

Les Clathrates des Ethers Cycliques. Leur Stœchiométrie Déduite des Diagrammes de Phases Eau-Ethers Cycliques

LUCE CARBONNEL ET JEAN-CLAUDE ROSSO

*Laboratoire de Chimie Physique Minérale et Macromoléculaire de Luminy,
70 Route Léon Lachamp, 13288-Marseille-Cedex 2, France*

Received October 30, 1972

Phase-equilibria between water and cyclic-ethers [1-4 dioxan, 1-3 dioxan, furan, propylene oxide, dihydrofuran, tetrahydrofuran, dioxolan, trimethylene oxide, ethylene oxide (EO)] were studied by thermal analysis (increasing temperature method) and calorimetric study of invariants. Cyclic-ethers form "gas-hydrate" structures crystallizing in two distinct cubic forms characterized as structures I and II. Type I clathrates were observed in water-trimethylene oxide ($7.08X \cdot 46H_2O$), in water-dioxolan ($6.3X \cdot 46H_2O$), and in water-EO ($8X \cdot 46H_2O$) systems. Type II is met in all systems. With 1-3 dioxan and 1-4 dioxan, the formula is $X \cdot 34H_2O$, while in the other cases it is $X \cdot 17H_2O$. This study shows that the occupancy factor for the largest polyhedra is not always 1 but can be 0.5 and confirms Jeffrey's conclusions concerning the occupancy factor of dodecahedra cages. In the new clathrate of dioxolan this factor is 0.15 and, in trimethylene oxide, 0.54; in EO, it is 1. It seems constant for a given "guest."

Introduction

Les hydrates-clathrates sont des combinaisons cristallisées formées par des molécules d'eau dans lesquelles les atomes d'oxygène tétracoordinés édifient des structures tridimensionnelles très ouvertes ménageant de vastes lacunes. Ces interstices sont nécessairement occupés, au moins partiellement, par des molécules "locataires." La structure "hôte" ne s'érige donc que si la présence des "locataires" la consolide.

Les travaux des cristallographes |(1)(2)(3)| ont permis de classer les clathrates en quatre catégories qui font intervenir le dodécaèdre pentagonal (D) engendré par 20 molécules d'eau. Les hydrates que donnent certains ethers cycliques appartiennent aux deux premiers types.

Dans les clathrates de type I, la maille cubique de 12 Å environ ($Pm3n$) comporte deux cavités dodécaédriques de 5 Å de diamètre et six cavités tétrakaidécaédriques ellipsoïdales (T) dont les axes mesurent 6.4 et 5.3 Å, il en résulte des hydrates de formule $6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$.

En raison des dimensions assez voisines des cavités, le même locataire X peut occuper les deux types de lacunes, ce qui conduit à des combinai-

sons binaires de formules comprises entre $6X \cdot 46H_2O$ et $8X \cdot 46H_2O$; soit pour une molécule $X \cdot 7.66H_2O$ et $X \cdot 5.75H_2O$.

Dans les clathrates de type II, la maille cubique de 17 Å ($Fd3m$) comprend 16 cages dodécaédriques et 8 hexakaidécaédriques (H) sphériques de 6.6 Å de diamètre. Lorsque toutes les cavités sont occupées, on aboutit à des composés ternaires $8X \cdot 16Y \cdot 136H_2O$, lorsque seuls les sites H le sont, à des composés binaires $8X \cdot 136H_2O$ soit, pour une molécule, $X \cdot 2Y \cdot 17H_2O$ ou $X \cdot 17H_2O$. Dans ce cas les interstices ont des diamètres trop différents pour accueillir les mêmes individus. Quelques ethers cycliques dont les diamètres de Van der Waals sont compatibles avec l'occupation des lacunes H, T ou D, étaient cités comme générateurs de clathrates mais le domaine d'existence de la phase n'était jamais circonscrit et sa formule souvent fixée a priori.

Le Tableau I résume les données relevées dans les publications les plus récentes.

Nous avons pensé qu'il serait fructueux d'entreprendre l'étude systématique des binaires eau-ethers cycliques. L'investigation a été menée

TABLEAU I

"Locataire" X	Abréviation	Diam <i>d</i> (Å)	Formule de type II	<i>F</i> (°C)	Formule de type I	<i>F</i> (°C)	Ref.
Dioxanne 1-4	D 1-4	6.7	X·17 aq				(1)
Dioxanne 1-3	D 1-3	6.6					
Oxyde de propylène	PO	6.5	X·17 aq	-4.4			(5)
Furanne	F	6.1	X·17 aq				(28)
Dihydrofuranne	DHF	6.1	X·17 aq	-1.3			(6)
Tétrahydrofuranne	THF	5.9	X·17 aq	5			(7)
Dioxolanne	DO	5.6	X·17 aq	-5			(8)
Oxyde de triméthylène	TMO	5.5	X·17 aq	-13.1 ^a	X·7.66 aq	-20.8 ^a	(10)
Oxyde d'éthylène	EO	5.3			X·7.19 aq	11	(11)

^a Décomposition.

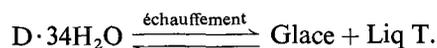
par analyse thermique toujours pratiquée à l'échauffement, la méthode différentielle étant couplée avec la directe, suivant les techniques mises au point par Rollet et Vuillard (12). L'exploitation calorimétrique des paliers d'invariance nous a permis dans tous les cas de fixer avec précision la formule de la combinaison, de délimiter son domaine d'existence et de préciser, soit son point de fusion, soit sa réaction de décomposition.

Les Systemes Eau-Ethers Cycliques

Nous examinerons les systèmes dans l'ordre suivant lequel le diamètre des éthers cycliques décroît. Pour chacun des diagrammes la composition pondérale est portée en abscisse et la température en ordonnée. La majorité de ces résultats ayant été publiés par ailleurs (13 à 19 et 27) nous indiquerons ici les seuls renseignements relatifs aux phases clathrates.

Le système eau-dioxanne 1-4 (Fig. 1) (13)

L'étude calorimétrique de la péritexie -12.3°C et de l'eutexie -14.5°C , matérialisée par les constructions triangulaires de Tammann indique que l'hydrate qui cristallise (composition 12.6%) comporte 34 molécules d'eau par molécule X et non pas 17 (abscisses 22.3%). Il se décompose péritectiquement à -12.3°C au cours de la réaction réversible.



Les résultats obtenus dans cette première investigation nous ont incités à examiner le comportement de l'isomère disymétrique en solution aqueuse.

Le système eau-dioxanne 1-3 (Fig. 2) (14)

L'examen de la péritexie à -3.5°C et de l'eutexie à -45.2°C conduit à conclure qu'ici encore le clathrate comporte 34 molécules d'eau par molécules d'éther et qu'il se décompose réversiblement à -3.5°C .

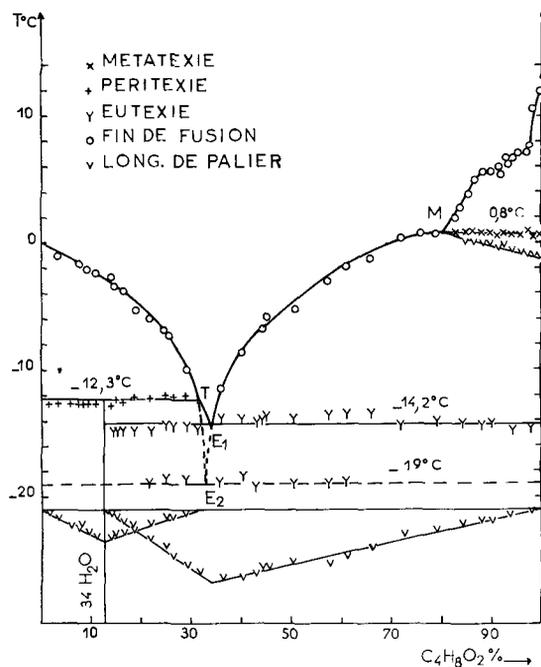
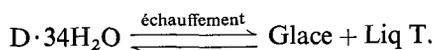


FIG. 1. Système eau-dioxanne 1-4.

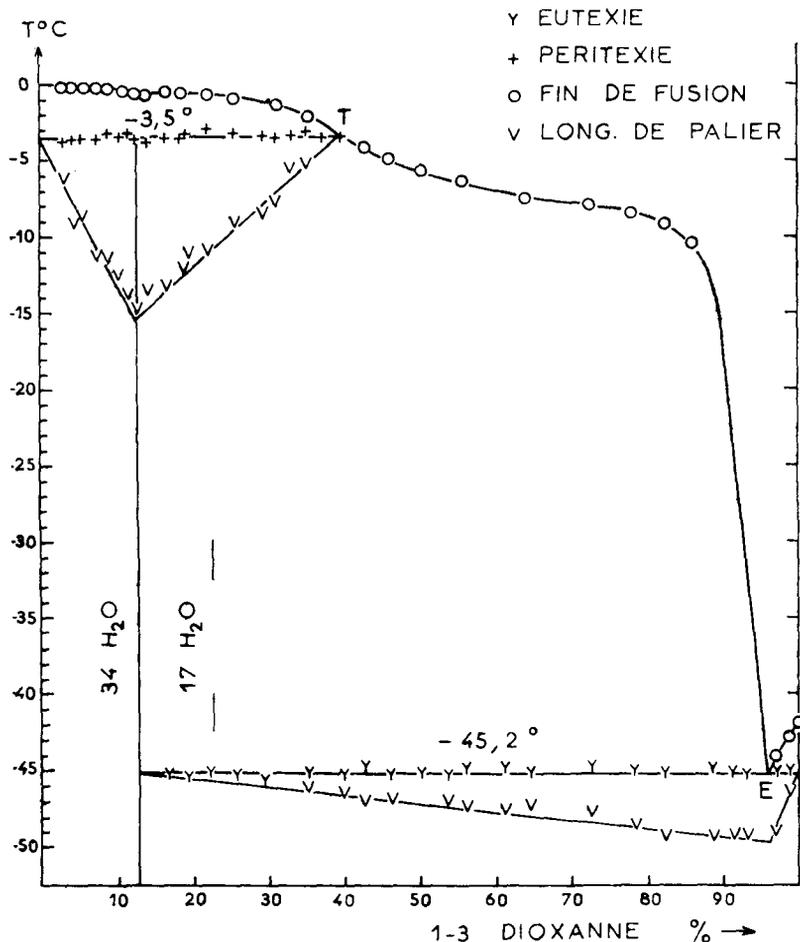


FIG. 2. Système eau-dioxanne 1-3.

Il faut donc admettre que ces molécules hexatomiques hétérocycliques dont le diamètre peut être estimé à 6.7 et 6.6 Å n'occupent qu'une alvéole hexakaidécaédrique sur 2 et donnent néanmoins naissance à une structure stable.

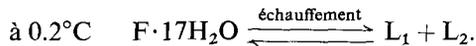
Le système eau-oxyde de propylène (Fig. 3) (15)

Le clathrate participe à trois invariants: une eutexie glace à -4.2°C , une monotexie à -7°C , une eutexie à -111°C . La formule qui découle des constructions graphiques est exactement $\text{PO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Cet heptadécahydrate fond à -3.8°C .

Le système eau-furanne (Fig. 4)

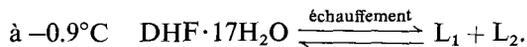
Cet éther très peu soluble dans l'eau forme un clathrate de type II: $\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ dont la composition est révélée par la comparaison de trois invariants: deux eutexies E_1 (-0.3°C), E_2 (-85°C) et une syntexie qui traduit la décomposition du

clathrate à 0.2°C en deux liquides très peu concentrés en l'un ou l'autre des constituants: L_1 (1.5%), L_2 (99.5%).



Le Système Eau-Dihydrofuranne (Fig. 5) (16)

Dans ce cas encore le clathrate qui se manifeste participe à trois invariants. Son domaine est encadré par deux eutexies, il se décompose au cours d'une syntexie à -0.9°C en donnant naissance à deux liquides non miscibles. Les diagrammes des effets thermiques s'accordent pour lui attribuer la formule $\text{DHF} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.



Le Système Eau-Tétrahydrofuranne (Fig. 6) (17)

Ce diagramme ressemble au précédent; la formule du clathrate est déduite de l'interpréta-

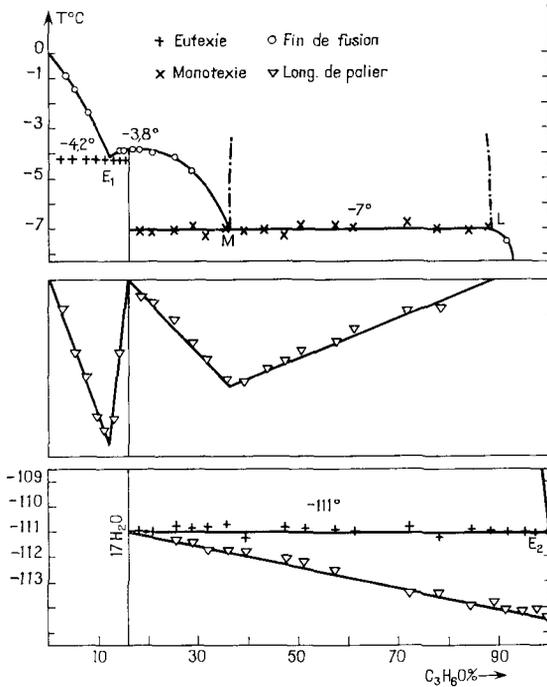


FIG. 3. Système eau-oxyde de propylène.

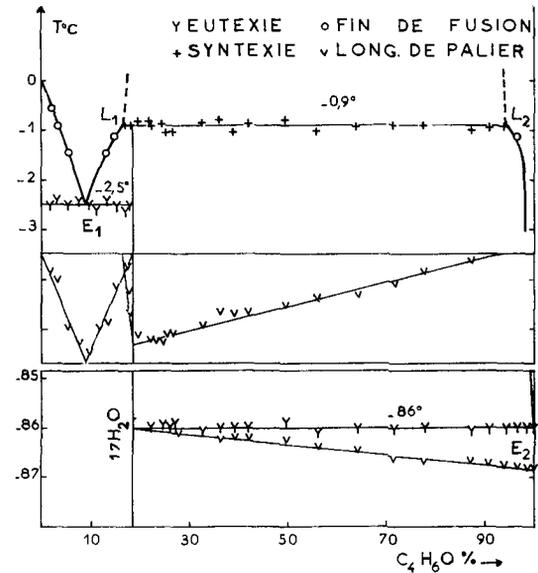
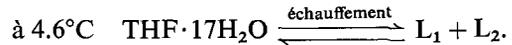


FIG. 5. Système eau-dihydrofuranne.

tion de trois phénomènes invariants: deux eutexies et une syntexie qui traduit la décomposition de l'hydrate en deux liquides non miscibles.



La zone de démixtion peu étendue en température présente un point critique supérieur à 12.5°C.

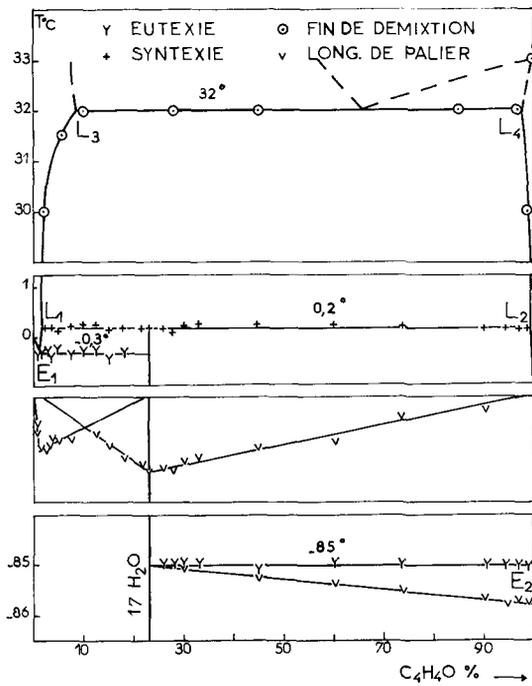


FIG. 4. Système eau-furanne.

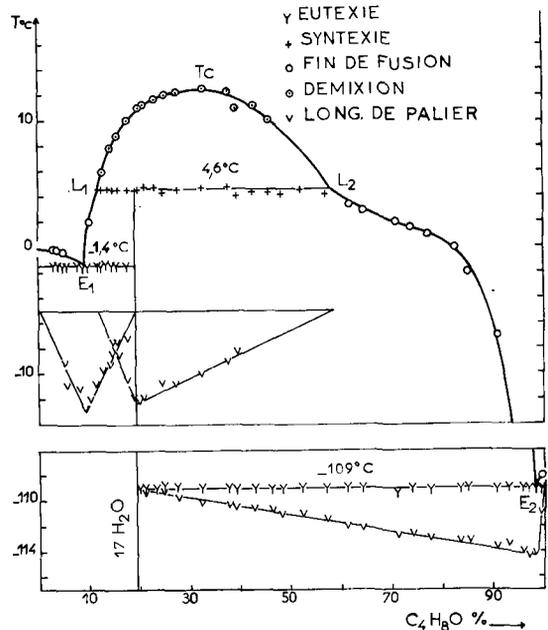


FIG. 6. Système eau-tétrahydrofuranne.

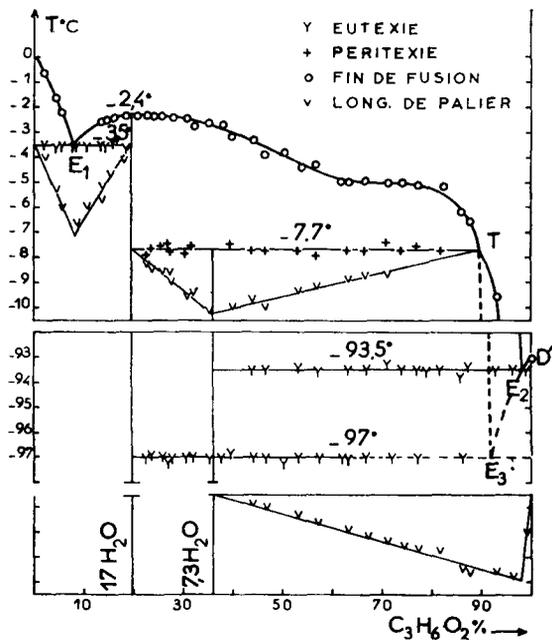
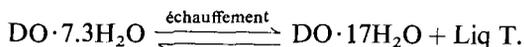


FIG. 7. Système eau-dioxolanne.

Le Système Eau-Dioxolanne (Fig. 7) (18)

Ce diagramme met en évidence deux clathrates ; le premier déjà mentionné appartient au type II et fond à -2.4°C ; sa formule $\text{DO}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ est confirmée par l'exploitation calorimétrique de l'eutexie glace et d'une péritexie. Le second, non encore signalé, répond à la formule $\text{DO}\cdot 7.3\text{H}_2\text{O}$. Cette stoechiométrie déduite des graphiques de Tamman construits sur l'eutexie -93.5 et sur la péritexie -7.7 semble à peu près constante. Il s'agit d'un clathrate de type I: $6.3 \text{ DO}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ pour lequel l'occupation des lacunes dodécaédriques peut être évaluée à 15%. Il se décompose à -7.7°C en libérant l'heptadécahydrate



Le Système Eau-Oxyde de Triméthylène (Fig. 8) (19)

Les deux hydrates avaient été identifiés par des mesures de relaxation diélectrique. Notre étude précise leur domaine et modifie sensiblement la formule du clathrate de type I: c'est la phase qu'abandonnent les solutions saturées entre l'eutexie stable à -101°C et la péritexie à -20.8°C , les calorimétries de ces invariants s'accordent pour lui attribuer la formule $\text{TMO}\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ soit $7.08 \text{ TMO}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$. L'occupation des sites dodécaédriques s'élève dans ce cas à 54%. Cet hydrate

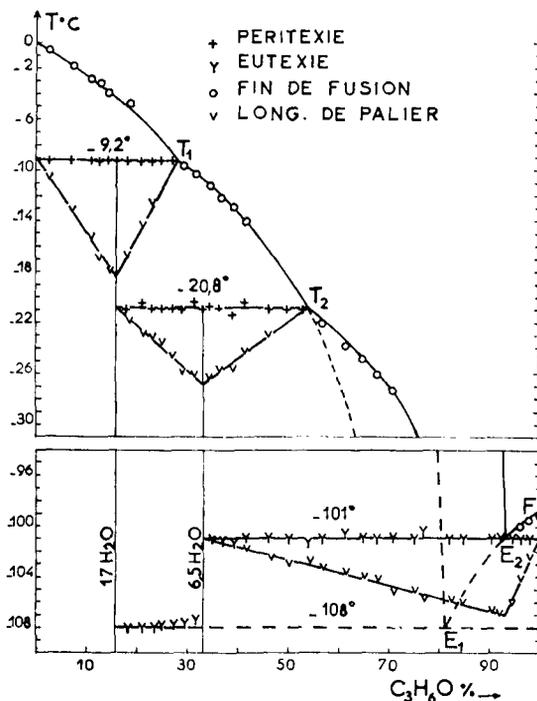


FIG. 8. Système eau-oxyde de triméthylène.

se décompose à -20.8°C en libérant la phase la plus riche en eau:

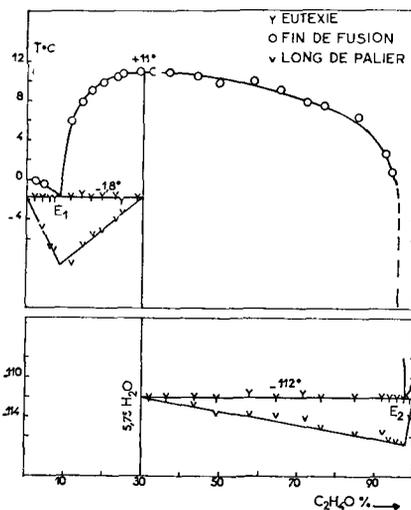
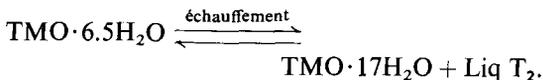


FIG. 9. Système eau-oxyde d'éthylène.

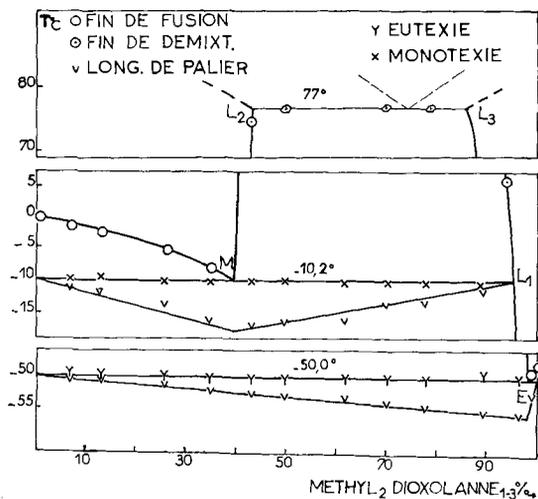
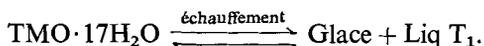


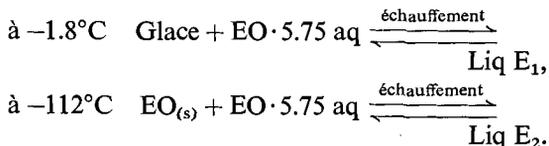
FIG. 10. Système eau-méthyl 2 dioxolanne 1-3.

Cette dernière se transforme en glace au cours d'une péritexie à -9.2°C .



Le Système Eau-Oxyde D'éthylène (Fig. 9) (27)

L'hydrate avait reçu des formules allant de $\text{X} \cdot 7.66\text{H}_2\text{O}$ à $\text{X} \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$, notre investigation lui assigne, sans ambiguïté, la composition limite $8\text{X} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ soit $\text{X} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$. L'hydrate fond à 11°C et participe à deux eutexies E_1 et E_2 , au cours desquelles il coexiste respectivement avec la glace et l'éther.



L'occupation des lacunes D est dans ce cas de 100%. Ayant atteint le remplissage maximum de la cage de glace avec l'oxyde d'éthylène, nous avons essayé de voir si des molécules un peu plus encombrantes que les dioxannes pouvaient conduire à un degré d'occupation des vastes lacunes H égal ou inférieur à 0.5. A cet effet nous avons mis en oeuvre successivement des solutions aqueuses de méthyldioxolanne, dioxepanne, tétrahydropyranne et méthyl-dioxanne. Nous avons toujours constaté l'absence de phase intermédiaire.

Le Système Eau-Méthyl 2 Dioxolanne 1-3 (MD) (Fig. 10)

Il est donné à titre d'exemple. L'éther est partiellement soluble dans l'eau. La zone de démixtion comprise entre une monotexie et un hétéroazéotrope a été circonscrite. L'étude des invariants prouve l'absence de phase intermédiaire.

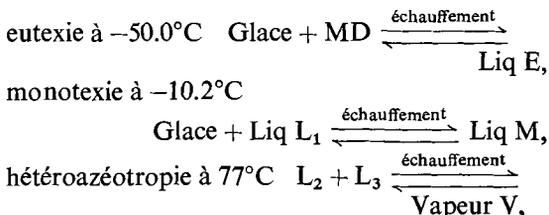


TABLEAU II

X	Formule type II	$F(^{\circ}\text{C})$ ou réaction de décomposition à l'échauffement	Formule type I	$F(^{\circ}\text{C})$ ou réaction de décomposition à l'échauffement
D 1-4	$\text{X} \cdot 34 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{-12.3} \\ \xleftarrow{-3.5} \end{matrix}$	Glace + Liq T	
D 1-3	$\text{X} \cdot 34 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{-3.5} \\ \xleftarrow{-3.8} \end{matrix}$	Glace + Liq T	
PO	$\text{X} \cdot 17 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{0.2} \\ \xleftarrow{-0.9} \end{matrix}$	$F^{\circ}: -3.8$	
F	$\text{X} \cdot 17 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{0.2} \\ \xleftarrow{-0.9} \end{matrix}$	$\text{L}_1 + \text{L}_2$	
DHF	$\text{X} \cdot 17 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{0.2} \\ \xleftarrow{-0.9} \end{matrix}$	$\text{L}_1 + \text{L}_2$	
THF	$\text{X} \cdot 17 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{4.6} \\ \xleftarrow{-0.9} \end{matrix}$	$\text{L}_1 + \text{L}_2$	
DO	$\text{X} \cdot 17 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{4.6} \\ \xleftarrow{-0.9} \end{matrix}$	$F^{\circ}: -2.4$	
TMO	$\text{X} \cdot 17 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{-9.2} \\ \xleftarrow{-20.8} \end{matrix}$	$\text{Glace} + \text{Liq T}_1$	
EO			$\text{X} \cdot 7.3 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{-7.7} \\ \xleftarrow{-20.8} \end{matrix}$
			$\text{X} \cdot 6.5 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{-7.7} \\ \xleftarrow{-20.8} \end{matrix}$
			$\text{X} \cdot 5.75 \text{ aq}$	$\begin{matrix} \xrightarrow{-7.7} \\ \xleftarrow{-20.8} \end{matrix}$
				$\text{Cl II} + \text{Liq T}$
				$\text{Cl II} + \text{Liq T}_2$
				$F^{\circ}: 11$

Les résultats apportés par notre étude sont rassemblés dans le Tableau II.

Conclusion

La comparaison des Tableaux I et II conduit aux remarques suivantes:

1. dans le cas des deux dioxannes la formule nouvelle $X \cdot 34 \text{ aq}$ implique la vacuité de la moitié des cavités H, soit un degré d'occupation 0,5.
2. Contrairement aux conclusions antérieures, on peut noter que beaucoup de ces hydrates se décomposent avant de fondre au cours d'une péritexie (Lignes 1, 2, et 8) ou d'une syntexie (Lignes 4, 5 et 6).
3. En ce qui concerne les clathrates de type I, le composé $\text{DO} \cdot 7.3 \text{ aq}$ n'avait jamais été signalé et les deux autres ($\text{TMO} \cdot 7.08 \text{ aq}$ et $\text{EO} \cdot 8 \text{ aq}$) voient leurs formules modifiées.

Jeffrey et MacMullan concluait sa mise au point sur les clathrates (1) en énonçant deux règles concernant le degré d'occupation des lacunes dans les types I et II.

1. le degré d'occupation des vastes lacunes (H ou T) est sensiblement égal à 1.
2. le degré d'occupation des lacunes dodécédriques D est compris entre 0 et 1.

Notre travail modifie la première proposition puisque dans le cas des deux dioxannes nous avons mis en évidence un degré d'occupation des sites H égal à 0,5. En revanche il confirme la seconde en apportant des résultats nouveaux rassemblés au Tableau III.

Une étude récente (29-30) consacrée aux siliciures et aux germaniures des métaux alcalins a révélé des phases isotypes des clathrates I et II dans lesquelles la structure d'hôte est formée d'atomes de silicium ou de germanium tétra-coordinés.

Ces constructions présentent la particularité

d'être plus stables que les cages de glace correspondantes, puisque le degré d'occupation des lacunes peut devenir très faible sans entraîner l'effondrement de la structure d'accueil (31).

Nous avons déjà signalé que nos diagrammes de phases ont toujours été établis par analyse thermique à l'échauffement. Il faut insister sur le fait que la montée en température est précédée, pour tous les mélanges, d'un long recuit à une température qui permet à l'équilibre de s'établir. Ce traitement a sans doute pour effet de conduire au remplissage limite des lacunes. Ceci pourrait expliquer en partie les formules déficitaires proposées jusqu'ici pour les clathrates de type I et montrer que dans ce genre d'étude, l'analyse thermique à l'échauffement est la méthode la mieux adaptée lorsqu'on veut atteindre la phase la plus stable. L'exploitation calorimétrique des paliers d'invariance démontre qu'elle cristallise dans ces conditions sans écart de composition (graphiques de Tammann, Fig. de 1 à 9).

Dans les clathrates de type II, nous n'avons rencontré que deux formules possibles $8X \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ et $4X \cdot 136\text{H}_2\text{O}$. Nous avons retrouvé cette seconde formule en étudiant le système eau-isoxazole (26). Il n'est pas exclu que cette stoechiométrie entraîne l'apparition d'une sur-structure.

References

1. G. A. JEFFREY ET R. K. MACMULLAN, *Progr. Inorg. Chem.* **8**, 43 (1967).
2. D. E. PALIN ET H. M. POWEL, *J. Chem. Soc., London* 208 (1947); et 271 (1948).
3. M. VON STACKELBERG, *Naturwissenschaften* **36**, 327, 359 (1949); M. VON STACKELBERG ET H. R. MULLER, *J. Chem. Phys.* **13**, 1319 (1951).
4. R. DE FORCRAND, *C. R. Acad. Sci.* **94**, 967 (1882); **95**, 129 (1882); **106**, 939 (1888).
5. S. BROWSTEIN ET D. W. DAVIDSON, *J. Chem. Phys.* **46**, 1454 (1967).
6. D. W. DAVIDSON, *Chem. Soc. London. Spec. Pub. No.* **20** 33 43.
7. T. C. MAK ET R. K. MACMULLAN, *J. Chem. Phys.* **42**, 2732 (1965).
8. R. E. HAWKINS ET D. W. DAVIDSON, *J. Phys. Chem.* **70**, 1889 (1966).
9. D. F. SARGENT ET L. D. CALVERT, *J. Phys. Chem.* **70**, 2689 (1966).
10. G. A. JEFFREY, *Accounts Chem. Res.* 2344 (1969).
11. R. K. MACMULLAN ET G. A. JEFFREY, *J. Chem. Phys.* **42**, 2725 (1965).
12. A. P. ROLLET ET G. VUILLARD, *C.R. Acad. Sci.* **240**, 383 (1956).

TABLEAU III

X	d (Å)	Formules du Cl I	d° d'occupation des lacunes		
			T	D	
DO	5.6	$X \cdot 7.3 \text{ aq}$	$6.3X \cdot 46 \text{ aq}$	1	0.15
TMO	5.5	$X \cdot 6.5 \text{ aq}$	$7.08X \cdot 46 \text{ aq}$	1	0.54
EO	5.3	$X \cdot 5.75 \text{ aq}$	$8X \cdot 46 \text{ aq}$	1	1

13. J. C. ROSSO ET L. CARBONNEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **272**, 136 (1971).
14. J. C. ROSSO ET L. CARBONNEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **272**, 713 (1971).
15. J. C. ROSSO ET L. CARBONNEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **274**, 1868 (1972).
16. J. C. ROSSO ET L. CARBONNEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **274**, 555 (1971).
17. J. C. ROSSO ET L. CARBONNEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **273**, 15 (1971).
18. J. C. ROSSO ET L. CARBONNEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **273**, 1397 (1971).
19. J. C. ROSSO ET L. CARBONNEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **274**, 1108 (1972).
20. L. CARBONNEL ET J. C. ROSSO, "Séminaire de Chimie de l'état solide" (15 Mars 1972) (communication).
21. O. MAASS ET E. H. BOOMER, *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 1709 (1922).
22. M. VON STACKELBERG ET B. MEUTHEN, *Z. Electrochem.* **62**, 130 (1958).
23. D. GLEW, *Nature (London)* **201**, 922 (1964).
24. D. W. DAVIDSON, M. M. DAVIES, ET K. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.* **40**, 3449 (1964).
25. D. GLEW ET N. RATH, *J. Chem. Phys.* **44**, 1710 (1966).
26. J. KALOUSTIAN, J. C. ROSSO, ET L. CARBONNEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **275**, 249 (1972).
27. L. CARBONNEL ET J. C. ROSSO, *Rev. Chim. Miné.*, **9**, 771 (1972).
28. VON STACKELBERG ET B. METHUEN, *Z. Electrochem.* **62**, 130 (1958).
29. C. CROS, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **2**, 570 (1970).
30. C. CROS, thèse de doctorat d'état, Bordeaux, 1970.
31. C. CROS ET J. C. BENEJAT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1739 (1972).