

Transitions dans une Serie de Clathrates de Thiourée et d'Urée avec Encages Cycliques

RENÉ CLEMENT, JOCELYNE JEGOUDEZ, ET CHARLES MAZIERES

Laboratoire de Physicochimie Minérale, Bâtiment 420 Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Received August 16, 1973

Crystallographic and thermal studies have been made on the adducts of thiourea with cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, and tetrahydropyran over the temperature range -170 to 25°C . All the samples exhibit several transitions, which have been classified. Results from previous work are recalled in order to discuss the possible nature of the transitions.

I. Introduction

De nombreux composés d'inclusion de l'urée hexagonale présentent des changements de phase à basse température; les études de ces transitions ont généralement porté sur les anomalies de chaleurs spécifiques (1-3), la relaxation diélectrique (4), la RMN des protons de l'encagé (5)... Récemment, les auteurs ont mis en évidence des transitions de phase dans les composés d'inclusion de l'urée trigonale et de la thiourée (6, 7). La présente étude étend les résultats à d'autres composés d'inclusion de la thiourée, dans lesquels la molécule encagée est toujours un cycle, et présente un essai de classification des différents types de transitions rencontrées.

II. Partie Experimentale

(a) Préparation et Contrôle des Produits

On a préparé des composés d'inclusion de la thiourée avec le cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, tetrahydropyranne (respectivement désignés par $T(C_6)$, $T(C_7)$, $T(C_8)$, $T(\text{THP})$), ainsi que des clathrates "ternaires": T , $(1-x)$ cyclohexane, x cyclopentane avec $0 < x < 0.5$.

Tous ces clathrates cristallisent sous forme d'aiguilles hexagonales et sont obtenus en ajoutant à une solution saturée thiourée-méthanol un excès de la substance à encager,

puis en chauffant et refroidissant successivement pour faire recristalliser. Ils présentent un rapport nombre de moles de thiourée/ nombre de moles d'encagés égal à 3 (détermination faite par analyse thermogravimétrique et par mesure des densités). Pour les ternaires, la proportion de chaque hydrocarbure a été déterminée par CPG. Le contrôle de leur structure à T ordinaire a été effectué par indexation des clichés de cristal tournant (maille hexagonale avec $c = 12.5 \text{ \AA}$, a voisin de 15.8 \AA sauf pour le $T(C_8)$ où $a = 16.22 \text{ \AA}$).

(b) Analyse Thermique Différentielle

Les ATD sont effectuées avec une micro sonde (Au-Co)/Cu sur des prises de quelques mg sous atmosphère d'hydrogène, en chauffant à partir de -170° à une vitesse moyenne de $10^{\circ}/\text{mn}$. Les thermogrammes de certains clathrates présentent dans ces conditions des pics endothermiques aigus (réversibles au refroidissement). Une estimation des variations d'enthalpie (précision $\pm 10\%$) est obtenue en comparant l'aire des pics à l'aire du pic de fusion d'une masse connue de mercure.

(c) Radiocristallographie

Des clichés de cristal tournant ont été effectués selon la technique précédemment décrite (6), avec un dispositif amélioré pour le refroidissement permettant d'obtenir

TABLEAU I
EFFETS THERMIQUES BRUSQUES

Composé	$T_{\text{pic}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{mole}$ d'encagé	$\Delta S/\text{mole}^a$ d'encagé
T(C ₆)	-147	300 cal	2.34 u.e.
T(C ₇)	pas de pic	—	—
T(C ₈)	-87	120	0.65
T(THP)	-103	1400	8.2
	-89	150	0.81
CIUT	-77	150	0.76
	-33	380	1.58

^a ΔS est calculé comme étant égal à $\Delta H/T$, les pics étant parfaitement réversibles.

une température stable à 2° près et de valeur moyenne connue à $\pm 3^\circ\text{C}$. Les cristaux sont placés dans un tube de Lindeman scellé, toute l'opération étant réalisée en chambre froide à 0°C, pour éviter une décomposition partielle des clathrates.

III. Resultats

(a) Thiourée Cyclohexane

Ce composé donne lieu à un pic ATD réversible à -147°C (Tableau I). L'analyse cristallographique révèle cependant un changement de symétrie au refroidissement dès -125°C . Un cliché de rayons X à cette température montre que les taches présentes à plus haute température subsistent sans déplacement, mais que d'autres d'intensité plus faible apparaissent. L'ensemble des réflexions peut alors être indexé dans une maille monoclinique dont les axes a , b , c sont définis Fig. 1, et les paramètres indiqués Tableau II; cette maille a un volume double de celui de la maille rhomboédrique décrivant le cristal à plus haute température. Le réseau cristallin subit donc à -125° un changement de période et de symétrie, mais ne subit pas de distortion, en ce sens que si l'on considère la maille monoclinique, primitive en dessous de -125° , multiple au dessus, elle ne montre aucun changement de paramètres. A plus basse température, la maille primitive reste mono-

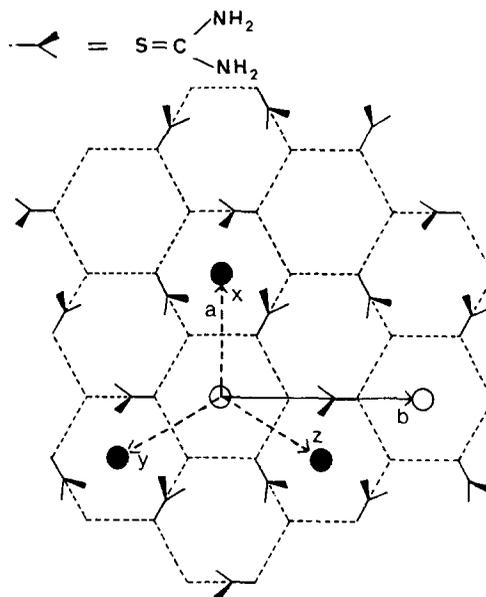


FIG. 1. Plan de cote zéro du réseau encageur de la thiourée et définition des mailles utilisées. L'axe des flèches représente la direction des liaisons S=C des molécules de thiourée, dont les plans moléculaires sont presque perpendiculaires au plan de figure.

L'axe ternaire c de la maille rhomboédrique est perpendiculaire au plan de figure, tel que $x + y + z = c$, x , y , z étant les axes de la maille (10).

Les cercles blancs représentent des points dans le plan de figure (cote zéro); les cercles noirs représentent des points à la cote $c/3$, en dessous du plan de figure.

La maille monoclinique est définie par les axes a , b , c tels que $b = -y + z$, $a = x$.

clinique, mais elle commence à se distordre; la distortion progresse de façon continue jusqu'à -147°C , où elle subit une brusque discontinuité, puis n'évolue plus (Tableau III).

TABLEAU II

PARAMÈTRES DE LA MAILLE MONOCLINIQUE À LA TEMPÉRATURE DE DÉBUT DE TRANSITION

Composé	$T^\circ\text{C}$	$a (\text{Å})$	$b (\text{Å})$	$c (\text{Å})$	$\beta (\text{deg.})$
T(C ₆)	-125	9.95	15.66	12.5	65.23
T(C ₇)	-35	10.07	15.87	12.5	65.56
T(C ₈)	-5	10.21	16.15	12.5	65.90
T(THP)	-95	9.96	15.70	12.5	65.27

TABLEAU III
PARAMÈTRES DE LA MAILLE MONOCLINIQUE À LA
TEMPÉRATURE DE DISTORTION MAXIMALE

Composé	T°C	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg.)
T(C ₆)	-147	10.14	14.95	12.5	65.74
T(C ₇)	-100	10.17	15.62	12.5	65.82
T(C ₈)	-60	10.35	15.47	12.5	66.26

(b) *Thiourée Cycloheptane*

Ce composé ne donne lieu à aucun effet thermique visible en ATD. Cependant, un changement de symétrie se produit à -35°C , qui conduit pour $T < -35^{\circ}\text{C}$ à une maille monoclinique analogue à celle définie dans le cas précédent, et dont les paramètres sont indiqués Tab. II. A plus basse température, le réseau reste monoclinique mais se distord progressivement jusqu'à une limite atteinte vers -100°C (Tab. III).

(c) *Thiourée Cyclooctane*

L'ATD donne un pic réversible à -87°C (Tableau I). Cependant, on observe au refroidissement à -5°C un changement de symétrie, conduisant à une maille monoclinique analogue à celle des cas précédents (Tableau II). Si la température descend encore, le réseau se distord progressivement jusqu'à une limite atteinte vers -60°C (Tableau III).

Sur un cliché en dessous de la température du pic ATD, les taches présentes à -60°C subsistent sans déplacement, mais d'autres apparaissent, dont certaines très près de l'origine. L'ensemble peut être indexé dans une maille monoclinique semblable à celle déjà décrite, mais avec un paramètre "b" doublé ($b = 30.80 \text{ \AA}$).

(d) *Thiourée THP*

L'ATD montre à -103°C un pic intense, réversible (Tab. I). Comme dans les cas précédents, on observe au refroidissement une transition rhomboédrique-monoclinique sans distortion à -95°C (Tab. II). En dessous de -95° , ces taches très fines apparaissent en dehors des strates; les clichés n'ont pu être indexés. En dessous de -103°C , toutes les taches s'élargissent considérablement et ne sont plus réparties en strates. La transforma-

tion provoque donc un changement d'orientation du réseau.

(e) *Urée Trioxane*

Rappelons seulement les résultats obtenus dans le cas du composé urée trioxane (7), dans lequel le réseau encageur (urée) a la même structure que le réseau encageur de la thiourée (10, 11). Le composé urée trioxane présente 3 pics ATD réversibles (Tab. I). En dessous du pic à -33°C , le composé, précédemment rhomboédrique, possède une maille monoclinique identique à celle décrite Fig. 1; cette maille reste inchangée jusqu'à -89°C , température à laquelle elle se distord brutalement; en particulier, nous avons établi depuis (7) que le cliché de rayons X ne se modifie pas lors du pic ATD à -77°C . Rappelons aussi que le composé urée trioxane montre 2 raies ν_1 de résonance quadripolaire pure de l'azote.

(f) *Composés Ternaires «T, (1 - x) Cyclohexane x Cyclopentane (0 < x < 0,5)»*

On a suivi d'une part l'évolution du pic ATD (noté à -147° pour T(C₆)) en fonction du taux de substitution x, d'autre part la température T_0 d'apparition de la phase monoclinique.

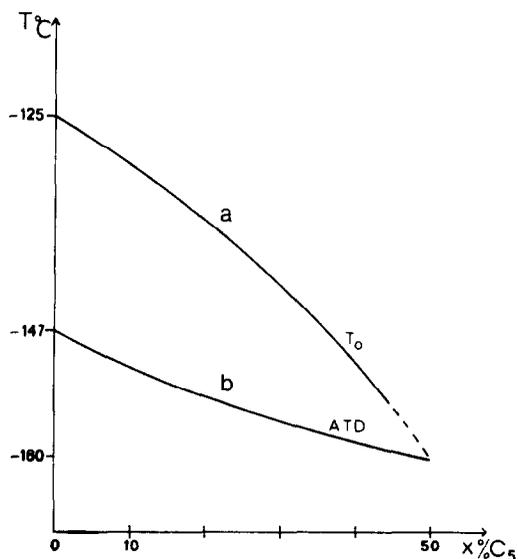


FIG. 2. Evolution (a) de la température T_0 (voir texte) et (b) de la température du pic ATD en fonction de x dans le clathrate mixte "T, (1 - x) cyclohexane, x cyclopentane."

Les 2 courbes se rejoignent pratiquement pour $x = 0.5$ (Fig. 2). Dans toute la zone $0 < x < 0.5$, le pic ATD reste aussi brutal et intense que pour le $T(C_6)$, bien que la distorsion liée à ce pic soit de plus en plus faible lorsque x croît.

IV. Discussion

L'ensemble du travail expérimental montre qu'il existe une grande variété de changements de phase dans les clathrates de thiourée et d'urée trigonale. Pourtant tous les composés étudiés ci-dessus ont le même type de réseau encageur et la même stoechiométrie.

Le cas du T (THP) se classe nettement à l'écart; la transition brusque à -103° n'est très probablement pas du type ordre-désordre; en effet, en égalant $R \ln N_2/N_1$ à ΔS , on trouve que le rapport N_2/N_1 des états accessibles dans les deux phases serait considérable, voisin de 61. De plus, le réseau encageur paraît cristallographiquement bouleversé dans la phase basse température. L'origine de la transformation pourrait être l'interaction dipolaire entre les molécules de THP; en effet, si nous "diluons" le THP à l'aide de cyclopentane dans le clathrate, la température du pic ATD décroît fortement lorsque la proportion de cyclopentane augmente (de -103° pour T (THP) pur à -160° environ lorsqu'il y a 50% de cyclopentane), mais corrélativement son enthalpie diminue et devient très faible. Cette transition peut être rapprochée de celle rencontrée à 66° K dans le clathrate hydroquinone-méthanol (12, 13) où la température de transition diminue avec le coefficient de remplissage.

Ce cas mis à part, nous pouvons sous l'angle cristallographique et thermodynamique regrouper les transitions observées en trois catégories:

(a) Transitions progressives lorsque la température s'abaisse, sans effet thermique apparent: $T(C_7)$, $T(C_8)$, $T(C_6)$ au début; il y a un changement de période et de symétrie du réseau, puis distorsion croissante.

(b) Transitions brutales accompagnées d'effet thermique. *1er type*: $T(C_6)$ à -147° C, urée-trioxane à -89° C; modification des paramètres de la maille monoclinique. *2e type*: $T(C_8)$ à -87° C, urée-trioxane à -33° C;

brusque changement dans les périodes du réseau.

Nature des transitions. L'apparition systématique d'une même transition rhomboédrique \rightarrow monoclinique dans des clathrates aussi variés est frappante. On peut se demander si elle est liée à:

— l'établissement d'une surstructure des encagés ou

— à une légère modification du réseau encageur ou

— à une superposition de ces deux phénomènes.

Ces 3 éventualités sont probablement rencontrées; comparons d'abord les 2 cas sur lesquels nous disposons du maximum d'informations: l'urée trioxane à -33° C (cas b 2) et le thiourée cyclohexane à -125° C (cas a) et à -147° C (cas b 1). En ce qui concerne l'urée trioxane à -33° C: si, lors de la transition le réseau encageur se déforme, il ne peut le faire que par de légers déplacements ou rotations des molécules d'urée, puisque toutes les distances réticulaires présentes dans la phase haute température sont conservées; une telle modification des liaisons hydrogène N-H...O devrait s'accompagner d'une discontinuité dans les fréquences des raies de résonance quadripolaire des azotes, ce qui n'est pas le cas (7). Il s'agit donc vraisemblablement de l'installation d'une surstructure des molécules encagées. Un indice favorable réside également dans l'apparition en dessous de -33° C de nombreuses taches de diffraction traduisant des distances réticulaires élevées. D'autre part, en égalant $R \ln N_2/N_1$ à la valeur de ΔS , on trouve un rapport du nombre des états accessibles dans les 2 phases très voisin de 2, ce qui laisse penser que l'établissement d'une surstructure en dessous de -33° C est due à un phénomène d'ordre-désordre.

En ce qui concerne $T(C_6)$ en dessous de -125° C, Parsonage et al. (8, 9) ont récemment suggéré que les interactions directes entre les molécules de cyclohexane sont trop faibles pour induire une transition à d'aussi hautes températures, ils proposent un mécanisme dans lequel les molécules de thiourée jouent un rôle d'intermédiaire entre les mouvements des molécules de cyclohexane, sans doute grâce à la possibilité de légère rotation autour

de l'axe C=S (10). Un tel mécanisme doit modifier les liaisons hydrogène de la cage et par suite le gradient de champ électrique vu par les noyaux d'azote. Nous avons précisément observé (6) une multiplication de raies spectrales RQN en dessous de -125°C . La déformation du réseau encageur est parmi les facteurs pouvant provoquer la modification du spectre de rayons X en dessous de -125°C ; lorsque la température s'abaisse le réseau commence à se distordre; cette amorce de distortion peut expliquer la petite anomalie de la courbe des chaleurs spécifiques du $\text{T}(\text{C}_6)$ signalée entre 130°K et 140°K (8).

Quant au brusque pic ATD à -147°C , nous savons qu'il est lié à une brutale distorsion du réseau encageur, mais cette distorsion ne peut pas expliquer la totalité de la variation d'enthalpie. Nous avons en effet observé que le pic ATD d'un clathrate (T , $0.5 \text{ C}_6\text{H}_{12}$, $0.5 \text{ C}_5\text{H}_{10}$) est aussi intense que celui d'un clathrate de cyclohexane pur, mais que, dans le premier cas, la distorsion du réseau est beaucoup plus faible; il y a donc aussi sans doute à -147° un changement d'organisation des molécules incluses. D'autre part, nos résultats renforcent l'idée que les interactions entre encagés sont notables, car les résultats obtenus dans le cas des clathrates mixtes ne sont pas compatibles avec une simple "dilution" du cyclohexane puisque dans ce cas l'enthalpie du pic ATD devrait diminuer beaucoup lorsque la fraction de cyclohexane diminue, ce qui n'est pas le cas.

Le fait que tous les clathrates de thiourée étudiés donnent lieu en dessous de T_0 au même type de cliché de rayons X n'est pas éclairci. Toutefois, dans la mesure où le rôle d'intermédiaire joué par les molécules de thiourée serait général pour corréliser les déplacements des molécules encagées, il est possible que ce soit le réseau encageur lui-même qui, une fois modifié, donne lieu à ce type de spectre, même si les changements subis par les encagés sont différents. Pour $\text{T}(\text{C}_8)$, la température d'apparition de la phase monoclinique coïncide effectivement avec le début de l'anomalie de chaleur spécifique que présente ce clathrate et attribuée à des changements de conformation des molécules de cyclooctane (8).

Enfin, en ce qui concerne la transition de $\text{T}(\text{C}_8)$ à -87°C , du type $b2$, elle ressemble à celle de l'urée trioxane à -33°C : des taches traduisant de grandes distances réticulaires apparaissent brusquement; puisque à -87°C les molécules de cyclooctane sont toutes dans leur conformation la plus stable, la transition pourrait consister en l'établissement d'une surstructure des molécules de cyclooctane.

En conclusion, alors que dans la thiourée pure on ne trouve que des transitions de faible importance (14), le tableau des transformations des clathrates est fort différent, tant par leur variété que par leur intensité. Il semble en effet que le réseau encageur puisse intervenir dans les changements de phase à des degrés très variables en fonction de la nature de l'encagé. Il peut rester spectateur, intervenir comme relais, se distordre plus ou moins, être même notablement bouleversé.

Bibliographie

1. R. C. PEMBERTON ET N. G. PARSONAGE, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2112 (1965).
2. R. C. PEMBERTON ET N. G. PARSONAGE, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 553 (1966).
3. N. G. PARSONAGE ET R. C. PEMBERTON, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 311 (1967).
4. P. DANSAS, P. SIXOU, ET M. JAFFRAIN, *Mol. Phys.* **21**, 225 (1971).
5. D. F. R. GILSON ET C. A. MCDOWELL, *Mol. Phys.* **4**, 126 (1961).
6. R. CLEMENT, M. GOURDJI, ET L. GUIBE, *Mol. Phys.* **21**, 247 (1971).
7. R. CLEMENT, C. MAZIERES, ET L. GUIBE, *J. Solid State Chem.* **5**(3), 43 (1972).
8. A. F. G. COPE, D. J. CANNON, ET N. G. PARSONAGE, *J. Chem. Thermodynamics* **4**, 829 (1972).
9. A. F. G. COPE, D. J. CANNON, ET N. G. PARSONAGE, *J. Chem. Thermodynamics* **4**, 843 (1972).
10. H. U. LENNE, *Acta Crystallogr.* **7**, 1 (1954).
11. H. U. LENNE, *Z. Kristallogr.* **118**, 454 (1963).
12. M. JAFFRAIN, J. L. SIEMONS, ET A. LEBRETON, *C.R. Acad. Sci. Sér. C* **268**(26), 2240 (1969).
13. T. MATSUO, *J. Phys. Soc. Jap.* **30**(3), 785 et 794 (1970).
14. E. F. WESTRUM ET J. P. MCCULLOUGH, dans "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", D. Fox, M. M. Labes, et A. Weissberger, Eds., Vol. 1, chap. 1, Interscience, New York (1963).