beta$  mais estável.

## CONCLUSÃO

Tanto no sulfeto de o-nitrodifenila como no seleneto análogo, a forma  $\beta$  preparada após superaquecimento ou destilação serviu de semente para novas induções. Nestas novas induções, a estabilidade da forma  $\beta$  dependia da temperatura de aquecimento do fundido  $\alpha$  e não dependia da temperatura de indução.

O superaquecimento da forma  $\alpha$  acima de 220 °C para o sulfeto e acima de 170 °C para o seleneto é uma condição necessária para destruir os núcleos da forma  $\alpha$  que comprometeriam a indução da forma  $\beta$ , para uma estabilidade de até 30 dias. Como se supõe que no destilado o número de núcleos é muito pequeno, a indução apresenta melhores resultados com o destilado, isto é, o tempo de relaxação é maior.

## AGRADECIMENTOS

Um dos autores, K.K.Sakane, agradece à FAPESP pelo suporte financeiro na forma de Bolsa de Estudos.

Os autores agradecem ao Prof.Dr.M.A.G.Cecchini do ITA pela doação das primeiras amostras de sulfeto e seleneto de o-nitrodifenila e ao Prof.Dr. J.T.B.Ferreira da UFSCAR pela doação de uma amostra de seleneto de o-nitrodifenila usada neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. Cullinane, N.M. e Davies, C.G.; *Rev.Trav.Chim.*, (1936), **55**, 881.
2. Comasseto, J.V.; Lang, E.S.; Ferreira, J.T.B.; Simonelli, F. e Correia, V.R.; *J.Org.Chem.*, (1987), **52**, 329.
3. Cecchini, M.A.G., e Giesbrecht, E.; *J.Org.Chem.*, (1956), **21**, 1217.
4. Iwatsu, F.; *J.Phys.Chem.*, (1988), **92**, 1678.
5. Dumas, J.P.; Tounsi, F. e Babin, L.; *J.Disp.Sci. & Tech.*, (1987), **8**, 29.
6. Bernstein, J. e Bar, I.; *J.Pharm.Sci.*, (1985), **74**, 255.
7. McCrone, W.C., em - *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Fox, D., Labes, M.M. e Weissberger, A., Interscience, New York (1965).
8. Em - Verma, A.R. e Krishna, P.; *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, Wiley, New York (1966).
9. Burger, A. e Ramberger, A.; *Mikrochim.Acta*, (1979), **2**, 259.
10. Burger, A. e Ramberger, A.; *Mikrochim.Acta*, (1979), **2**, 273.
11. Barth, T.F.W.; *Am.J.Sci.*, (1934), **27**, 263.
12. Rao, C.N.R. e Rao, K.J.; *Phase Transitions in Solids*, McGraw-Hill, New York, (1978).
13. Musaev, N.I. e Mnyukh, Y.V.; *Sov.Phys.Cryst.*, (1970), **15**, 468.
14. Mnyukh, Y.V.; *Mol.Liq.Cryst.*, (1979), **52**, 163.
15. Mnyukh, Y.V., *J.Cryst.Growth*, (1976), **32**, 371.
16. Bassi, D. e Sakane, K.K. - Aceito para publicação em *Spectrochimica Acta*.

Publicação financiada pela FAPESP